

Evaluación de la microestructura y la resistencia a la corrosión de recubrimientos de TiO₂
elaborados mediante proyección térmica por combustión

Autor:

Kevin Ferney Hernández Vásquez

Trabajo de Grado (modalidad: proyecto de investigación) para Optar el título de Ingeniero
Metalúrgico

Director:

Dr. Andrés Giovanni González Hernández

Doctor en Ingeniería

Codirector:

Dr. Mauricio Rincón Ortiz

Doctor en Ciencia y Tecnología de Materiales

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica Y Ciencia De Materiales

Bucaramanga

2020

Dedicatoria

Dedicado a:

A Dios quien me dio la vida y me envió a una espectacular familia. A él quien ha estado en cada momento cuidándome de todo mal y peligro y me ha dado las fuerzas para levantarme cuando me he caído. A él quien me ha bendecido siempre.

A mis padres Pedro Hernández y Rubiela Vásquez, a mi hermano Juan David Hernández y a mi abuela Teresa Contreras quienes son el motor de mi vida y a quienes les debo todo lo que soy, sin ellos nada de esto hubiese sido posible

A todos esos amigos y compañeros de carrera que acompañaron cada momento vivido durante esta etapa de la vida haciendo que cada momento fuese especial.

A todos los docentes y técnicos que me brindaron durante este recorrido por la universidad un poco de sus conocimientos y experiencias preparándome así para la vida laboral.

A la Universidad Industrial de Santander y a la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme acogido en sus instalaciones, formarme, prepararme para encarar el futuro y sobre todo hacer de mis sueños una realidad.

Kevin Ferney Hernández Vásquez

Agradecimientos

A mi director Dr. Andrés González y mi codirector de proyecto Dr. Mauricio Rincón inicialmente por depositar en mí su confianza para llevar a cabo uno de los primeros proyectos con el equipo de proyección térmica adquirido. De igual forma, por su paciencia, espera y apoyo brindado en todo momento.

Al Dr. Carlos Alberto Ríos Reyes director del Laboratorio de Microscopía y al Dr. Antonio Henao director del Laboratorio de Rayos X, ambos del Parque Tecnológico Guatiguará de la Universidad industrial de Santander, por su colaboración y disposición con la toma de imágenes por MEB y ensayos de DRX los cuales fueron de vital importancia para esta investigación. Igualmente, a la Universidad Industrial de Santander y en especial a la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales y todo su personal por haberme brindado las herramientas para tener una formación integral a lo largo de mi carrera.

A los ingenieros Jairo Gómez y Rodrigo Plata de la compañía Acesco Colombia por todo su apoyo, confianza y colaboración que me brindaron para poder culminar mi proyecto de grado. A la compañía misma por el préstamo de los equipos utilizados para la realización de algunos de los ensayos y pruebas de esta investigación.

A mis padres Pedro Hernández y Rubiela Vásquez, por ser ese motor y la fuerza para no desfallecer cuando quise darme por vencido, por siempre haber creído en mí y estar pendiente en la distancia por el avance y desarrollo de mi tesis. Finalmente agradezco también a todas y cada una de esas personas que estuvieron pendientes y fueron un apoyo directa o indirectamente en la realización de mi tesis de grado: pareja, compañeros, analistas, técnicos, amigos, familiares, etc., su ayuda y/o apoyo fue mi valioso y contribuyó al éxito de este proyecto.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	14
1. Objetivos	16
1.1 Objetivo general	16
1.2 Objetivos específicos	16
2. Antecedentes	17
3. Metodología experimental.....	18
3.1 Preparación y caracterización del sustrato.....	19
3.2 Caracterización de los polvos cerámicos.....	19
3.3 Elaboración de los recubrimientos	20
3.4 Caracterización física de los recubrimientos	22
3.5 Caracterización electroquímica de los recubrimientos.....	22
3.6 Ensayo en cámara de niebla salina	24
4. Resultados y discusión	25
4.1 Caracterización de las materias prima.....	25
4.2 Caracterización física de los recubrimientos	27
4.3 Caracterización electroquímica	30
4.3.1 Estudio de los recubrimientos mediante eis.	30
4.3.2 Estudios potenciodinámicos de los recubrimientos de tio ₂	34
4.4 Resistencia a la corrosión en cámara salina.....	36
5. Conclusiones	38

Referencias bibliográficas 40

Apéndices 43

Lista de Tablas

Tabla 1. <i>Condiciones y parámetros para la proyección térmica por combustión</i>	21
Tabla 2. <i>Condiciones y parámetros para las pruebas electroquímicas</i>	23
Tabla 3. <i>Composición química y dureza del acero AISI 1020 usado como sustrato en comparación con especificación técnica</i>	25
Tabla 4. <i>Características físicas y mecánicas de los recubrimientos obtenidos</i>	29
Tabla 5. <i>Datos de R_p obtenidos a partir del ajuste de las curvas de Nyquist de los recubrimientos al circuito equivalente en diferentes tiempos de exposición</i>	33
Tabla 6. <i>Datos obtenidos a partir de la Extrapolación de Tafel de los recubrimientos con 28 días de exposición en solución NaCl al 3,5% p/p</i>	35
Tabla 7. <i>Valores obtenidos de las curvas de Nyquist y Resistencia a la polarización de los recubrimientos con 28 días de exposición</i>	36
Tabla 8. <i>Resultados ensayo niebla salina aplicado a los recubrimientos</i>	36

Lista de Figuras

<i>Figura 1.</i> Metodología experimental del proyecto	18
<i>Figura 2.</i> a) Espectrómetro de Emisión Óptica ARL 3460. b) Probeta preparada superficialmente	19
<i>Figura 3.</i> Configuración del sistema para la proyección	20
<i>Figura 4.</i> Aplicación de los recubrimientos cerámicos con el equipo de proyección de forma automatizada	21
<i>Figura 5.</i> Montaje para pruebas electroquímicas: a) Celda de Faraday y Potenciostato. b) Celda	23
<i>Figura 6.</i> Ensayo de cámara salina: a) Muestras con 0 horas de exposición. b) Cámara Salina Angelantoni DCTC 1200	24
<i>Figura 7.</i> Curva de distribución de tamaño de partícula de los polvos de TiO ₂ MetaCeram® 25040	25
<i>Figura 8.</i> Microscopias MEB polvos. a) Mapa composición mediante electrones retrodispersados	26
<i>Figura 9.</i> Difractograma de rayos X del polvo cerámico de TiO ₂	26
<i>Figura 10.</i> Morfología de la superficie de los recubrimientos elaborados tomadas a 1000x: a) Morfología T2O. b) Morfología T3SO	27
<i>Figura 11.</i> Morfología de la sección transversal de los recubrimientos elaborados tomadas a 1000x: a) Morfología T2O. b) Morfología T3SO	28
<i>Figura 12.</i> Comparativo durezas Vickers acero base, recubrimientos elaborados y dureza según ficha técnica del polvo	30

<i>Figura 13.</i> Circuito equivalente modelado para el análisis de las impedancias de recubrimientos elaborados mediante proyección térmica	31
<i>Figura 14.</i> Diagramas de Bode para los recubrimientos expuestos 1, 7, 14 y 28 días en solución 3,5% p/p: a-b) Recubrimiento T2O. c-d) Recubrimiento T3SO	32
<i>Figura 15.</i> Diagramas de Nyquist para los recubrimientos expuestos 1, 7, 14 y 28 días en solución 3,5% p/p: a) T2O. b) T3SO	33
<i>Figura 16.</i> Curvas de Extrapolación de Tafel para los recubrimientos de TiO ₂ con 28 días de exposición en solución NaCl al 3,5% p/p	34
<i>Figura 17.</i> Elaboración de un recubrimiento mediante proyección térmica. Adaptado de Davis, J. (2004). Handbook of thermal spray technology	43
<i>Figura 18.</i> Estructura de un recubrimiento por proyección térmica RPT. Adaptado de Tristanchó, J. (2015). Corrosión a alta temperatura de los recubrimientos metálicos NiCr y NiCrBSiFe depositados mediante proyección térmica	45
<i>Figura 19.</i> Resultados obtenidos en las mediciones de composición química aplicadas al acero base emitido por el equipo	46
<i>Figura 20.</i> Curvas de resistencia a la polarización de los recubrimientos expuestos 1, 7, 14 y 28 días en solución 3,5% p/p: a) T2O. b) T3SO	47

Lista de Apéndices

Apéndice A. Fundamentación teórica de la proyección térmica	43
Apéndice B. Reporte del ensayo de composición química para el acero base mediante espectrometría de emisión óptica	46
Apéndice C. Curvas de resistencia a la polarización de los recubrimientos	47

Resumen

TÍTULO: EVALUACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA Y LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE TiO₂ ELABORADOS MEDIANTE PROYECCIÓN TÉRMICA POR COMBUSTIÓN*

AUTORES: HERNÁNDEZ VÁSQUEZ, Kevin Ferney**

PALABRAS CLAVES: Microestructura, Proyección térmica por combustión, Recubrimientos cerámicos, Resistencia a la corrosión, TiO₂.

DESCRIPCIÓN:

La corrosión de los materiales ha sido uno de los principales problemas con el cual el hombre ha tenido que lidiar desde la antigüedad. En la actualidad, los recubrimientos cerámicos están revolucionando la industria debido a que no solo mitigan los problemas de corrosión, sino que además mejoran los desempeños de los materiales recubiertos. En esta investigación recubrimientos cerámicos de TiO₂ (Ref. Castolin MetaCeram® 25040) fueron elaborados mediante la técnica de proyección térmica por combustión oxiacetilénica con alimentación por polvo donde se usaron dos condiciones de llama, una oxidante y otra súper oxidante, para evaluar su efecto sobre la microestructura y resistencia a la corrosión de los recubrimientos obtenidos. La microestructura y morfología de los recubrimientos obtenidos se evaluó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), su microdureza se determinó mediante microindentación Vickers y su resistencia a la corrosión se evaluó mediante las técnicas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), Extrapolación de Tafel y Resistencia a la Polarización. Así mismo, para evaluar la resistencia a la corrosión, los recubrimientos fueron sometidos a ensayo de niebla salina. Los resultados obtenidos permitieron observar un mayor grado de homogeneidad y compactación de las partículas fundidas en el recubrimiento obtenido con la llama súper oxidante, el cual a su vez presentó un espesor de recubrimiento cuatro veces mayor en comparación con el recubrimiento obtenido con la llama oxidante. Los resultados de los ensayos de corrosión electroquímicos y en cámara salina, también evidenciaron un mayor desempeño del recubrimiento elaborado con la llama súper oxidante donde se observó que este mantuvo sus propiedades protectoras luego de estar un mes expuesto a ambientes salinos.

* Proyecto de Grado. Modalidad: Proyecto de Investigación.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

Director: Dr. Andrés Giovanni González Hernández. Codirector: Dr. Mauricio Rincón Ortiz.

Abstract

TITLE: EVALUATION OF MICROSTRUCTURE AND CORROSION RESISTANCE OF TiO₂ COATINGS ELABORATED BY COMBUSTION THERMAL SPRAY*

AUTHORS: HERNÁNDEZ VÁSQUEZ, Kevin Ferney**

KEYWORDS: Microstructure, Combustion thermal spray, Ceramic coatings, Resistance to corrosion, TiO₂.

