

EVALUACIÓN DE LA MICRODUREZA Y RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE  
RECUBRIMIENTOS DE  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  DEPOSITADOS MEDIANTE PROYECCIÓN  
TÉRMICA POR LLAMA EN ACEROS AL CARBONO AISI-SAE 1020 Y ASTM A572

Juan Fernando Pieschacón Hurtado

Trabajo de Grado para Optar al Título de Magister en Ingeniería de Materiales

Director

Andrés Giovanni González Hernández

Doctor en Ingeniería

Codirector

Mauricio Rincón Ortiz

Doctor en Ciencia y Tecnología Mención Materiales

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencias de los Materiales

Maestría en Ingeniería de Materiales

Bucaramanga

2024

### **Dedicatoria**

Este trabajo se dedica a mi padre celestial a quien le debo todo, a mi padre terrenal quien ha sido mi más grande apoyo, y a toda mi familia que me han acompañado con sus oraciones y cariño.

### **Agradecimientos**

Se extiende un especial agradecimiento a la empresa ACESCO y al ingeniero Kevin Ferney Hernández por su apoyo a este proyecto, quienes generosamente nos ayudaron con la realización del ensayo de exposición a niebla salina.

De igual manera, se agradece profundamente al grupo de investigación GIMAT, a la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencias de Materiales, la Facultad de Ingeniería Físicoquímicas y la Universidad Industrial de Santander, por dedicar sus recursos e instalaciones para sacar adelante este proyecto, a los profesores Andrés y Mauricio, y a los técnicos Mayerly, Laura y Mario por su apoyo y compañía durante el proyecto. También, se agradece al proyecto de investigación de la Universidad Industrial de Santander con código 2512, titulado “Evaluación de la microestructura, propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión de recubrimientos de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  elaborados a partir de proyección térmica por combustión para aplicaciones en ambientes marinos”, por el apoyo financiero en este trabajo.

**Tabla de Contenido**

	<b>Pág.</b>
Introducción .....	12
1. Marco Teórico.....	15
1.1 Corrosión en ambientes marinos.....	15
1.2 La proyección térmica como método para controlar la corrosión .....	16
1.3 Proyección térmica por llama de oxiacetileno .....	19
1.4 El sistema de recubrimientos $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ .....	20
2. Objetivos .....	24
2.1 Objetivo General .....	24
2.2 Objetivos Específicos.....	24
3. Metodología .....	24
3.1 Preparación de los materiales.....	24
3.2 Elaboración de los recubrimientos.....	26
3.3 Caracterización de los recubrimientos .....	28
3.4 Ensayo de microdureza .....	30
3.5 Ensayo de niebla salina.....	31
3.6 Ensayos electroquímicos.....	31
4. Resultados y discusión .....	34
4.1 Caracterización de la materia prima cerámica .....	34
4.2 Caracterización de los recubrimientos cerámicos.....	34
4.3 Ensayo de microdureza.....	41
4.4 Ensayo de niebla salina.....	44

4.5 Ensayos electroquímicos.....	48
5. Conclusiones.....	66
Referencias bibliográficas.....	68

**Lista de Tablas**

	<b>Pág.</b>
Tabla 1 <i>Parámetros de la proyección por llama</i> .....	27
Tabla 2 <i>Nomenclatura de los recubrimientos fabricados, incluyendo los sustratos sin recubrimiento</i> .....	29
Tabla 3 <i>Microdureza Vickers</i> .....	41
Tabla 4 <i>Resistencia a la polarización (<math>\Omega \cdot \text{cm}^2</math>)</i> .....	50
Tabla 5 <i>Velocidad de corrosión de los recubrimientos</i> .....	62

**Lista de Figuras**

	<b>Pág.</b>
Figura 1 <i>Esquema de la proyección térmica por llama de oxiacetileno</i> .....	17
Figura 2 <i>Perfil de temperatura y perfil de llama según su tipo</i> .....	21
Figura 3 <i>Metodología experimental del proyecto</i> .....	25
Figura 4 <i>Esquema de las rutinas de proyección</i> .....	28
Figura 5 <i>Instrumentos empleados en la proyección térmica</i> .....	29
Figura 6 <i>Esquema de los montajes de las pruebas electroquímicas</i> .....	32
Figura 7 <i>Micrografías y difractograma de los polvos</i> .....	35
Figura 8 <i>Micrografías transversales de los recubrimientos</i> .....	38
Figura 9 <i>Resultados EDS de las fases del recubrimiento</i> .....	39
Figura 10 <i>Espesor y porosidad de los recubrimientos</i> .....	39
Figura 11 <i>Patrones de difracción de rayos X de los recubrimientos</i> .....	40
Figura 12 <i>Huella de la microindentación Vickers</i> .....	43
Figura 13 <i>Registro fotográfico de niebla salina de los recubrimientos sobre acero AISI/SAE 1020</i> .....	45
Figura 14 <i>Registro fotográfico de niebla salina de los recubrimientos sobre acero ASTM A572 47</i>	
Figura 15 <i>Circuitos equivalentes</i> .....	49
Figura 16 <i>Diagramas de Nyquist</i> .....	51
Figura 17 <i>Diagramas de Bode de la magnitud de la impedancia</i> .....	56
Figura 18 <i>Diagramas de Bode del ángulo de desfase</i> .....	58
Figura 19 <i>Curvas de polarización</i> .....	61

Figura 20 *Resultados EDS de los recubrimientos tras 28 días de exposición al medio corrosivo*63

Figura 21 *Registro fotográfico de las probetas tras los 28 días de exposición al medio salino ..* 64

### Glosario

**AISI/SAE:** american iron and steel institute/society of automotive engineers

**ASTM:** american society for testing and materials

**EDS:** energy dispersive x-ray spectroscopy

**EIS:** electrochemical impedance spectroscopy

**DRX:** difracción de rayos x

## Resumen

**Título:** Evaluación de la microdureza y resistencia a la corrosión de recubrimientos de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositados mediante proyección térmica por llama en aceros al carbono AISI/SAE 1020 y ASTM A572.\*\*

**Autor:** Juan Fernando Pieschacón Hurtado<sup>††</sup>

**Palabras Clave:** Óxido de cromo, óxido de aluminio, porosidad, impedancia, velocidad de corrosión.

**Descripción:** Los recubrimientos cerámicos fueron elaborados por proyección térmica sobre los aceros al carbono AISI/SAE 1020 y ASTM A572 gr50. Tres mezclas de polvos con proporciones de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en peso fueron elaboradas para las proyecciones de los recubrimientos empleando una llama oxidante. Se evaluó la microdureza de estos recubrimientos y se comparó con valores tomados de la literatura, donde se encontró que los recubrimientos elaborados en este proyecto presentaron valores similares a los elaborados por técnicas como la proyección por plasma atmosférico (APS) o la proyección a alta velocidad (HVOF). La resistencia a la corrosión ambiental se evaluó mediante la exposición a niebla salina durante 28 días, tomándose registro fotográfico cada 7 días, donde se encontró que las proporciones de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eran las más adecuadas para proteger contra la corrosión en ambientes húmedos no sumergidos. Por otro lado, la resistencia a la corrosión se determinó cuantitativamente a partir de la medición de la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) mediante espectroscopía de impedancia electroquímica, y la densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) mediante una curva de polarización. Estos ensayos mostraron que la proporción Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentaba los mejores resultados, debido a su elevado  $R_p$  (superior a 220 k $\Omega$ \*cm<sup>2</sup>) respecto a los demás recubrimientos, en particular sobre el acero AISI/SAE 1020. Finalmente, se determinó la velocidad de corrosión de los recubrimientos mediante el método de extrapolación de Tafel y se encontró que el recubrimiento Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue el más resistente a la corrosión.