DESCRIPTION:

Corrosion of materials has been one of the main problems that man has had to deal with since ancient times. Currently, ceramic coatings are revolutionizing the industry because they not only mitigate corrosion problems, also improve the performance of coated materials. In this investigation, ceramic coatings of TiO₂ (Ref. Castolin MetaCeram® 25040) were elaborated by thermal spray by oxyacetylene combustion with powder feed where two flame conditions, one oxidant and another super oxidant, were used to evaluate its effect on the microstructure and corrosion resistance of the coatings obtained. The microstructure and morphology of the coatings obtained were evaluated by Scanning Electron Microscopy (MEB), its microhardness was determined by Vickers microindentation and their corrosion resistance was evaluated by the techniques of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Tafel Extrapolation and Polarization Resistance. Also, to evaluate the corrosion resistance, the coatings were subjected to salt spray test. The obtained results allowed observing a greater degree of homogeneity and compactness of the molten particles in the coating obtained with the super oxidant flame, which in turn had a coating thickness four times higher in comparison with the coating obtained with the oxidant flame. The results of electrochemical corrosion tests and salt spray (fog) apparatus, also showed higher performance of the coating elaborated with the super oxidant flame where it was observed that this retained their protective properties after being exposed to saline environments for a month.

* Degree Project. Modality: Research Project.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

Adviser: Dr. Andrés Giovanni González. Coadviser: Dr. Hernández Mauricio Rincón Ortiz.

Introducción

La corrosión se define como el deterioro de un material a causa de su interacción química o electroquímica con el medio. Dicho deterioro en los materiales, generalmente metálicos, ha sido uno de los principales problemas con que el hombre ha tenido que lidiar desde tiempos de la edad del bronce. En la actualidad investigaciones han demostrado que los problemas de corrosión son un gran dolor de cabeza para las economías de los países puesto sus elevados costos han alcanzado valores de hasta el 5% del producto interno bruto (PIB) en países desarrollados (Cuervo, Lastra, Herrera y Arroyave, 2016). Debido a dicha problemática, se hace necesaria efectuar investigaciones que se enfoquen en mitigar y controlar la corrosión con el objetivo de reducir al máximo los costos que los problemas de ésta implican.

Gran parte de dichas investigaciones se han centrado en la aplicación de recubrimientos como método para contrarrestar dados problemas de corrosión, siendo en la actualidad una de las técnicas más empleadas cuando de mitigar la corrosión en metales se trata. Sin embargo, existen infinidad de técnicas distintas para la aplicación de un recubrimiento las cuales varían dependiendo del material mismo y el método de aplicación (Romero, 2013). Los recubrimientos cerámicos por su parte han revolucionado la industria debido a que poseen excelentes características ya que al aplicarlos brindan a las piezas recubiertas no solo gran resistencia contra la corrosión, sino además altos desempeños mecánicos y alta durabilidad (Marulanda, Zapata e Isaza, 2007). Por otro lado, aunque existen múltiples técnicas para aplicación de recubrimientos cerámicos como los son la Deposición Física en fase Vapor (PVD), Deposición Química en fase Vapor (CVD) y la Deposición Química en fase Vapor asistida por Plasma (PECVD), las tecnologías de proyección

térmica en los últimos años han desarrollado procedimientos limpios que permiten obtener recubrimientos de gran calidad, mayor espesor y a menor costo en comparación con las otras técnicas (Restrepo *et al.*, 2012).

Por estas razones, en el presente estudio se busca elaborar recubrimientos cerámicos monocapa a base de dióxido de titanio (TiO₂) mediante la técnica de proyección térmica por combustión oxiacetilénica, con la capacidad de proteger contra la corrosión y a su vez brindar mejoras frente a las propiedades mecánicas del metal base o sustrato. Así mismo, se busca evaluar los resultados y propiedades obtenidas en estos recubrimientos al elaborarlos con dos condiciones diferentes de llama oxiacetilénica.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Evaluar la microestructura y resistencia a la corrosión de recubrimientos de TiO₂ elaborados por proyección térmica por combustión oxiacetilénica.

1.2 Objetivos Específicos

- Evaluar la morfología y composición química de los polvos de TiO₂ usados como materia prima para la elaboración de los recubrimientos.
- Evaluar la microestructura de recubrimientos de TiO₂ depositados sobre un acero AISI 1020 mediante proyección térmica por combustión con dos tipos de parámetros de elaboración.
- Determinar el efecto de dos relaciones de gases en la capacidad protectora de los recubrimientos obtenidos expuestos a soluciones a 3,5% p/p de NaCl.

2. Antecedentes

Distintas investigaciones aplicadas a las distintas áreas como la del petróleo, la biomédica, la aeronáutica, la civil, entre otras, donde se aplican recubrimientos cerámicos mediante la técnica de proyección térmica han demostrado que los resultados obtenidos brindan mejoras en la dureza, resistencia al desgaste, aislamiento térmico y protección contra la corrosión a los sustratos que se les aplica dichos recubrimientos, siendo estos además de alta calidad y durabilidad con costos de fabricación módicos (Saura *et al.*, 2008) (Romero, 2013).

Los recubrimientos cerámicos de TiO₂ por su parte, debido a las propiedades que poseen juegan un papel muy importante en la elaboración de recubrimientos mediante proyección en donde generalmente se encuentran combinados con otros cerámicos como Al₂O₃, ZrO₂ y CeO₂ dando como resultado recubrimientos de muy buenas propiedades físicas, químicas y mecánicas como se ha mencionado. Sin embargo, investigadores como Peña (2017) han demostrados en sus trabajos que se pueden realizar dichos recubrimientos monocapa únicamente a base de TiO₂ mediante proyección térmica oxiacetilénica obteniendo de igual forma mejora en las propiedades de resistencia al desgaste, dureza, adherencia y resistencia a flexión de los sustratos recubiertos.

Otras investigaciones como la de Tabares *et al.* (2013) donde se estudió las propiedades físicas y químicas de los recubrimientos de TiO₂ obtenidos mediante proyección térmica por combustión oxiacetilénica, encontrando que dichos recubrimientos aplicados de la forma correcta proporcionan excelentes propiedades mecánicas, térmicas y de protección contra la corrosión a las piezas tratadas.

Así mismo, Pinzón y Urrego (2017) en su investigación donde analizaron recubrimientos de Al₂O₃-TiO₂ obtenidos mediante proyección térmica oxiacetilénica con condiciones de llamas

neutras y oxidantes encontraron que recubrimientos obtenidos con una llama de tipo oxidante presentan mejores propiedades en cuanto a morfología y resistencia a la corrosión, esto debido a que una mayor relación de gases genera una mayor temperatura de llama la cual facilita la fusión de las partículas.

3. Metodología Experimental

El esquema mostrado en la Fig. 1 se presenta la metodología experimental que se siguió para el desarrollo de este proyecto investigativo el cual buscaba evaluar la microestructura y resistencia a la corrosión de recubrimientos cerámicos de TiO₂ obtenidos mediante la técnica de proyección térmica por combustión oxiacetilénica. Las etapas de este proyecto son descritas a continuación.



Figura 1. Metodología experimental del proyecto.

3.1 Preparación y caracterización del sustrato

Para la elaboración de los recubrimientos se empleó como material base un acero de designación AISI-SAE 1020 del cual se obtuvieron probetas cilíndricas de 2,54 cm (1 in) de diámetro y 1,9 cm (3/4 in) de espesor. La preparación de las probetas constó en alcanzar el grado de preparación en la superficie adecuada para la correcta adhesión de las partículas fundidas que formarían el recubrimiento, para esto las muestras se sometieron a preparación superficial mediante chorro abrasivo con partículas de corindón. La rugosidad media Ra lograda fue medida con un rugosímetro TIME TR100 Surface. La composición química del acero fue verificada mediante Espectrometría de Emisión Óptica (OES) con un equipo Thermo Scientific ARL 3460. Así mismo, la dureza del material base fue medida con un Durómetro Rockwell® 574 de acuerdo con la norma ASTM E18 y escala HRB.

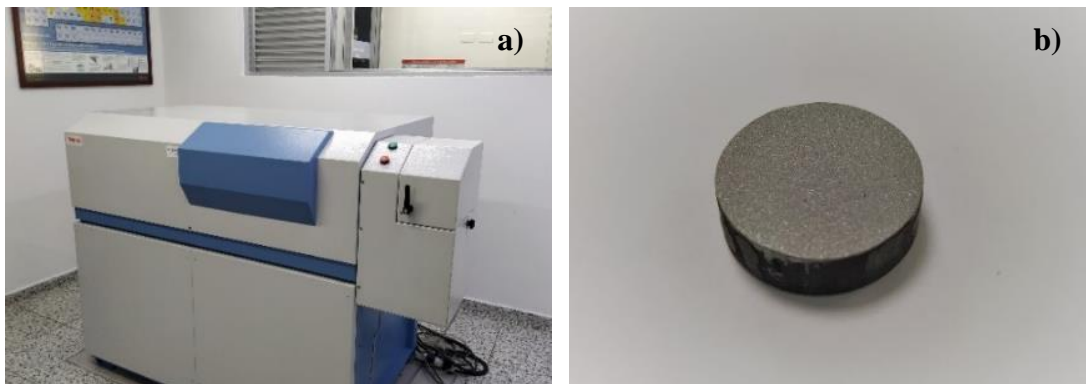


Figura 2. a) Espectrómetro de Emisión Óptica ARL 3460. b) Probeta preparada superficialmente.

3.2 Caracterización de los polvos cerámicos

Los recubrimientos cerámicos sobre el sustrato de acero se elaboraron empleando polvos de dióxido de titanio (TiO₂) de referencia Castolin MetaCeram® 25040 de E+C™ Powders. La evaluación de estos polvos cerámicos se desarrolló en tres subetapas con el fin de obtener información acerca de su morfología, tamaño de partícula y fases cristalinas. Dicha evaluación se

realizó mediante la aplicación de la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) la cual permitió identificar las fases cristalinas en el polvo de TiO₂, Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) donde se determinó la morfología y tamaño promedio de las partículas el cual también se verificó mediante difracción laser en vía líquida con un equipo Mastersizer 3000.

3.3 Elaboración de los recubrimientos

Los recubrimientos a base de polvo cerámico de TiO₂ depositados sobre acero de bajo carbono AISI 1020 se elaboraron mediante proyección térmica por combustión oxiacetilénica usando un equipo MEC POWDER FLAME SPRAY SYSTEM POWDERJET-86 II conectado con un alimentador de polvo POWDER FEEDER PF-700. La Fig. 3 ilustra la configuración y conexiones del equipo utilizado.