---

\*\* Título de grado de maestría

<sup>††</sup> Universidad Industrial de Santander, Facultado de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencias de Materiales, director Andrés Giovanni González Hernández, doctor en Ingeniería, codirector Mauricio Rincón Ortiz, doctor en Ciencia y Tecnología Mención Materiales.

### Abstract

**Title:** Assessment of microhardness and corrosion resistance of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings deposited by flame thermal spraying on carbon steels AISI/SAE 1020 and ASTM A572\*

**Author(s):** Juan Fernando Pieschacón Hurtado ‡‡

**Key Words:** Chromium oxide, Aluminum oxide, porosity, impedance, corrosion rate.

**Description:** The ceramic coatings were elaborated by flame spraying onto carbon steels AISI/SAE 1020 and ASTM A572 gr50. Three powder mixtures with weight proportions of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were used to fabricate the coatings by flame spraying using an oxidizing flame. The microhardness of these coatings was evaluated and compared with values taken from the literature, where it was found that the coatings developed in this work exhibited similar values to those produced by techniques such as atmospheric plasma spraying (APS) or high-velocity oxy-fuel (HVOF) spraying. Environmental corrosion resistance was assessed by exposure to salt spray for 28 days, with photographic records taken every 7 days. It was found that the proportions of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were most suitable for protection against corrosion in non-submerged humid environments. Additionally, corrosion resistance was quantitatively determined by measuring the polarization resistance (R<sub>p</sub>) using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and the corrosion current density (i<sub>corr</sub>) using a polarization curve. These tests showed that the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> proportion exhibited the best results, attributed to its high R<sub>p</sub> (over 220 kΩ\*cm<sup>2</sup>) compared to the other coatings, particularly on AISI/SAE 1020 steel. Finally, the corrosion rate of the coatings was determined using the Tafel extrapolation method, revealing that the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating was the most corrosion-resistant.

---

\* Master's Degree Work

‡‡ Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencias de Materiales, director Andrés Giovanni González Hernández, doctor in Engineering, codirector Mauricio Rincón Ortiz, doctor in Science and Technology  
Mention Materials.

## Introducción

El acero al carbono es uno de los materiales más usados a nivel mundial en sectores como la producción de energía, la industria química, la construcción, la extracción minera, la automotriz, entre otras, debido a su elevada resistencia mecánica y bajo costo (Sreenivas Rao et al, 2018). Al utilizar este material, es crucial considerar su baja resistencia a la corrosión, lo que implica la necesidad de diseñar métodos para prevenir o mitigar este fenómeno. Esto se puede lograr mediante técnicas como la protección catódica, la protección anódica, la aplicación de recubrimientos como barrera, o modificando tanto el material como el entorno en el que se encuentra (Huang y Zhang, 2018). La investigación sobre estos métodos de protección contra la corrosión es fundamental y necesaria, ya que este fenómeno representa un gasto para la economía mundial del 3.5-5% del PIB (producto interno bruto) en países desarrollados, y es aún más alto en países con economías emergentes como Colombia y América Latina (Linares y González, 2018; Tafur et al, 2016). La corrosión puede ser más intensa en ambientes con alto contenido de humedad, y particularmente, en ambientes marinos, ya que el ion cloruro, presente en la sal de mar, favorece la formación de oxihidróxidos de hierro, acelerando la corrosión (De la Fuente et al., 2015; Ma et al., 2009).

Entre los métodos de protección contra la corrosión, los recubrimientos son los más usados, ya que existe un gran abanico de técnicas para su aplicación, los cuales otorgan propiedades funcionales y acabados estéticos a los elementos que estos protegen. Una técnica ampliamente empleada para la aplicación de recubrimientos es la proyección térmica, la cual permite elaborar recubrimientos cerámicos, metálicos y poliméricos mediante la aspersion de partículas fundidas o parcialmente fundidas sobre una gran variedad de materiales (Fauchais et al, 2014). Cuando se aplica un recubrimiento, este debe presentar propiedades superiores a los del material base en

función de lo que requiera su aplicación; en el caso del control de la corrosión, estos deben tener buena estabilidad química, buena adherencia sobre el sustrato y un acabado uniforme. Generalmente, los materiales cerámicos son inertes químicamente, presentan elevada dureza, resistencia al desgaste y es posible lograr una buena tenacidad a la fractura, lo que los convierte en buenos candidatos para hacer recubrimientos eficaces y duraderos. Este tipo de materiales pueden ser aplicados mediante proyección térmica y se pueden obtener recubrimientos cerámicos de buena adherencia y con acabado uniforme, aunque en algunos casos los defectos en la microestructura del recubrimiento pueden afectar su rendimiento. Por ejemplo, técnicas de densificación para cerámicos como las transformaciones de fase o la precipitación de soluciones sólidas entre partículas están siendo estudiadas para adaptar los recubrimientos cerámicos y mejorar su desempeño (Chráska et al, 1997; Lu et al, 2019; Yang et al 2012).

Dentro de los materiales cerámicos, el óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) es un material muy usado como recubrimiento aplicado por proyección térmica debido a su elevada estabilidad química, resistencia al desgaste y tenacidad a la fractura (Sreenivas Rao et al, 2018). En recubrimientos de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , la adición de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) resulta conveniente, pues comparten estructura cristalina, lo que les otorga solubilidad total. Por lo tanto, esta investigación evaluó la capacidad protectora de recubrimientos de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  con diferentes adiciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para su aplicación en ambientes marinos, por medio de técnicas electroquímicas (espectroscopia de impedancia electroquímica y polarización lineal) y no electroquímicas (niebla salina). Por último, se evaluó microdureza de los recubrimientos y se relacionó con su microestructura. De esta forma, este trabajo intenta responder la siguiente pregunta de investigación:

*“¿Es posible elaborar recubrimientos de  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  sobre sustratos de acero al carbono por la técnica de proyección térmica por combustión con una buena capacidad protectora expuestos en ambientes marinos y relacionarlos con su microestructura?”*

## 1. Marco Teórico

En la corrosión del acero y las aleaciones ferrosas, varios factores juegan un papel crucial. Estos incluyen la composición del material, la presencia de elementos de aleación que puedan formar una capa pasiva o protectora, la corrosividad del medio, agentes oxidantes que aceleran la degradación del material, el ataque de microorganismos que facilitan la corrosión, así como la acción conjunta de otros fenómenos como la erosión por partículas abrasivas o cavitación, y la aplicación de esfuerzos o ciclos térmicos sobre la pieza. En función de la aplicación se diseña el sistema para que pueda soportar ante las condiciones que se le imponen; uno de los métodos que se han estudiado recientemente es la aplicación de recubrimientos por proyección térmica. En las siguientes páginas se presentará la información más relevante como la corrosión en ambientes marinos, así como los parámetros importantes para aplicar la proyección térmica como una posible solución a este problema.

### 1.1 Corrosión en ambientes marinos

La corrosividad de los ambientes marinos para las aleaciones ferrosas se ha relacionado con la concentración del ion cloruro  $\text{Cl}^-$ , el cual favorece la oxidación del hierro formando oxihidróxidos y cloruros de hierro. El efecto es más intenso cuando el material es expuesto a un ambiente con alta humedad, ya que el agua facilita la difusión de los iones cloruro, así como la disolución del cloruro de hierro que se forma cuando existe un medio acuoso (Jia et al., 2020; Misawa et al, 1974; Nishimura et al, 1995; Nishimura et al., 2000; Ohtsuka y Tanaka., 2015; Sadeghimeresht et al., 2019). Aunque algunos materiales como el acero inoxidable, que forman capas pasivas de óxidos metálicos de cromo o cromo-molibdeno, han demostrado una mayor resistencia contra la corrosión, su eficacia disminuye considerablemente cuando aumenta la

concentración del ion cloruro (Song et al., 2019; X. Wang et al., 2021; Zhang et al., 2021). Por esta razón, los estudios sobre corrosión en ambientes marinos se centran en controlar la difusión del agua de mar hasta la superficie mediante pinturas, o por medio de ánodos de sacrificio; elementos que se le adhieren a la pieza con una mayor tendencia a corroerse (Huang y Zhang, 2018).

Otros factores que afectan negativamente el material son la presencia de microorganismos que favorecen la oxidación del hierro y los moluscos que se adhieren a la superficie del metal y ocasionan corrosión por rendijas (Blackwood et al., 2017; Procópio, 2019; Xu et al., 2022). En aplicaciones de transporte de agua de mar como tuberías o bombas, la presencia de arena o las burbujas generadas por cavitación aceleran la degradación del material removiendo los recubrimientos o capas pasivas que pueda tener el material exponiendo el metal al agua salada (Deng et al., 2020; Hao et al., 2020; Y. Wang et al., 2020).

## **1.2 La proyección térmica como método para controlar la corrosión**

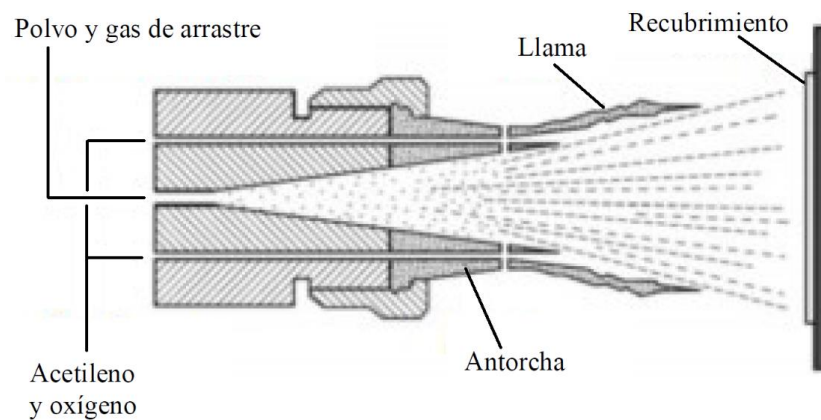
La proyección térmica comprende un conjunto de técnicas para la elaboración de recubrimientos, las cuales consisten en la superposición de partículas fundidas o parcialmente fundidas llamadas “splats” sobre la superficie de un material sustrato, siendo estas impulsadas por un chorro de gas calentado por una llama, un arco eléctrico o un arco de plasma (Fauchais et al., 2014). Por medio de la proyección térmica es posible fabricar recubrimientos con materiales metálicos, cerámicos y poliméricos, así como usar compuestos intermetálicos, mezclas de metales y cerámicos (conocidas como “cermets”) y materiales compuestos reforzados por partículas, fibras o capas (Davis, 2004). Un esquema de la proyección térmica por llama se presenta en la figura 1.

Varios autores han estudiado la viabilidad de los recubrimientos cerámicos elaborados por proyección térmica para la protección contra la corrosión, en particular cuando se aplica en

condiciones donde la resistencia al desgaste o las altas temperaturas están presentes (Fantozzi et al., 2017; Matthews et al., 2013; Saremi et al., 2013). Mientras que, a bajas temperaturas la aplicación de recubrimientos de materiales que sirvan como ánodos de sacrificio ha mostrado ser una solución viable para proteger el acero en ambientes marinos (Grinon-Echaniz et al., 2021; Syrek-Gerstenkorn et al., 2020). En ambos casos, para los recubrimientos que funcionen como barrera, los defectos microestructurales (porosidad y grietas) son la característica que más influye en el desempeño de estos ya que a través de los poros puede filtrar el medio corrosivo hasta la superficie del sustrato. Por lo mismo, métodos que permitan disminuir los defectos microestructurales del recubrimiento como con la presión en frío o la formación de fases entre compuestos se han investigado para mejorar su desempeño (Arrabal et al., 2010; Dhakar et al., 2016a; Yang et al., 2012).

### Figura 1

*Esquema de la proyección térmica por llama de oxiacetileno.*



Adaptado de: *Thermal Spray Fundamentals: From Powder to Part* (p. 230), por P. L. Fauchais, J. V. R. Heberlein, y M. Boulos, 2014, Springer.

Los materiales con los que se elaboran los recubrimientos por proyección térmica suelen pertenecer a la familia de los metales, los cerámicos, o los cermets. Los recubrimientos metálicos

pueden funcionar tanto aislando el sustrato del medio como cumpliendo el rol de un ánodo de sacrificio (Dejun y Zhang, 2019; Syrek-Gerstenkorn et al., 2020). Los compuestos cermets aportan una elevada dureza y resistencia al desgaste gracias a la adición de material cerámico. Por otro lado, los recubrimientos cerámicos actúan como barrera entre el sustrato y el medio, aportando elevada resistencia al desgaste, un buen aislamiento térmico y mejorando su resistencia a la corrosión (Arora et al., 2020; Benegra et al., 2010; Conze et al., 2021; Pinzón et al., 2018; Sadeghimeresht et al., 2016). Entre los materiales más usados como metales están el Ni, Al, Cr y Co y como cerámicos están el WC, SiC,  $\text{Cr}_2\text{C}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , YSZ (zirconia estabilizada con itria), así como las diversas mezclas entre ellos.