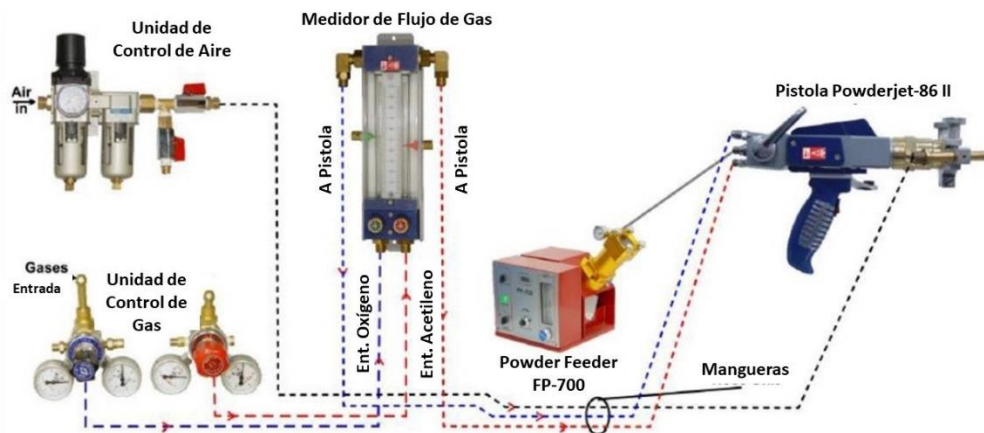


Figura 3. Configuración del sistema para la proyección.

La aplicación se llevó a cabo de dos maneras, una con la ayuda de un sistema de movimiento automatizado bidireccional programado previamente para la aplicación en el cual se establecieron parámetros como velocidad de movimiento, distancias y número de pases, y otra de forma manual en la cual se operó la antorcha. En ambos casos, el sustrato de las muestras fue precalentado para seguidamente aplicar los recubrimientos.



Figura 4. Aplicación de los recubrimientos cerámicos con el equipo de proyección de forma automatizada.

Así mismo, para determinar el efecto de las relaciones de los gases usados para la combustión (oxígeno y acetileno) en la capacidad protectora de los recubrimientos de TiO₂ elaborados, se utilizaron dos condiciones para la llama oxiacetilénica, una oxidante (O) y otra superoxidante (SO), para obtener dos tipos de recubrimientos. Las condiciones y parámetros de las aplicaciones, así como la identificación dada a los recubrimientos elaborados, se encuentran en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones y parámetros para la proyección térmica por combustión.

Condiciones Identificación	Llama Oxidante	Llama Súper-Oxidante
	T2O	T3SO
Polvo Cerámico (TiO ₂)	MetaCeram® 25040	MetaCeram® 25040
Presión de aire (psi)	15	17
Presión de Oxígeno (psi)	35	50
Presión de Acetileno (psi)	15	15
Flujo de Oxígeno (NLPM)	33	37
Flujo de Acetileno (NLPM)	20	40
Flujo de Nitrógeno (NLPM)	15	20
Flujo de Polvos (g/min)	14	13,8
Distancia de Proyección	10 cm	10 cm
Pases de Pre calentamiento	3	3
Pases de Proyección	6	6
Tipo de Aplicación	Manual	Automatizada

3.4 Caracterización física de los recubrimientos

Una vez elaborados los recubrimientos con las dos condiciones de llama a evaluar se procedió a su caracterización. Con el fin de comparar la topografía del recubrimiento obtenido con relación a la del sustrato se realizó la medición de su rugosidad media (Ra) usando el equipo TIME TR100 Surface Roughness Tester. Posteriormente, las muestras de estas aplicaciones de recubrimiento cerámico fueron embebidas en resina y cortadas transversalmente con un disco diamantado. A continuación, estas muestras fueron preparadas de acuerdo con la norma ASTM E1920 donde se desbastaron y pulieron para finalmente ser observadas al microscopio. Características como espesores, morfología, porosidad y estructura de los recubrimientos aplicados fueron observadas y medidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía Óptica.

El grado de porosidad y espesor de los recubrimientos obtenidos se determinó mediante el análisis de diez (10) imágenes tomadas por MEB a su sección transversal. Para dicho análisis se empleó el software ImageJ donde las imágenes fueron transformadas a ByN para posteriormente determinar los espesores alcanzados y su nivel de porosidad. Por último, la medición de las microdurezas de los recubrimientos obtenidos se aplicó con base en la norma ASTM C1327-15 utilizando un Microdurómetro 402 MVD Wilson® Instruments en el cual se aplicó una carga de 200 g con un indentador Vickers durante 15 segundos, estas medidas de microdureza se realizaron sobre la sección transversal de los recubrimientos.

3.5 Caracterización electroquímica de los recubrimientos

La caracterización electroquímica de los recubrimientos de TiO₂ se realizó con el fin de determinar la resistencia a la corrosión brindada por los mismos. Para ello se empleó una celda electroquímica con configuración de tres electrodos, una celda de Faraday y un Potenciostato/Galvanostato Gamry

Interface 1000 E. Las probetas fueron el electrodo de trabajo con un área expuesta de 1 cm², una barra de grafito se empleó como contraelectrodo y se usó un electrodo de referencia Ag/AgCl (KCl 3 M) todos estos inmersos en una solución 3,5% p/p de NaCl.

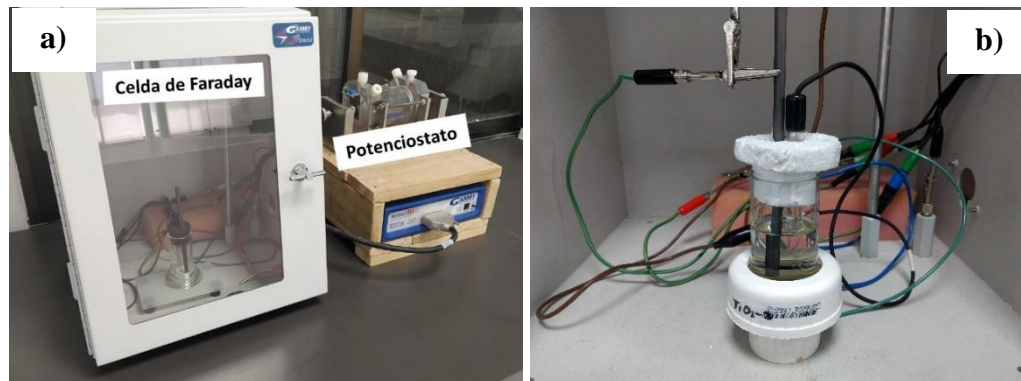


Figura 5. Montaje para pruebas electroquímicas: a) Celda de Faraday y Potenciostato. b) Celda.

La evaluación de la corrosión se realizó mediante ensayos de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) y Resistencia a la Polarización Lineal (Rp) los cuales fueron tomados en tiempos de exposición de 1, 7, 14 y 28 días. Estos ensayos se realizaron en secuencias de triplicado con el fin de tener reproducibilidad. Al finalizar los ensayos de EIS y Rp las muestras fueron evaluadas mediante la técnica de Extrapolación de Tafel. El análisis, ajuste y cálculos a partir de los datos obtenidos se realizó con la ayuda del software EC-Lab® de Bio-Logic. La Tabla 2 presenta las condiciones y parámetros utilizados para cada una de las pruebas realizadas.

Tabla 2. Condiciones y parámetros para las pruebas electroquímicas.

<i>Prueba</i>	<i>Condiciones</i>
<i>Potencial a Circuito Abierto (OCP)</i>	Tiempo de barrido: 3600 s Periodo de muestreo: 0,5 s Voltaje AC: 10 mV
<i>Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)</i>	Frecuencia Inicial: 100.000 Hz Frecuencia final: 0.01 Hz Puntos por década: 10
<i>Resistencia a la Polarización (Rp)</i>	Potencial inicial: -0,025 V vs Eoc Potencial final: 0,025 V vs Eoc

*Extrapolación de Tafel
(Potenciodinámica)*

Velocidad de barrido: 0,167 mV/s
Periodo de muestreo: 2 s
Beta anódica: 120 mV/Dec
Beta catódica: 120 mV/Dec
Potencial inicial: -0,25 V vs Eoc
Potencial final: 0,25 V vs Eoc
Velocidad de barrido: 0,167 mV/s
Periodo de muestreo: 1 s

3.6 Ensayo en cámara de niebla salina

Como complemento a las pruebas electroquímicas aplicadas a los recubrimientos con el fin de evaluar su resistencia a la corrosión, muestras de estos fueron ingresadas a una cámara de niebla salina de referencia Angelantoni DCTC 1200 la cual crea un ambiente salino con altas humedades y temperaturas de alrededor de los 35 °C generando así un ambiente corrosivo continuo. Este ensayo se realizó de acuerdo con las estipulaciones de la norma ASTM B117 y utilizó como base una solución salina de NaCl al 5% p/p. Las muestras evaluadas fueron cubiertas en sus bordes con cinta aislante con objeto de concentrar el análisis de la corrosión en el área con recubrimiento. El ensayo tuvo una duración de 816 horas (34 días) en los cuales se realizaron revisiones periódicas para inspeccionar visualmente los avances de la corrosión en las muestras y de este modo realizar un análisis cualitativo de la resistencia de los recubrimientos.



Figura 6. Ensayo de cámara salina: a) Muestras con 0 horas de exposición. b) Cámara Salina Angelantoni DCTC 1200.

4. Resultados y discusión

4.1 Caracterización de las materias prima

Los resultados de la caracterización realizada al acero AISI 1020 se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. *Composición química y dureza del acero AISI 1020 usado como sustrato en comparación con especificación técnica.*

Acero AISI 1020	%C	%Mn	%Si	%P	%S	%Ni	%Al	%Cu	Dureza (HRB)
Resultado	0,23	0,56	0,21	0,01	0,002	0,026	0,04	0,05	73,1 ± 0,4
Especificación	0,18 – 0,23	0,30 – 0,6	0,015 – 0,3	0,04 máx.	0,05 máx.	-	-	-	69 - 81

Estos resultados obtenidos mediante Espectrometría de Emisión Óptica permitieron corroborar que el acero utilizado como sustrato cumplía con las especificaciones para un acero AISI 1020. De igual forma, en el caso de la dureza del material, esta se encontraba dentro de lo esperado para este tipo de acero en estado de suministro. La rugosidad media (Ra) lograda mediante chorro abrasivo como método de preparación superficial del acero estuvo entre 3 – 5 μm .

La caracterización realizada a los polvos de dióxido de titanio TiO₂ empleados para la elaboración de los recubrimientos permitió analizar su tamaño de partícula, fases presentes, mapa de la distribución de su composición química y morfología. A continuación, en la Fig. 7 y Fig. 8, se presentan los resultados obtenidos.

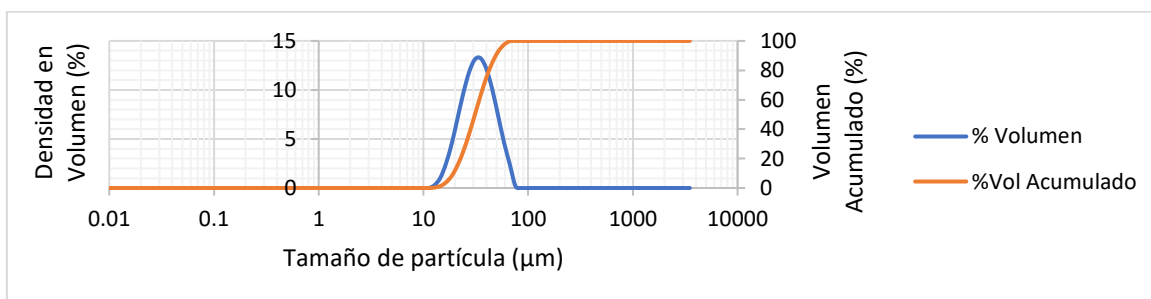


Figura 7. Curva de distribución de tamaño de partícula de los polvos de TiO₂ MetaCeram® 25040.