El rendimiento del recubrimiento también se ve afectado por los parámetros de proyección y la preparación del sustrato. Factores como la temperatura de operación de la antorcha, determinada por la intensidad de la corriente o la proporción entre el gas combustible y el comburente, la distancia de rociado, y la rugosidad y limpieza del sustrato, han demostrado tener un impacto positivo en el resultado final del recubrimiento. Estos hallazgos resaltan la importancia de una adecuada preparación superficial del sustrato y la identificación de los parámetros óptimos de proyección, que varían según la técnica utilizada (Castellanos et al., 2017; Dhakar et al., 2016b; Cadavid et al., 2016; Kar et al., 2017).

Las técnicas de proyección térmica se dividen dependiendo de cómo se calienta el chorro de partículas que forma el recubrimiento. Cuando la materia prima es calentada por una llama, se tiene la técnica de proyección térmica por llama, fue la primera técnica fabricada (~1910) y puede acelerar partículas hasta los 100 m/s y 3000°C. La proyección térmica por detonación (D-gun) consiste en mezclar el combustible, el oxígeno y la materia prima en un tubo o barril y encenderlo mediante una chispa para que se proyecten sobre el sustrato a una elevada velocidad. La proyección

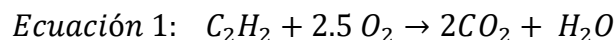
térmica de alta velocidad (HVOF) logra propulsar las partículas a velocidades supersónicas, al igual que la proyección térmica por detonación, con la ventaja de proveer un flujo constante de material. La proyección térmica por arco eléctrico calienta la materia prima, alimentada en forma de alambres, mediante un arco eléctrico entre las puntas de estos. Este arco eléctrico funde las puntas de los alambres y mediante un gas de arrastre, permite fabricar recubrimientos con buenas propiedades. Por contraparte, esta técnica solo admite recubrimientos metálicos y, en muchos casos, es necesario usar un gas de arrastre inerte para que no se formen óxidos metálicos en el recubrimiento. La proyección térmica por plasma atmosférico usa un arco de plasma que se obtiene separando los electrones de un átomo o molécula mediante un campo eléctrico, lo que forma iones positivos y negativos. La cinética de recombinación de los iones libera una gran cantidad de energía, calentando el plasma a más de 20.000°C. Este arco de plasma se puede emplear para calentar la materia prima para elaborar recubrimientos, pero requiere antorchas hechas con materiales especiales que resistan elevadas temperaturas, así como sistemas de refrigeración muy eficientes para evitar la degradación de los componentes. La proyección térmica por arco de plasma se puede realizar a condiciones atmosféricas o dentro de una cámara con condiciones controladas, incluido al vacío (Davis., 2004; Fauchais et al., 2014). A continuación, se profundiza sobre la técnica de proyección térmica por llama, ya que este fue el método utilizado para fabricar los recubrimientos en este trabajo.

### **1.3 Proyección térmica por llama de oxiacetileno**

La proyección térmica por llama es una técnica de proyección térmica donde el material es calentado por la combustión de un gas, el cual puede ser metano, propano, etileno, propileno, acetileno, metilacetileno o hidrógeno, no obstante, se prefiere el acetileno a las demás opciones debido a su mayor temperatura de combustión y menor consumo de oxígeno (Fauchais et al.,

2014). Como se presentó en la figura 1, la materia prima del recubrimiento es llevada hasta la antorcha por un gas de arrastre inerte, usualmente nitrógeno o helio, donde ocurre la reacción de combustión y la fusión de las partículas, para ser proyectadas sobre el sustrato.

Uno de los parámetros que se pueden variar en la proyección térmica por llama es la relación entre la cantidad de combustible y de oxígeno que se emplea para la combustión donde se pueden obtener llamas oxidantes (con un exceso de oxígeno), llamas reductoras (con exceso de combustible) y llamas neutras (con la cantidad precisa para que reaccione todo el combustible y el oxígeno). Las llamas de acetileno requieren 2.5 moles de O<sub>2</sub> por cada mol de combustible para tener una mezcla estequiométrica, como lo muestra la ecuación 1. A pesar de que esta llama es la que genera el pico de temperatura más elevado, Cadavid et al. (2016) encontraron que una llama oxidante presenta un perfil de temperatura más homogéneo y produce mejores recubrimientos. La figura 2 muestra la temperatura máxima alcanzada por la llama de acetileno respecto a la relación volumétrica con el oxígeno, así como el perfil de temperatura de la llama y el esquema de cada tipo de llama.



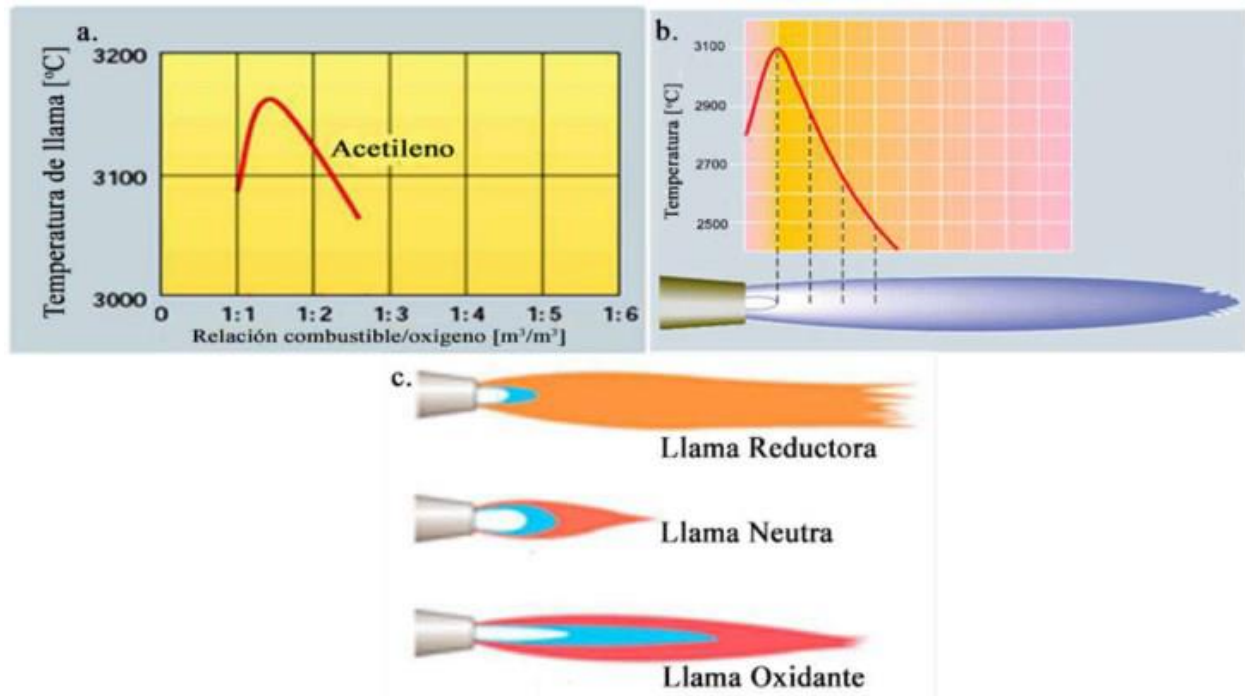
#### **1.4 El sistema de recubrimientos Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

El sistema de recubrimientos de óxidos metálicos Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ha sido estudiado por diferentes autores, siendo aplicados sobre diversos sustratos y a través de diferentes técnicas. Tanto el Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comparten la misma estructura cristalina (hexagonal compacta para los aniones de O<sup>2-</sup> y con 2/3 partes de los intersticios ocupados por los cationes de Al<sup>3+</sup> y Cr<sup>3+</sup> formando un arreglo octagonal), esto permite la precipitación de una solución sólida en la interfase de los splats debido a los fenómenos de difusión, lo que reduce los defectos microestructurales del recubrimiento y

mejora sus propiedades mecánicas (Chráska et al., 1997; Yang et al., 2012). En particular, Yang et al. (2012), encontraron que la compatibilidad de las estructuras cristalinas de estos materiales mezclados con las altas temperaturas de la proyección térmica permitía la difusión de átomos de cromo hacia la estructura de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , aumentando considerablemente la adhesión entre las partículas fundidas, disminuyendo la porosidad e impactando positivamente en la tenacidad a la fractura y la resistencia al doblez.

## Figura 2

*Perfil de temperatura y perfil de llama según su tipo.*



Nota: a) Temperatura de la llama en función de la relación de combustible con oxígeno, b) Perfil térmico de la llama, c) Esquema y zonas de cada tipo de llamas. Adaptado de: Estudio de las llamas oxiacetilénicas usadas para proyección térmica (p. 17). Por E. Cadavid. I, 2016. Revista Colombiana de Materiales.

Otros estudios han evaluado el comportamiento de los recubrimientos de  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  elaborados por diferentes técnicas de proyección térmica en conjunto con otros materiales con la intención de mejorar sus propiedades mecánicas como la microdureza o la resistencia al desgaste, al igual que la resistencia a la corrosión. Para este sistema particular se suelen preferir las mezclas con otros óxidos metálicos como el  $\text{ZrO}_2$  o el  $\text{TiO}_2$ ; estas mezclas han mostrado mejoras en el desempeño de los recubrimientos ante desgaste, aumentando su dureza, su tenacidad y disminuyendo su porosidad, lo que indica un mejor comportamiento ante la corrosión (Abdel-Samad et al., 2000; Babu et al., 2018; Bolelli et al., 2021; Conze et al., 2021; Grimm et al., 2021; Pinzón et al., 2018; Sreenivas Rao et al., 2018). En otros estudios se han evaluado el comportamiento del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mezclado con intermetálicos de Cr, Ni, Al, Y y Co, encontrando resultados favorables para mejorar las propiedades tribológicas y de resistencia contra la corrosión del recubrimiento (Bolelli et al., 2015; Guo et al., 2021).

Los recubrimientos de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  han sido estudiados variando su composición, así como con la aplicación de tratamientos químicos y físicos para reducir su porosidad y mejorar sus propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión (Das et al., 2018; Leivo et al., 1997). Se ha encontrado en recubrimientos de  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  elaborados por proyección térmica por plasma, un incremento en las propiedades mecánicas como dureza, tenacidad a la fractura y resistencia al doblez para ciertas proporciones, esto es debido a que existe difusión de Al y Cr entre los splats, aumentando la adherencia de los splats entre ellos y reduciendo los defectos microestructurales del recubrimiento (Yang et al., 2012). Otros estudios evaluaron las propiedades mecánicas y de resistencia contra la corrosión de recubrimientos de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  elaborados por detonación y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por plasma atmosférico sobre Ti6Al4V, encontrando un mejor comportamiento cuando se agrega  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Babu et al., 2018). Un enfoque más mecánico sobre acero AISI SAE 1020 fue

realizado por otros autores, donde buscaron las condiciones necesarias para obtener las mejores propiedades mecánicas del recubrimiento, aplicando tratamientos de recocido y evaluando el efecto sobre la microestructura de los recubrimientos en función de estos tratamientos, tras los cuales concluyeron que la presencia de la fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  aumenta la dureza, la resistencia al desgaste y el módulo de Young mientras disminuye su porosidad y rugosidad (Dhakar et al., 2016a; Dhakar et al., 2016b).

Debido a lo anterior, se espera que la adición de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a los recubrimientos de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  fabricados por proyección térmica por llama favorezca las características del recubrimiento (Yang et al., 2012), disminuyendo la porosidad y aumentando la dureza. Mientras que, la capacidad protectora del recubrimiento debería aumentar con el transcurso del tiempo de exposición al medio marino artificial, como lo indicaron Pinzón et al. (2018).

## 2. Objetivos

### 2.1 Objetivo General

Evaluar la microestructura, la microdureza y la capacidad protectora de recubrimientos de  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  elaborados mediante proyección térmica por combustión sobre aceros AISI/SAE 1020 y ASTM A572.

### 2.2 Objetivos Específicos

Analizar la estabilidad química de los recubrimientos de  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ , por medio técnicas electroquímicas y el ensayo de niebla salina, como mecanismo de protección contra la corrosión en aceros AISI/SAE 1020 y ASTM A572.

Evaluar la microestructura y la microdureza de los recubrimientos de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  con 10%, 20% y 30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en peso.

Determinar la influencia de la relación en peso de  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  sobre la capacidad protectora de los recubrimientos elaborados por proyección térmica por combustión.

## 3. Metodología

La metodología experimental del proyecto se resume en la figura 3. A continuación se presentan los equipos, técnicas, normas y parámetros empleados para este proyecto.