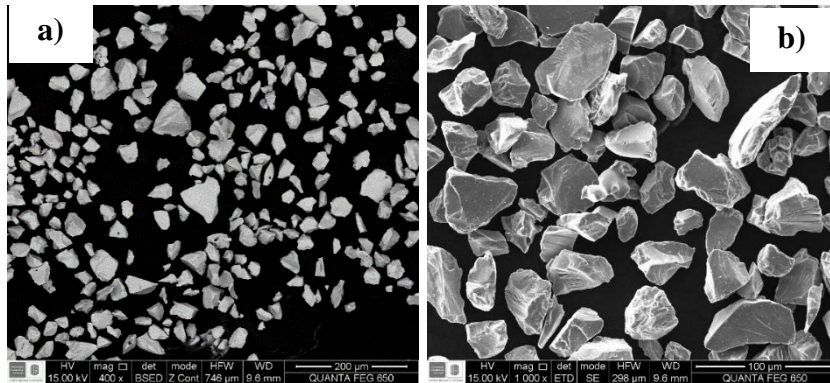


Figura 8. Microscopías MEB polvos. a) Mapa composición mediante electrones retrodispersados. b) Morfología de las partículas mediante electrones secundarios.

En la Fig. 7 se muestra la curva de distribución de tamaño de las partículas del polvo de TiO₂, con base se ella se observó que el tamaño de estas oscila entre 21,6 y 56,3 µm (D10 - D90) siendo de este modo un polvo formado por partículas micrométricas. Dichos tamaños también fueron analizados mediante imágenes por MEB observando partículas entre 24 y 60 µm lo cual corrobora el análisis previo mediante difracción láser en vía líquida. La morfología de los polvos analizada mediante MEB y presentada en la Fig. 8 permitió observar una geometría poligonal irregular para la mayoría de las partículas lo cual es resultado de un proceso de molienda durante su fabricación. Así mismo, el análisis realizado a las partículas mediante MEB con el detector de electrones retrodispersados permitió observar una composición homogénea para todas estas al no verse variación en la tonalidad de color (Fig. 8a).

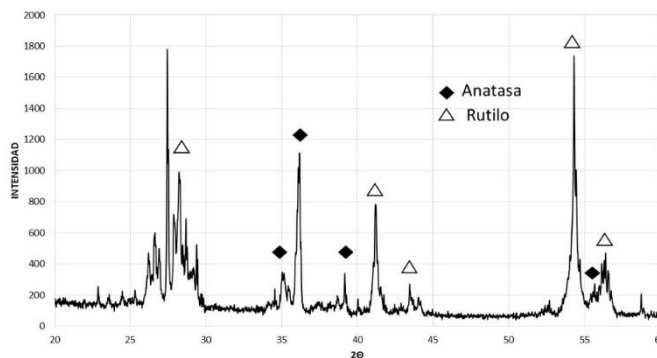


Figura 9. Difractograma de rayos X del polvo cerámico de TiO₂.

Finalmente, los análisis del espectro de DRX a los polvos mostrados en la Fig. 9, permitieron identificar presencia de las fases anatasa (ditetragonal dipiramidal) y rutilo (tetragonal) del TiO₂. Las fases identificadas fueron halladas por comparación de las posiciones e intensidades de los picos con los resultados de otras investigaciones donde evaluaron polvos de dióxido de titanio (Peña *et al.*, 2017; Tabares *et al.*, 2013).

4.2 Caracterización física de los recubrimientos

La morfología de la superficie y sección transversal de los recubrimientos obtenidos con dos condiciones de llama depositados sobre un acero AISI 1020 se presentan en las Fig. 10 y 11 respectivamente.

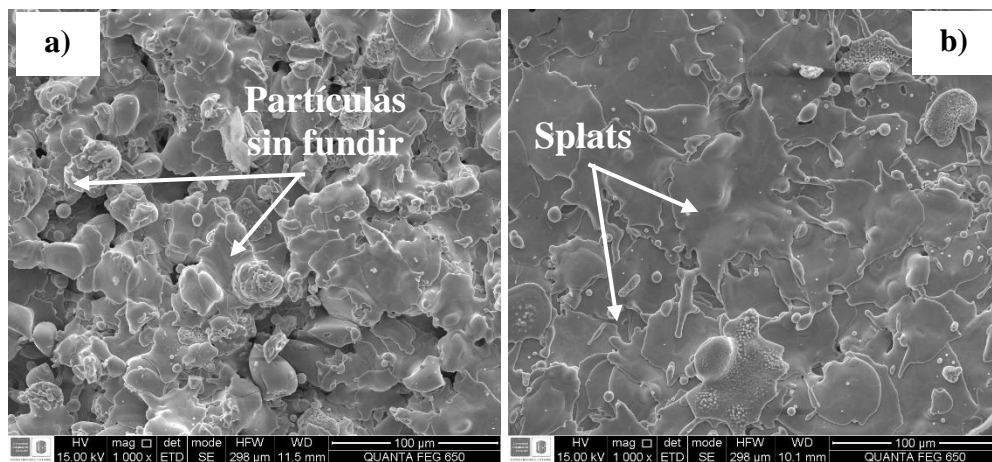


Figura 10. Morfología de la superficie de los recubrimientos elaborados tomadas a 1000x: a) Morfología T2O. b) Morfología T3SO.

De acuerdo con lo observado en las Fig. 10a y 11a, el recubrimiento obtenido bajo una condición de llama oxidante (T2O) posee una estructura y superficie no homogénea, de bajo espesor ($52,73 \pm 9,5 \mu\text{m}$) y alta porosidad ($14,09 \pm 2,8 \%$). Esta no homogeneidad y alta porosidad obtenida está asociada a discontinuidades en el apilamiento de las partículas debido principalmente a la falta de fusión de las partículas del polvo cerámico las cuales propician la formación de estos

defectos. Esta falta de fusión de las partículas se presume debido a la baja temperatura de llama alcanzada por la relación de los gases de combustión (C₂H₂ – O₂) y menor presión de aire utilizada (30 psi) en la elaboración de estos lo cual ocasionó el bajo nivel de apilamiento y bajos espesores de capa.

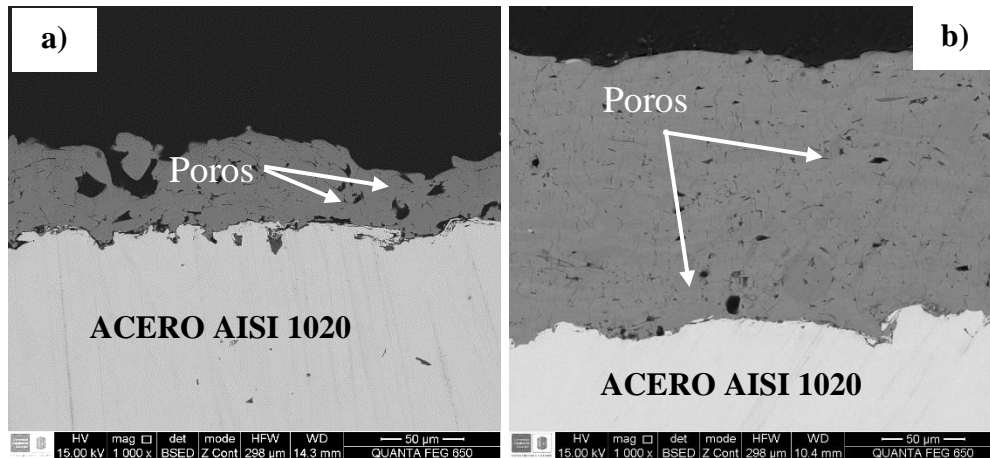


Figura 11. Morfología de la sección transversal de los recubrimientos elaborados tomadas a 1000x: a) Morfología T2O. b) Morfología T3SO.

Los recubrimientos T3SO (Fig. 10b y 11b) por su parte, alcanzaron un buen estado de fusión ideal para la formación de una microestructura lamelar típica de los recubrimientos elaborados por proyección térmica, además, con un alto grado de empaquetamiento lo cual se evidenció en su baja porosidad ($2,41 \pm 0,45$ %) y superficie laminar por el apilamiento de las partículas fundidas y semifundidas (splats). El análisis de imágenes de este recubrimiento permitió determinar que el espesor alcanzado fue muy superior al del T2O, siendo de $217,49 \pm 9,2$ μm . Así mismo, microgrietas fueron observadas en los splats y en la sección transversal (translamelares) del recubrimiento T3SO, las cuales son producidas por la solidificación y altas velocidades de enfriamiento que se someten al elaborar los recubrimientos, tal como lo expusieron otros investigadores en sus trabajos (González *et al.*, 2015; Pinzón y Urrego, 2017; Cadavid *et al.*, 2018).

En ambos casos de recubrimientos se observó un buen anclaje o acople de las partículas depositadas con el perfil de rugosidad del acero base, lo cual favorece su adherencia al sustrato.

Todo lo anterior también se evidenció con las medidas de rugosidad media (Ra) de los recubrimientos donde para el T2O fue de $5,14 \pm 0,25 \mu\text{m}$ y para el T3SO de $4,22 \pm 0,38 \mu\text{m}$ lo cual demuestra mayor homogeneidad en la superficie del recubrimiento T3SO. Finalmente, la Tabla 4 presenta un resumen de las características físicas y mecánicas de los recubrimientos obtenidos analizadas en su caracterización.

Tabla 4. *Características físicas y mecánicas de los recubrimientos obtenidos.*

Identificación Recubrimiento	Espesor promedio (μm)	Rugosidad media R_a (μm)	Porosidad prom. (%)	Microdureza prom. (HV)
T2O	$52,73 \pm 9,5$	$5,14 \pm 0,25$	$14,09 \pm 2,8$	$516,7 \pm 59,4$
T3SO	$217,49 \pm 9,2$	$4,22 \pm 0,38$	$2,41 \pm 0,45$	$719,7 \pm 30,4$

El promedio de los resultados de las mediciones de la microdureza de los recubrimientos elaborados se presenta en conjunto con los demás resultados de las características físicas en la Tabla 4. En este caso el recubrimiento elaborado con una llama superoxidante (T3SO) presentó una microdureza superior ($719,7 \pm 30,4 \text{ HV}$) en comparación con la microdureza obtenida para los recubrimientos T2O elaborados con la llama oxidante ($516,7 \pm 59,4 \text{ HV}$), siendo esta inferior en aproximadamente 200 puntos en la escala Vickers.