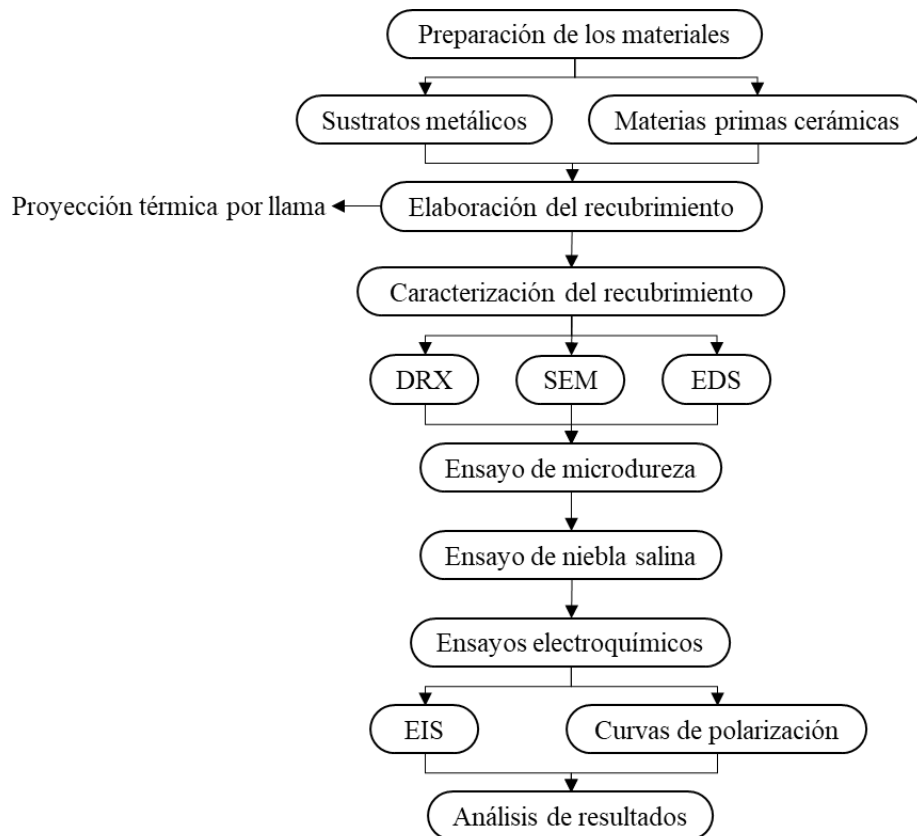
### 3.1 Preparación de los materiales

Los sustratos usados en el proyecto fueron dos referencias de acero al carbono: AISI/SAE 1020 y ASTM A572 grado 50. Estos aceros fueron escogidos debido a su aplicación como aceros

estructurales, siendo el AISI/SAE 1020 un acero con buena maquinabilidad y soldabilidad, y el acero ASTM A572 un acero estructural de alta resistencia.

### Figura 3

#### *Metodología experimental del proyecto*



Nota: La figura representa la metodología seguida durante el proyecto para fabricar y evaluar los recubrimientos según los objetivos planteados.

El sustrato de acero AISI/SAE 1020 se adquirió en forma de barras de 1 pulgada de diámetro, estas fueron cortadas en secciones de 1 cm de espesor, y se les realizó una perforación no pasante en una cara para poder introducir un tornillo. El sustrato de acero ASTM A572 se adquirió en la forma de una lámina de 8mm de espesor, esta lámina se mandó cortar en cuadrados de 7 cm de lado y también se maquinó una perforación no pasante por una de las caras para poder introducir un tornillo. El tornillo mencionado se usó en el montaje como mecanismo de sujeción

de los sustratos en una placa metálica para la proyección. Igualmente, dicho tornillo se usó para la conexión eléctrica en los ensayos electroquímicos. La superficie no maquinada (sobre la que se realizó el recubrimiento) de las probetas de acero AISI/SAE 1020 fueron desbastadas con un papel de lija de SiC #80 para eliminar el acabado dejado por el maquinado, mientras que la cara de los recortes de acero ASTM A572 se trabajaron con una grata para remover la capa de óxido que se había formado. Finalmente, ambos materiales se pasaron por una cámara de “*sand blasting*”, donde se usó un chorro abrasivo de corindón para remover los restos de óxido que pudieran tener el sustrato antes de ser recubierto y generar una superficie rugosa que favorezca la adherencia del recubrimiento.

Se emplearon polvos cerámicos comerciales de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de referencia MEC 707<sup>TM</sup> y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de referencia Saint Gobain Thermal Spray Powders #184. La morfología y fases de los polvos fueron determinadas mediante microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X, realizados en el Laboratorio de Microscopía y Laboratorio de Difracción de Rayos X, respectivamente, de la Universidad Industrial de Santander. Se fabricaron 3 mezclas con estos polvos: la primera con 10% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la segunda con 20% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y la tercera con 30% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por medio de agitación mecánica. Las mezclas fueron calentadas en una estufa a 105°C durante al menos una hora previa a la proyección para eliminar la humedad de los polvos.

### **3.2 Elaboración de los recubrimientos**

Los recubrimientos se fabricaron con la técnica de proyección térmica por llama usando el equipo de proyección MEC POWDER FLAME SPRAY SYSTEM POWDERJET-86 II, con mezcla de gases oxígeno ( $\text{O}_2$ ), acetileno de combustible ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) formando una llama oxidante y nitrógeno

(N<sub>2</sub>) como gas de arrastre del polvo. Los parámetros empleados en la proyección se presentan en la tabla 1, mientras el esquema de la rutina de proyección se presenta en la figura 4.

**Tabla 1**

*Parámetros de la proyección por llama*

Parámetro	Valor
Presión de aire [psi]	20
Presión de oxígeno [psi]	35
Presión de nitrógeno [psi]	20
Presión de acetileno [psi]	40
Distancia de proyección [cm]	9
Velocidad de barrido [mm/s]	50
Aceleración de barrido [mm/s <sup>2</sup> ]	200
Frecuencia de rotación del distribuidor [rpm]	14,22
Número de pases de precalentamiento	2
Número de pases de proyección	3
Número de pases de enfriamiento	1