De acuerdo con los datos técnicos del polvo Castolin MetaCeram® 25040 este brinda recubrimientos con durezas típicas de 57 HRC (MetaCeram® 25040, 2020), en este sentido, el recubrimiento T3SO alcanzó durezas promedio de $60,9 \pm 1,3 \text{ HRC}$, siendo estas similares y superiores a la especificadas para este tipo de materiales por el fabricante. El recubrimiento T2O por su parte, presentó durezas del orden de $49,9 \pm 4,3 \text{ HRC}$. En este caso, a pesar de ser el mismo tipo de polvo utilizado como materia prima para la elaboración de los recubrimientos, esta

propiedad mecánica de los mismos se ve afectada por las condiciones y parámetros de proyección (Ghasemi *et al.*, 2013), aspecto que se evidenció en las imágenes observadas de la sección transversal y superficie, así como en los análisis de porosidad, espesores, y rugosidad. Finalmente, en la Fig. 12 se presenta un gráfico comparativo de las durezas del material base (acero) y la dureza de los recubrimientos obtenidos, en ella se observa como claramente el recubrimiento cerámico aumenta la dureza del material.

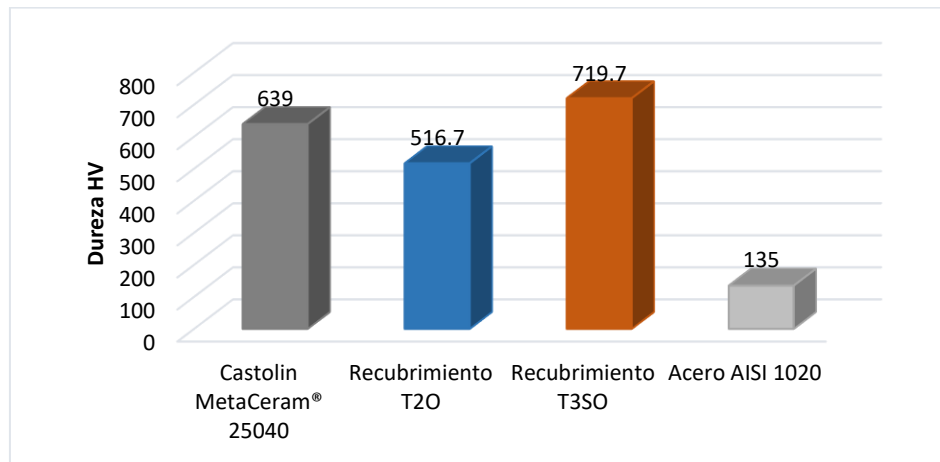


Figura 12. Comparativo durezas Vickers acero base, recubrimientos elaborados y dureza según ficha técnica del polvo.

4.3 Caracterización electroquímica

4.3.1 Estudio de los recubrimientos mediante EIS. Los resultados obtenidos de los ensayos mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) para los tiempos mencionados se presentan en las gráficas de Bode y Nyquist de cada uno de los recubrimientos elaborados las cuales se observan en las Fig. 14 y Fig. 15, respectivamente.

De acuerdo con los resultados experimentales obtenidos y con base en investigaciones relacionadas (Pinzón y Urrego, 2017; Wang *et al.*, 2010), el circuito equivalente que modela y

simula los fenómenos corrosivos observados para los sistemas de recubrimiento evaluados se presenta en la Fig. 13. En este circuito compuesto por cinco elementos se evalúan los parámetros de resistencia de la solución (R_{sol}), resistencia del poro (R_{poro}) y la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}). De igual forma se evalúan las capacitancias del recubrimiento (Q_c) y la generada por la doble capa (Q_{dl}) donde estas fueron simuladas como elementos de fase constante (CPE) y no como capacitores ideales con el fin de lograr un mayor ajuste. El circuito equivalente planteado se ajustó correctamente a los datos lo cual se evidenció en los valores de χ^2 obtenidos, donde todos ellos fueron del orden de 10^{-3} , recordando que χ^2 es una medida de la variación entre los datos reales y los modelados.

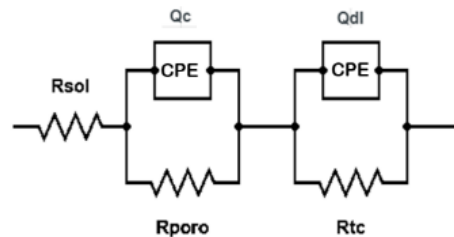


Figura 13. Circuito equivalente modelado para el análisis de las impedancias de recubrimientos elaborados mediante proyección térmica.

Los diagramas de Bode mostrados en la Fig. 14 permiten observar un comportamiento resistivo a altas frecuencias para ambos recubrimientos lo que se evidencia al tener una pendiente cero en ese tramo de la curva. En bajas frecuencias ($10 - 0,01$ Hz), el comportamiento presentado en ambos recubrimientos cambia, pasando a tener un comportamiento capacitivo. Este comportamiento resistivo a altas frecuencias y capacitivo a bajas se observó durante todo el periodo de exposición a la solución salina. De igual forma se aprecia poca variación en módulos de impedancia ($|Z|$) entre el recubrimiento T2O y el T3SO siendo en cada caso el correspondiente a un día de exposición el de mayor valor.

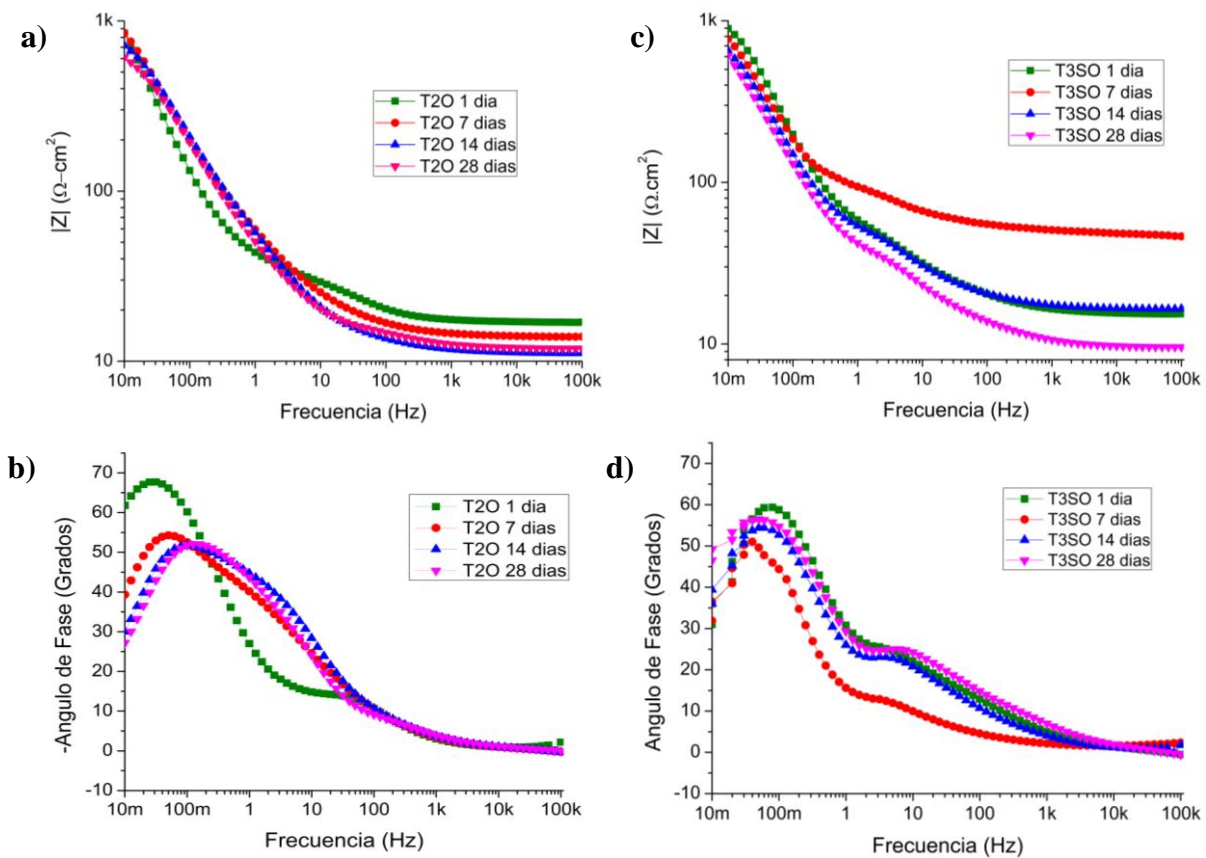


Figura 14. Diagramas de Bode para los recubrimientos expuestos 1, 7, 14 y 28 días en solución 3,5% p/p: a-b) Recubrimiento T2O. c-d) Recubrimiento T3SO.

Por su parte, los diagramas de Nyquist y su modelamiento permitieron determinar parámetros como la resistencia a la polarización (R_p) que presentaron los recubrimientos cerámicos al estar expuestos a una solución salina de 3,5% p/p de NaCl durante 28 días. Dichos diagramas se observan en la Fig. 15 donde los marcadores corresponden a los datos experimentales y las líneas sólidas al ajuste obtenido a partir del circuito equivalente.

La Tabla 5 presenta los datos obtenidos del R_p de los recubrimientos evaluados en los diferentes tiempos, así como el valor de χ^2 calculado a partir del ajuste de los datos. En este caso el R_p fue definido como la suma de la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) y la resistencia al flujo de corriente a través del poro (R_{poro}).

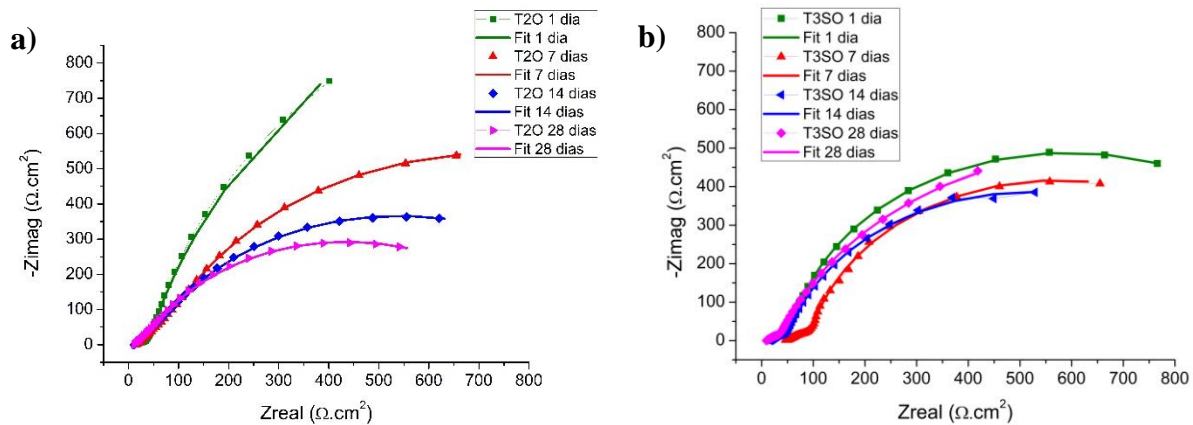


Figura 15. Diagramas de Nyquist para los recubrimientos expuestos 1, 7, 14 y 28 días en solución 3,5% p/p: a) T2O. b) T3SO.

Tabla 5. Datos de Rp obtenidos a partir del ajuste de las curvas de Nyquist de los recubrimientos al circuito equivalente en diferentes tiempos de exposición.

Recubr.	1 día		7 días		14 días		28 días	
	Rp (Ω.cm ²)	Chi ²	Rp (Ω.cm ²)	Chi ²	Rp (Ω.cm ²)	Chi ²	Rp (Ω.cm ²)	Chi ²
T2O	3506.76	0.00252	1390	0.00040	1013.26	0.00086	816.09	0.00082
T3SO	1214.72	0.00050	999.23	0.00122	974.42	0.00521	1378.98	0.00079

Los resultados de la determinación de Rp para ambos recubrimientos corroboran lo observado en la Fig. 15 donde se aprecia que en el caso del recubrimiento T2O el cual inicialmente presenta una alta resistencia representada en su alto Rp, que a medida que se encuentra en exposición a la solución salina su resistencia va decayendo, esto debido posiblemente a su bajo espesor y alta porosidad lo cual permite que se den más rápido los procesos corrosivos. Caso contrario se observó con el recubrimiento T3SO el cual a pesar de no ser el que presentó mayor Rp en el día 1 de exposición, si logró mantener sus propiedades protectoras con el paso del tiempo e incluso después

de 28 días de exposición aumentarlas lo cual se evidencia en su R_p , lo cual pudo haber sucedido por la formación de compuestos estables que ayudaran a su protección.

4.3.2 Estudios potenciodinámicos de los recubrimientos de TiO₂. Con el fin de determinar las velocidades de corrosión de las muestras recubiertas se aplicaron pruebas potenciodinámicos bajo la técnica de Extrapolación de Tafel. Los resultados de las mediciones obtenidas para las muestras con 28 días de exposición a la solución salina se presentan en la Fig. 16. En ellas se observa para ambos tipos de recubrimientos obtenidos un comportamiento activo.

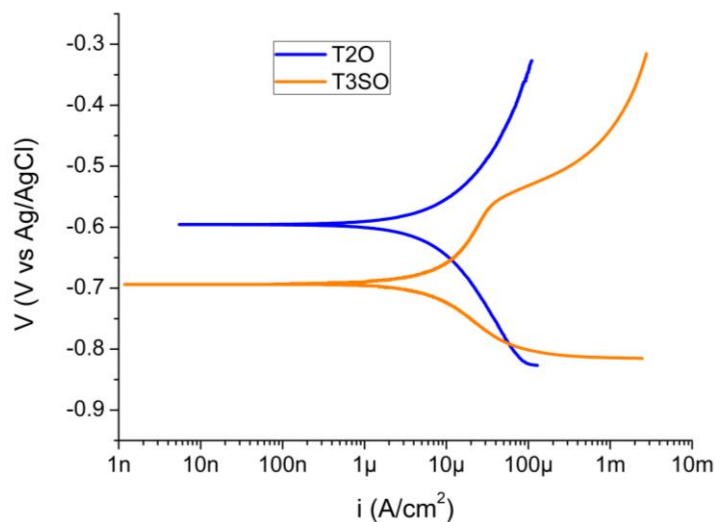


Figura 16. Curvas de Extrapolación de Tafel para los recubrimientos de TiO₂ con 28 días de exposición en solución NaCl al 3,5% p/p.

A partir de la ecuación de Stern-Geary y como se enuncia en la norma ASTM G59-97, la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) puede ser determinada como se muestra en la ecuación (1). Conociendo i_{corr} en unidades de $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ la velocidad de corrosión (V_{corr}) en mm/año se determina con la ecuación (2) donde k es una constante con un valor de $3,27 \cdot 10^{-3} \text{ mm.g}/\mu\text{A.cm.año}$, EW es el peso equivalente ($27,925 \text{ g/eq}$) y ρ la densidad del material ($7,87 \text{ g/cm}^3$).

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303 \cdot (\beta_a + \beta_c)} * \frac{1}{Rp} = \frac{B}{Rp} \quad (1)$$

$$V_{corr} = k * \frac{i_{corr} \cdot EW}{\rho} \quad (2)$$

La determinación de las pendientes de Tafel anódica (β_a) y catódica (β_c) a partir de las curvas se realizó alejándose al menos ± 50 mV del E_{corr} . Estos valores obtenidos se presentan en la Tabla 6. A partir las pendientes de Tafel y las curvas obtenidas se observa que el recubrimiento T3SO presenta la menor densidad de corriente y por consiguiente la menor velocidad de corrosión lo que indica menor cinética en el proceso corrosivo en comparación con el recubrimiento T2O a pesar de presentar un potencial de corrosión más negativo.

Tabla 6. *Datos obtenidos a partir de la Extrapolación de Tafel de los recubrimientos con 28 días de exposición en solución NaCl al 3,5% p/p.*

Recubrimiento	E_{corr} (mV)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)
T2O	-609.93	218.4	216.4
T3SO	-716.76	63.7	27.4

Así mismo, ya con las pendientes de Tafel (β_a y β_c) para ambos recubrimientos determinadas a partir de la Extrapolación de Tafel obtenida a los 28 días de exposición y aplicando las ecuaciones (1) y (2), se determinaron las velocidades de corrosión a partir de los valores de R_p obtenidos de las técnicas de resistencia a la polarización (ver Apéndice C) y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), para este mismo tiempo. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 7.

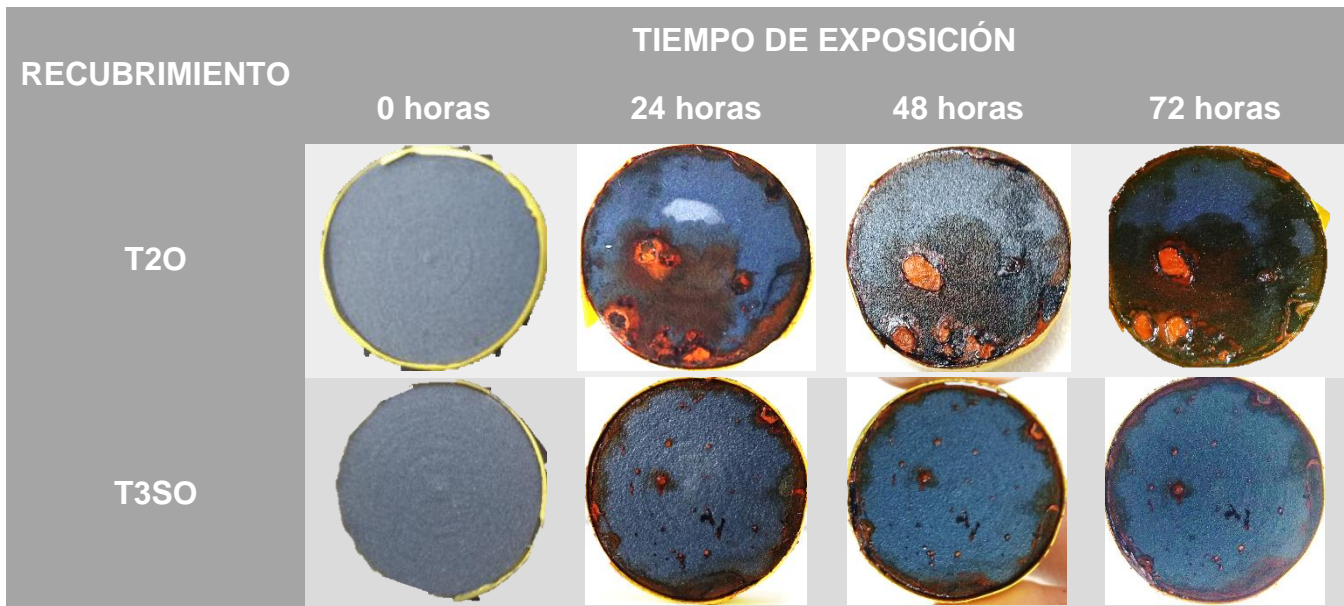
Tabla 7. Valores obtenidos de las curvas de Nyquist y Resistencia a la polarización de los recubrimientos con 28 días de exposición.

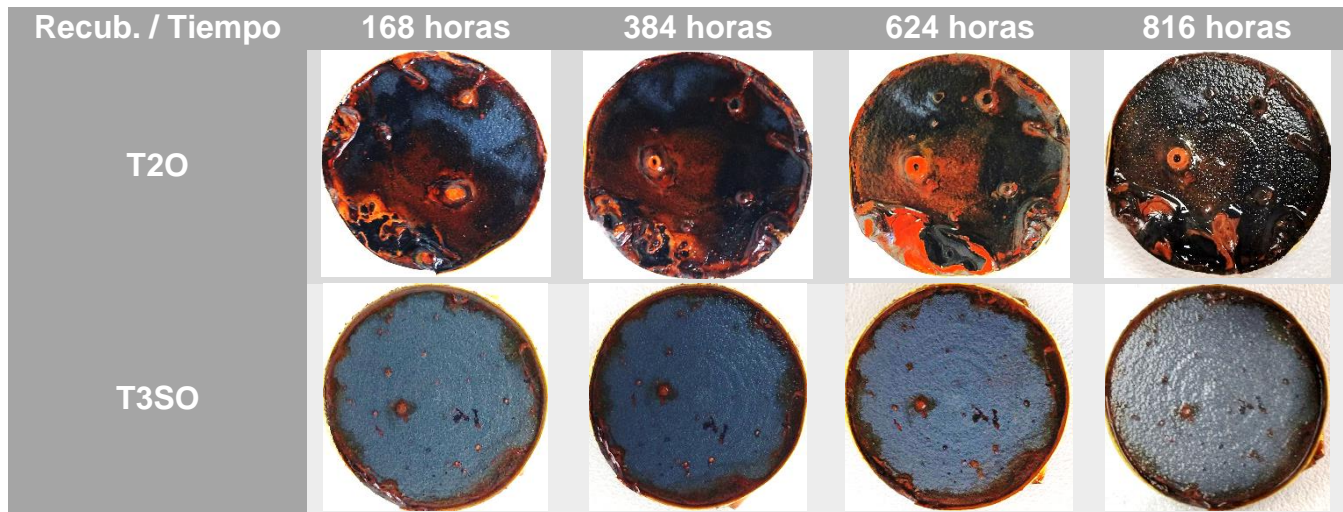
RECUBR.	Técnica	R _p (Ω.cm ²)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (μA/cm ²)	β _a (mV/dec)	β _c (mV/dec)	V _{corr} (mm/año)
T2O	EIS	816	-635,6	57,916	218.4	216.4	0,6720
	RESPOL	999	-635,6	47,307	218.4	216.4	0,5485
T3SO	EIS	1379	-621.8	6,041	63.7	27.4	0,0701
	RESPOL	2146	-621.8	3,882	63.7	27.4	0,0450

4.4 Resistencia a la corrosión en cámara salina

El ensayo de corrosión acelerada en niebla salina al cual fueron sometidos los recubrimientos cerámicos de titania proporcionó una medida de la capacidad protectora de los recubrimientos al ataque corrosivo del metal base en condiciones de alta humedad, temperatura de 35°C y ambiente salino al 5% p/p de NaCl. Los resultados obtenidos se presentan a continuación en la Tabla 8.