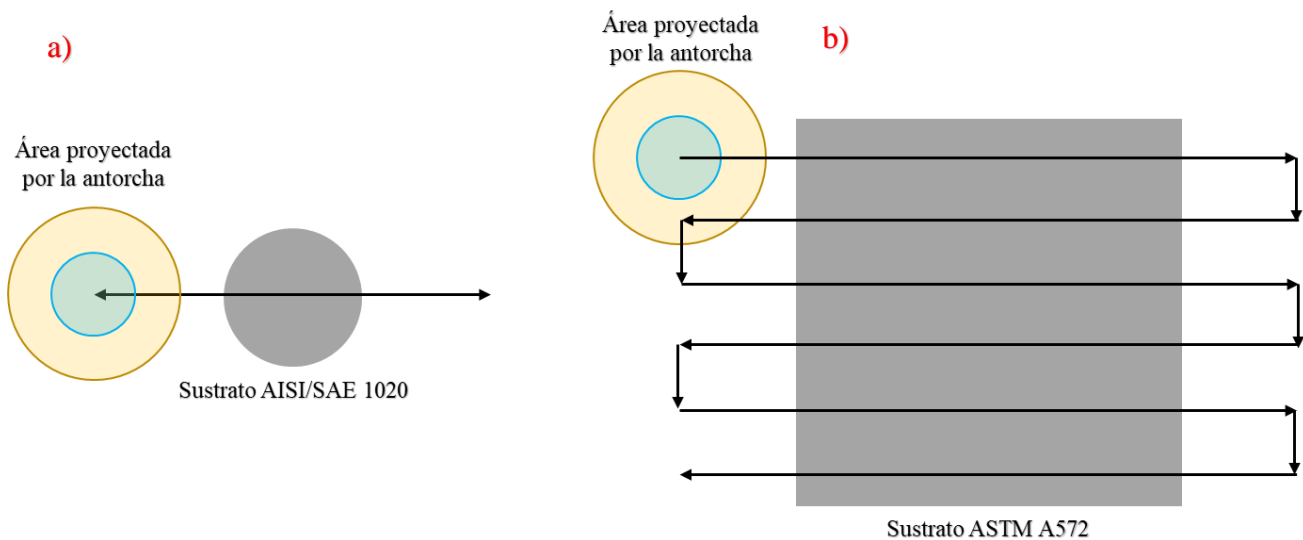
Nota: En la tabla se presentan las presiones de los gases empleados en el proceso de proyección térmica, así como los parámetros del software encargado de mover la antorcha y del equipo distribuidor de polvos.

Los parámetros de proyección fueron escogidos en base a trabajos anteriores (Núñez., 2020; Núñez et al., 2022), quien proyectó polvo de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre acero AISI/SAE 1020. La antorcha de proyección fue operada por medio sistema X-Y manejado por el software AMC 4030, que controla el sistema mecánico siguiendo coordenadas cartesianas. Es importante notar que en la figura 4 respecto al sustrato AISI/SAE 1020 la flecha que indica el movimiento de la llama apunta en ambos sentidos, esto quiere decir que se consideró como un solo pase que la antorcha proyecte en un barrido de ida y de regreso, debido a que es el parámetro que establece el software AMC

4030. Por lo mismo, la rutina sobre acero ASTM A572 se diseñó para que la antorcha pasara sobre cada zona del sustrato dos veces en cada pase. La antorcha sobre el sistema mecánico se muestra en la figura 5. La materia prima del recubrimiento fue suministrada por un distribuidor de polvos por tambor rotativo de referencia MEC PF-700. Una vez terminada la rutina de proyección, se dejó enfriar los recubrimientos, y luego fueron retirados del soporte y almacenados. La nomenclatura de los recubrimientos fabricados se presenta en la tabla 2. Los materiales con nomenclatura A0 y B0 no corresponde a ninguna probeta recubierta, más se establece esa nomenclatura ya que fueron materiales analizados mediante los ensayos electroquímicos (que se explican en la sección 4.6).

#### Figura 4

*Esquema de las rutinas de proyección*



Nota: A) se ve un pase de proyección sobre una probeta de acero AISI/SAE 1020 (ida y regreso).

B) se ve el pase sobre acero ASTM A572. El círculo amarillo y azul representa la llama moviéndose por la superficie del sustrato.

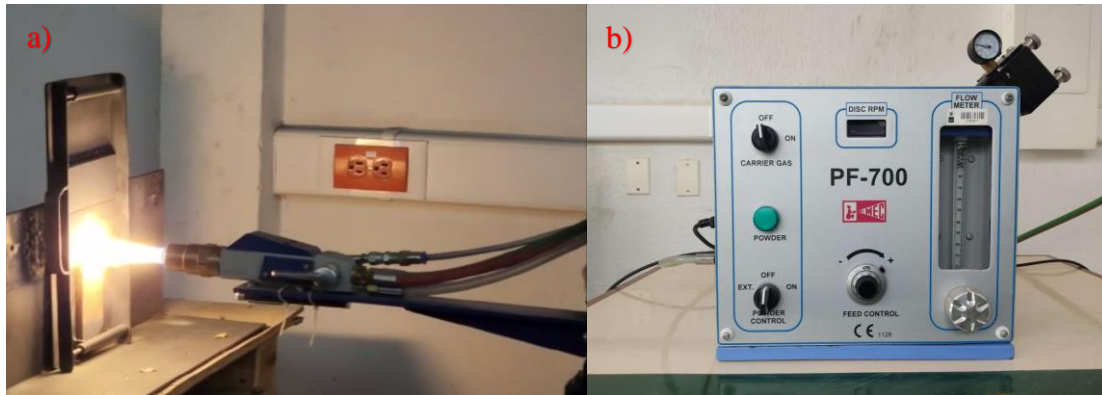
### 3.3 Caracterización de los recubrimientos

Las fases presentes en los recubrimientos se determinaron mediante difracción de rayos X (DRX) en el Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Universidad Industrial de Santander con

el difractor de rayos X D8 Discover. Para las pruebas de DRX fue necesario reducir el espesor del sustrato metálico de las muestras a menos de 4mm mediante maquinado.

**Figura 5**

*Instrumentos empleados en la proyección térmica.*



Nota: A) Sistema mecánico y antorcha de proyección térmica por combustión. B) Distribuidor de polvos MEC PF-700.

**Tabla 2**

*Nomenclatura de los recubrimientos fabricados, incluyendo los sustratos sin recubrimiento.*

Recubrimiento	AISI SAE 1020	ASTM A572 gr 50
Sin recubrimiento	A0	B0
90% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 10% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A1	B1
80% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 20% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A2	B2
70% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 30% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A3	B3

Nota: La nomenclatura se determina con la letra A para los materiales con sustrato AISI SAE 1020 y la letra B para los materiales con sustrato ASTM A572.

Las probetas B1, B2 y B3 usadas en el análisis de microscopía fueron obtenidas de unas placas de 7 cm x 1,5 cm de área. Estas se tenían cortadas previamente de este tamaño para facilitar la preparación para las pruebas de microscopía. Una vez proyectadas se llevaron a un disco de

corte de diamante en donde se extrajeron unas muestras lo suficientemente pequeñas como para poder ser montadas en resina en frío. Las probetas A1, A2 y A3 se montaron en resina en frío directamente después de ser proyectadas. Una vez montadas en resina se llevaron a una máquina de corte de disco diamantado y se realizó un corte transversal, el cual se preparó metalográficamente siguiendo la norma ASTM E1920, pasando por lijas de tamaños 80, 100, 120, 150, 180, 220, 320, 400, 600, 1200 y 1500. Finalmente, las probetas se pulieron con pasta de diamante de 3  $\mu\text{m}$  y 1  $\mu\text{m}$ .