Tabla 8. Resultados ensayo niebla salina aplicado a los recubrimientos.





Los resultados obtenidos al someter las probetas recubiertas con el material cerámico proyectado bajo dos condiciones de llama diferente permitieron corroborar lo que ya se había mencionado anteriormente en su caracterización física y electroquímica. El recubrimiento T2O obtenido con una llama oxidante, debido a su bajo espesor de capa ($\sim 50 \mu\text{m}$) y alta porosidad ($\sim 14\%$) permitió la fácil penetración de la niebla salina la cual atacó el acero base rápidamente. Lo anterior se pudo evidenciar en la primera inspección a las 24 horas donde se observó la presencia de productos de corrosión en gran parte de la superficie del recubrimiento indicando el inicio del proceso de corrosión en el sustrato. El recubrimiento T3SO obtenido con una llama súper oxidante por su parte, el cual se evidenció más compacto, con menor porosidad y mayor espesor de capa mostró una baja permeabilidad y mayor capacidad protectora contra la corrosión en el ambiente salino donde este al cabo de 24 horas presentaba signos menores de oxidación del sustrato (Ver Tabla 8).

Con más horas de exposición se pudo evidenciar como el recubrimiento T2O se fue degradando poco a poco a medida que la corrosión del acero base avanzaba hasta tal punto donde todo el recubrimiento había perdido su capacidad protectora. El recubrimiento T3SO por su parte presentó

una alta capacidad protectora contra la corrosión, donde al cabo de 816 horas (34 días) de exposición al ambiente salino acelerado sufrió una muy leve degradación y conservó casi intacto al acero base, mostrando una apariencia similar a la presentada con 24 horas del ensayo, demostrando así lo obtenido en los resultados electroquímicos donde se observó gran estabilidad de la capacidad protectora de este recubrimiento. Así mismo, en el registro fotográfico (ver Tabla 8) se observa como en los recubrimientos a medida que pasa el tiempo empiezan a aparecer en la superficie estructuras tipo hormiguero evidencia de los puntos con mayor porosidad por donde la niebla salina penetra y corroe más rápidamente el material.

5. CONCLUSIONES

Recubrimientos cerámicos de dióxido de titanio (TiO₂) fueron elaborados mediante la técnica de proyección térmica por combustión oxiacetilénica con alimentación por polvo. En esta investigación se evaluó la microestructura, morfología y resistencia a la corrosión de los recubrimientos obtenidos con dos condiciones de llama diferentes, las conclusiones generadas son las siguientes:

El polvo cerámico de referencia Castolin MetaCeram® 25040 usado como materia prima para la elaboración de los recubrimientos presenta una morfología poligonal irregular con tamaños de partícula entre 21,6 y 56,3 μm (D10 - D90). Los análisis mediante DRX permitieron observar la presencia de las fases cristalinas del TiO₂ anatasa y rutilo, así mismo, las imágenes MEB mediante electrones retrodispersados mostraron homogeneidad en su composición química.

El recubrimiento obtenido bajo una condición de llama súper oxidante presentó los mejores resultados con respecto a su microestructura, una estructura lamelar con alto grado de apilamiento permitió obtener valores bajos de porosidad (2,4%) y alto espesor (217 μm) en comparación con el recubrimiento obtenido con la llama oxidante. Esta condición con mayor cantidad de oxígeno generó una mayor temperatura de llama logrando que las partículas se fundieran y generando un mejor aspecto superficial. Lo anterior también se evidenció en los resultados de microdureza Vickers donde este recubrimiento con mayor compactación obtuvo valores superiores.

Diferentes técnicas electroquímicas permitieron determinar las velocidades de corrosión y comportamientos de los recubrimientos al estar expuestos a soluciones 3,5% p/p de NaCl, obteniendo los mejores resultados para la condición superoxidante. En ellos se observó que a pesar de ambos recubrimientos poseen valores similares de R_p , el recubrimiento obtenido mediante la condición súper oxidante mantuvo su capacidad protectora a lo largo del tiempo, obteniendo al final una menor velocidad de corrosión con un valor de 0.045 mm/año. Por otro lado, los resultados obtenidos de la prueba de cámara salina corroboraron lo observado mediante las pruebas electroquímicas donde dicho recubrimiento luego de 34 días de exposición al ambiente salino acelerado presentó una apariencia muy similar a la registrada a las 24 horas.

Referencias Bibliográficas

- ASTM E1920—03. (2008) Standard Guide for Metallographic Preparation of Thermal Sprayed Coatings, 2008, ASTM International, West Conshohocken.
- ASTM G59-97. (2014). Standard test method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. ASTM International. 1-4.
- Cadavid, E. H., Galvis, F. V., Gómez, M. E. L., Mesa, C. M., Vargas, F. A., Latorre, G., & Peña, G. (2018). Elaboración de recubrimientos cerámicos sobre sustratos refractarios utilizando proyección térmica oxiacetilénica a partir de materias primas no convencionales. *Dyna*, 85(205), 338-347.
- Cuervo Tafur, J., Delgado Lastra, J., Herrera Builes, F. J., & Arroyave Posada, C. E. (1998). Indicadores de los costos de la corrosión en Colombia.
- Davis, J. R. (Ed.). (2004). *Handbook of thermal spray technology*. ASM International.
- Genescá, J. (2002). Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión. *FQ, UNAM, México*.
- Ghasemi, R., Shoja-Razavi, R., Mozafarinia, R., & Jamali, H. (2013). Comparison of microstructure and mechanical properties of plasma-sprayed nanostructured and conventional yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings. *Ceramics International*, 39(8), 8805-8813.
- González, A., Ageorges, H., Rojas, O., López, E., Hurtado, F. M., & Vargas, F. (2015). Efecto de la microestructura y de la microdureza sobre la resistencia al desgaste de recubrimientos elaborados por proyección térmica por plasma atmosférico a partir de circona-alúmina, circona-itra y circona-ceria. *boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, 54(3), 124-132.
- González, A., Gómez, M. E. L., Penenrey, J. D. H., Guarín, A. F. D., & Galvis, F. V. (2012). Influencia de los parámetros de proyección térmica en la microestructura de los recubrimientos de circona-alúmina y circona-ceria usados como barreras térmicas. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 272-281.
- Guilemany, J. M., Miguel, J. M., & Vizcaino, S. (2002). Evaluación De Propiedades Mecánicas En Recubrimientos Obtenidos Por Proyección Térmica. In *VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos*, 443-450, Gandía 2002.

- Hashimoto, K., Irie, H., & Fujishima, A. (2005). TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects. *Japanese journal of applied physics*, 44(12R), 8269.
- Marulanda, J. L., Meneses, A. Z., & Velásquez, E. I. (2007). Protección contra la corrosión por medio del rociado térmico. *Scientia et technica*, 13(34), 237-242.
- MetaCeram® 25040. (2020). Castolin Eutectic. Consultado el 4 de enero de 2020, Recuperado de <https://www.castolin.com/en-US/product/metaceram-25040>
- Miguel, J. M., Vizcaíno, S., Dosta, S., Cinca, N., Lorenzana, C., & Guilemany, J. M. (2011). Recubrimientos de materiales compuestos metal-cerámico obtenidos por nuevas tecnologías de proyección térmica: Proyección fría (CGS) y su resistencia al desgaste. *Revista de metalurgia*, 47(5), 390-401.
- Ortiz, A., Schouwenaars, R., Armendáriz, J. & Medina, C. (2009). Corrosión microbiológica en aceros de bajo carbono. *Ingeniería Investigación y Tecnología*, 10(001).
- Peña, G. (2018). RECUBRIMIENTOS DE TiO₂ SOBRE SUSTRATOS DE ARCILLA ROJA USANDO PROYECCION TÉRMICA OXIACETILENICA. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 38(1).
- Pinzón, A., Urrego, K. (2017). *Evaluación De La Resistencia A La Corrosión De Recubrimientos Del Sistema Al₂O₃-TiO₂, Micrométricos Depositados Mediante Proyección Térmica* (tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander, Escuela De Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Bucaramanga, Colombia.
- Pinzón, A., Urrego, K., González, A., Rincón, M., & Galvis, F. V. (2018). Corrosion protection of carbon steel by alumina-titania ceramic coatings used for industrial applications. *Ceramics International*, 44(17), 21765-21773.
- Restrepo, E., Vargas, F., López, M., Cardona, R., & Duarte, G. (2012). Elaboración de recubrimientos cerámicos mediante proyección térmica por combustión a partir de residuos sólidos industriales. *Rev. Mater*, 17(4), 1176-1185.
- Romero, J. (2013). *Recubrimiento dual por proyección térmica por flama de polvos y alambre simultáneamente* (tesis de pregrado). Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México.

- Saura, J. J., Ameen, K. H., Roselló, C. F., Damra, M. S., González, I. C., Giménez, E., & Mas, L. C. (2008). Propiedades mecánicas y tribológicas de recubrimientos alúmina/titania proyectados por oxifuel (spray llama). *Boletín de la sociedad española de cerámica y Vidrio*, 47(1), 7-12.
- Tabares, T., Hernández, J., Barrera, D., Gómez, A., Blanquissett, E., Vargas, A., ... & Arias, J. (2014). Estudio de las propiedades físicas y químicas de recubrimientos de Tio₂ elaborados mediante proyección térmica por combustión oxiacetilénica a partir de polvos nanométricos. *Revista Colombiana de Materiales*, (5), 277-283.
- Tristancho, J. L., Holguín, M. P., & Ramírez, L. C. (2015). Corrosión a alta temperatura de los recubrimientos metálicos NiCr y NiCrBSiFe depositados mediante proyección térmica. *Prospectiva*, 13(1), 32-38.
- Wang, Y., Tian, W., Zhang, T., & Yang, Y. (2010). Electrochemical corrosion behavior of plasma sprayed Al₂O₃-13% TiO₂ coatings in aqueous hydrochloric acid solution. *Materials and corrosion*, 61(7), 611-617.

Apéndices

Apéndice A. Fundamentación teórica de la proyección térmica

La proyección térmica o también conocida como rociado térmico o termorrociado es una técnica que se emplea como tratamiento superficial con el objetivo de elaborar recubrimientos, ya sea de metal, cerámico, polímero o una mezcla de ellos, sobre la superficie del mismo material u otro material base diferente con el fin de mejorar sus propiedades físicas y químicas superficiales (Marulanda *et al.*, 2007; Trisancho *et al.*, 2015). La aplicación de dichas capas consiste en la proyección o rociado de pequeñas partículas fundidas, semifundidas y en algunos casos frías, propulsadas por un gas contra el sustrato a recubrir. Dichas partículas se apilan sucesivamente a la superficie del sustrato para así formar un recubrimiento (Romero, 2013). En la Fig. 17 se ilustran los aspectos generales de este tipo de recubrimientos.

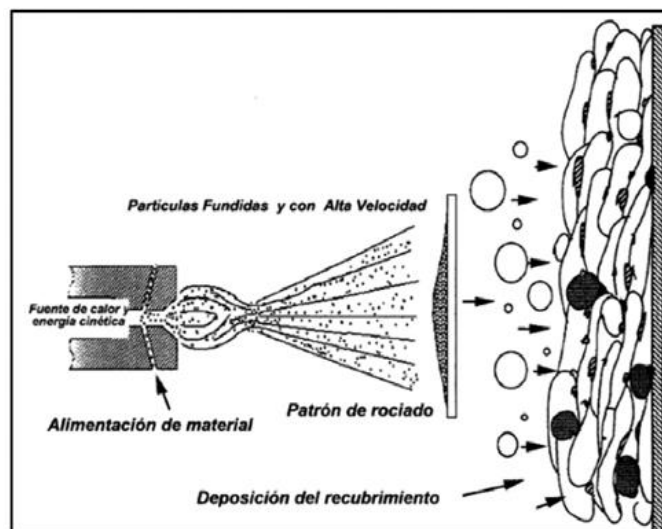


Figura 17. Elaboración de un recubrimiento mediante proyección térmica. Adaptado de Davis, J. (2004). Handbook of thermal spray technology.

Debido al gran desarrollo y aplicaciones de esta técnica en los últimos años se han desarrollado diferentes métodos para aplicación de recubrimientos mediante proyección térmica donde los más comúnmente utilizados son por combustión o llama (Flame Spray), a partir de oxígeno combustible a alta velocidad (HVOF), mediante plasma (Plasma Spray) y en frío (Cold Spray). Dichas técnicas se diferencian entre ellas por el tipo energía térmica utilizada y la velocidad de proyección de las partículas (Romero, 2013). Debido a esto, la selección del proceso más apropiado estará determinado por el material deseado como recubrimiento, los requerimientos del recubrimiento, el tamaño de la pieza a recubrir o reparar y de la capacidad económica (Marulanda *et al.*, 2007; Tristancho *et al.*, 2015).

La proyección térmica por combustión o llama con sistema de alimentación por polvos es una de las técnicas más económicas que se pueden encontrar en el mercado para obtener recubrimientos de buena calidad y buenas propiedades tanto químicas como físicas, con versatilidad, sencillez y bajo costo de producción (Guilemany, Miguel y Vizcaíno, 2002). Esta técnica de proyección térmica emplea la combustión de una mezcla de dos gases, generalmente oxígeno más un gas combustible que frecuentemente es acetileno, propano, metil-acetileno-propadieno e hidrógeno. El acetileno es el gas más utilizado para este propósito debido a su alta capacidad calorífica lo que permite obtener llamas de mayor temperatura (3000 – 3100 °C) (Romero, 2013)

Los parámetros de mayor importancia son la preparación de la superficie del material que se recubrirá, el precalentamiento al que las probetas deban someterse y el control de las variables propias del proceso (Romero, 2013). En la preparación de las superficies se deben cumplir dos aspectos fundamentales los cuales son la limpieza donde se requiere eliminar cualquier tipo de

contaminante, y el grado de rugosidad. Este último se recomienda que sea suave para generar un buen aplastamiento de las partículas y con esto un incremento en la cohesión entre capas y disminución de la porosidad (Davis, 2004). El precalentamiento de las probetas se realiza con el fin de reducir tensiones residuales y a su vez eliminar toda humedad presente que pueda afectar la adherencia del recubrimiento. Finalmente, se deben tener en cuenta variables propias del proceso como lo son la distancia de proyección, el consumo del material de alimentación y el movimiento de avance relativo. Se ha demostrado que la distancia y la relación de gases de proyección influye fuertemente en la porosidad y la dureza de los recubrimientos (González *et al.*, 2013).

Finalmente, en todo recubrimiento obtenido por proyección térmica se encontrarán características importantes que en su combinación determinarán sus propiedades mismas. Dichas características incluyen la estructura laminar, los poros, las inclusiones de óxidos, los granos, las fases presentes, las grietas y las intercaras de adhesión. La Fig. 18 presenta una representación de un recubrimiento obtenido por proyección térmica.

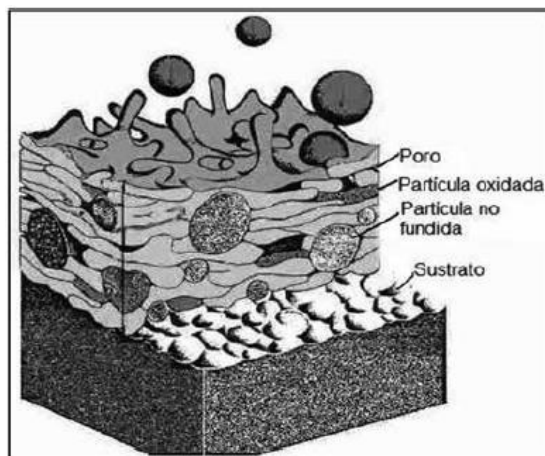


Figura 18. Estructura de un recubrimiento por proyección térmica RPT. Adaptado de Tristancho, J. (2015). Corrosión a alta temperatura de los recubrimientos metálicos NiCr y NiCrBSiFe depositados mediante proyección térmica.

Apéndice B. Reporte del ensayo de composición química para el acero base mediante espectrometría de emisión óptica



Sample Analysis Report

Sample Identity: MUESTRA 1 Externo 8/31/2019 jvargasv 22.4 64.9 Analysed: 8/31/2019 11:18:25 AM
 Method: FELAST Type Standard: Grade:
 Instrument: Thermo Scientific ARL OES Spectrometer

	B	C	Al	Si	P	S	Ti	V	Cr
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Medida 1	0.0004	0.2456	0.0439	0.2164	0.0093	! -0.0018	0.0039	0.0070	0.0553
Medida 2	0.0005	0.2368	0.0405	0.2129	0.0102	0.0002	0.0036	0.0070	0.0553
Medida 3	0.0004	0.2365	0.0420	0.2216	0.0100	! -0.0008	0.0038	0.0070	0.0553
Medida 4	0.0004	0.2149	0.0429	0.1888	0.0091	! -0.0006	0.0035	0.0069	0.0553
Promedio	0.0004	0.2334	0.0423	0.2099	0.0096	! -0.0008	0.0037	0.0070	0.0553
RSD%	10.59	5.60	3.43	6.92	5.91	105.26	4.51	0.72	0.06

	Mn	Ni	Cu	Nb	Mo	Sn	Sb	La	W
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Medida 1	0.5564	0.0261	0.0570	0.0024	0.0071	0.0077	! -0.0001	0.0003	! -0.0012
Medida 2	0.5618	0.0263	0.0570	0.0030	0.0071	0.0080	! -0.0002	0.0002	! -0.0004
Medida 3	0.5625	0.0264	0.0568	0.0026	0.0069	0.0080	! -0.0003	0.0002	! -0.0010
Medida 4	0.5608	0.0260	0.0572	0.0030	0.0069	0.0078	! -0.0000	0.0003	! -0.0012
Promedio	0.5604	0.0262	0.0570	0.0028	0.0070	0.0079	! -0.0002	0.0003	! -0.0010
RSD%	0.49	0.69	0.29	11.52	1.86	1.86	84.81	11.21	38.25

	Pb	Fe%	Fe9	Fe9N
	%	%	kcount	kcount
Medida 1	0.0023	98.7620	87.4320	644.9190
Medida 2	0.0023	98.7678	89.9650	711.1610
Medida 3	0.0023	98.7596	88.8840	701.6490
Medida 4	0.0025	98.8156	89.2660	707.5760
Promedio	0.0023	98.7763	88.8868	691.3262
RSD%	3.40	0.03	1.20	4.51

Quality Control Visa:

Figura 19. Resultados obtenidos en las mediciones de composición química aplicadas al acero base emitido por el equipo.

Apéndice C. Curvas de resistencia a la polarización de los recubrimientos

La Fig. 20. presenta los resultados obtenidos al aplicar la técnica de resistencia a la polarización (RESPOL) a los recubrimientos de TiO₂ para 1, 7, 14 y 28 días de exposición en solución 3,5% p/p de NaCl.

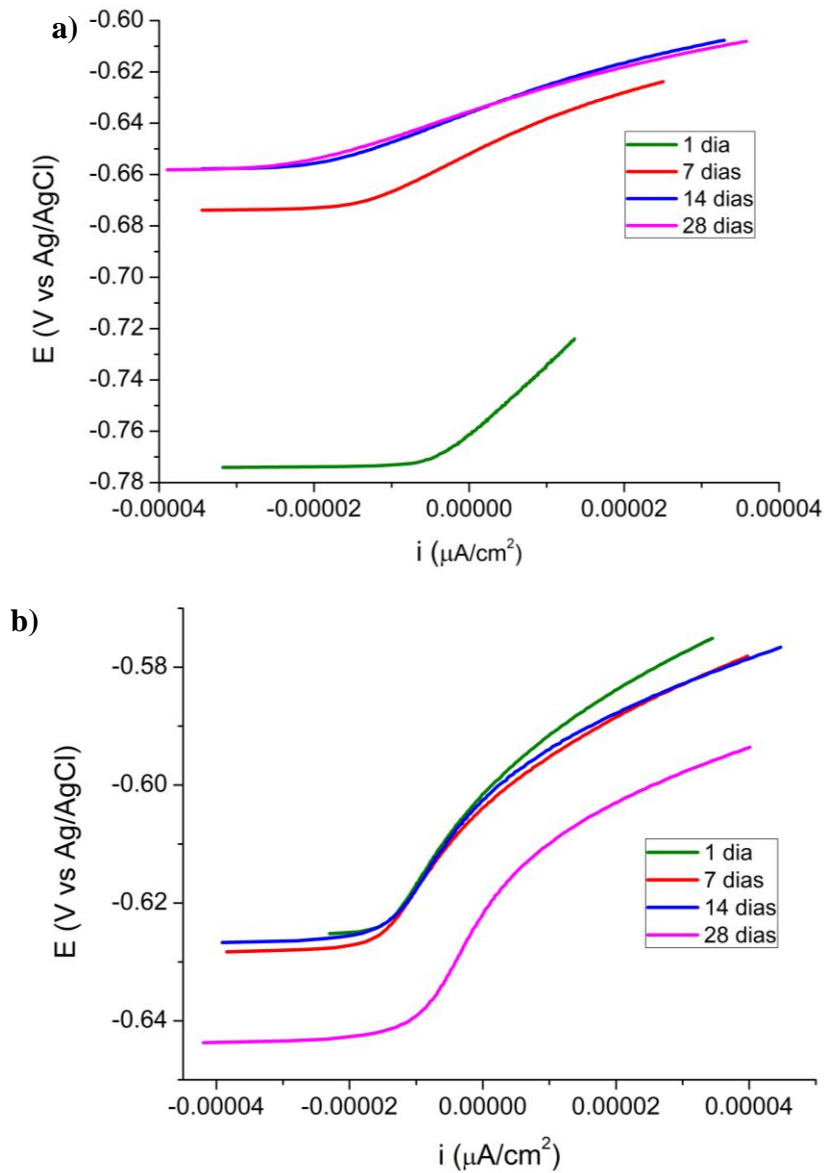


Figura 20. Curvas de resistencia a la polarización de los recubrimientos expuestos 1, 7, 14 y 28 días en solución 3,5% p/p: a) T2O. b) T3SO.