La morfología de los recubrimientos se evaluó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), mientras que su composición química elemental se analizó mediante espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) en el Laboratorio de Microscopía de la Universidad Industrial de Santander para los recubrimientos hechos sobre acero AISI SAE 1020, y en el Centro de Microscopía Avanzada – Laboratorio SEM de la Universidad de Antioquia para los recubrimientos hechos sobre acero ASTM A572. El equipo empleado en el Laboratorio de Microscopía de la Universidad Industrial de Santander fue el microscopio electrónico de barrido Quanta FEG 650, mientras en el Centro de Microscopía Avanzada – Laboratorio SEM de la Universidad de Antioquia se empleó el equipo JEOL-JSM 6490LV, ambos equipos cuentan con un espectrómetro integrado para EDS. El valor de defectos microestructurales se evaluó según la norma ASTM E2109, determinando el porcentaje del área correspondiente a la porosidad y microgrietas.

### **3.4 Ensayo de microdureza**

La microindentación del ensayo de microdureza se llevó a cabo en los laboratorios de la Universidad de Antioquia siguiendo la norma ASTM C1327, aplicando una carga de 300g con un microindentador Vickers (pirámide de diamante) Shimadzu G20 seriesTM. Las mediciones de las

dimensiones de las diagonales se realizaron con un microscopio confocal marca HIROX KH-7700. Para calcular la microdureza se aplicó la ecuación 2.

$$\text{Ecuación 2: } HV = \frac{1,8544 * F}{\bar{d}^2}$$

Donde  $HV$  es la microdureza Vickers en kgf/mm<sup>2</sup>,  $F$  la carga aplicada en kilogramos-fuerza y  $\bar{d}$  el diámetro promedio de las diagonales en milímetros.

### 3.5 Ensayo de niebla salina

El ensayo de niebla salina se realizó en la empresa ACESCO ubicada en el municipio de Barranquilla, Colombia siguiendo la norma ASTM B117 con una cámara de niebla salina de referencia Ascott CC2000iP. En este ensayo se mantuvieron expuestos los recubrimientos durante 28 días y se tomó registro fotográfico después de 7, 14, 21 y 28 días de haber empezado la exposición para realizarse un análisis cualitativo.

### 3.6 Ensayos electroquímicos

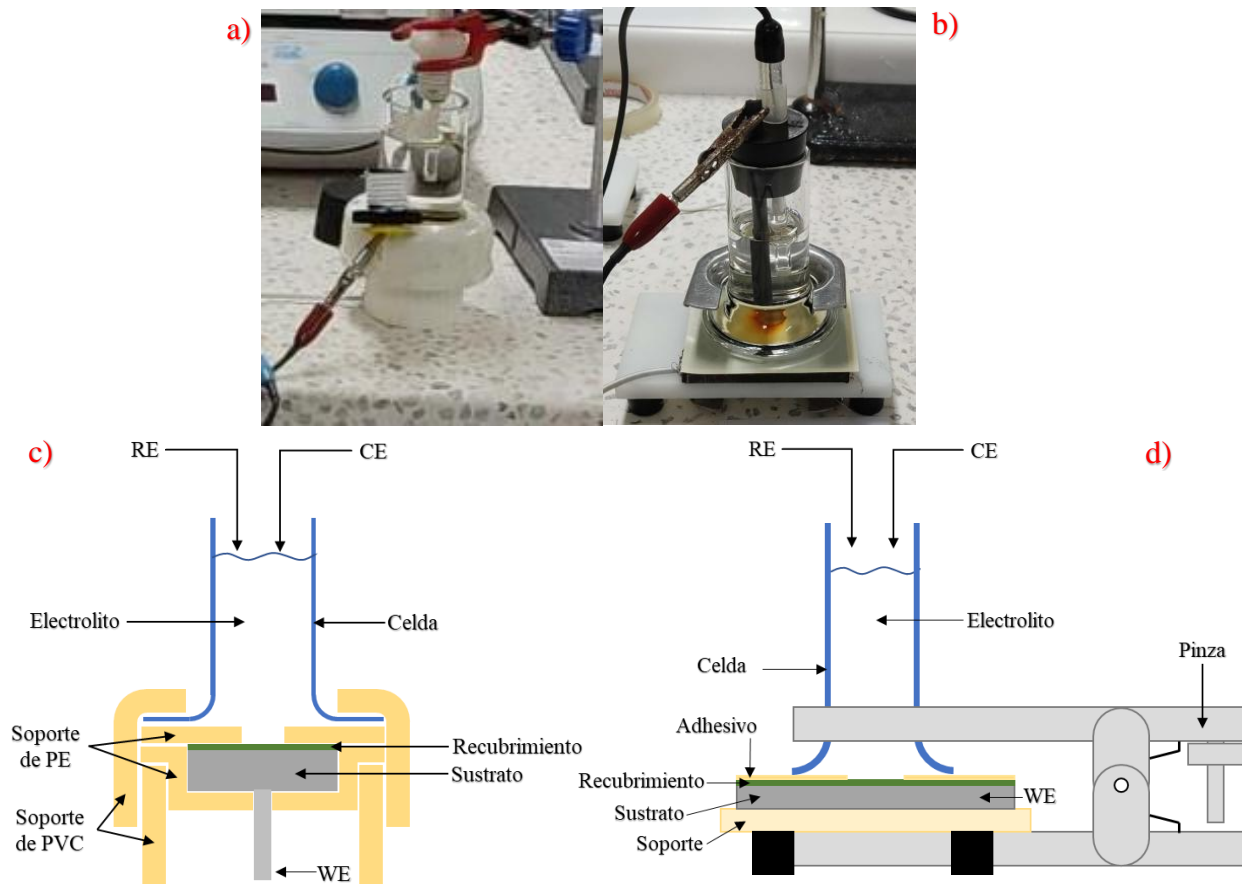
Los ensayos electroquímicos se realizaron en el laboratorio del Grupo de Investigación GIMAT de la Universidad Industrial de Santander. Los montajes experimentales empleados se detallan en la figura 6. Para llevar a cabo los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) y curvas de polarización, se utilizó el potencióstato-galvanostato Gamry Interface 1000.

El montaje presentado en las figuras 6a y 6c fue elaborado por los investigadores del Grupo de Investigación GIMAT, y se compone de unos elementos de PVC y otros soportes de PE hechos a medida que sirven como base para mantener la pieza en su lugar durante los ensayos y mantener un área de exposición constante. Este montaje se sella mediante una rosca que genera presión, usando “*o-rings*” y silicona líquida para evitar fugas del electrolito en las uniones entre los

elementos. Uno de estos elementos, junto con un “*o-ring*”, tiene la función de limitar el área a  $1\text{ cm}^2$  del material expuesta al electrolito durante todo el tiempo del proyecto y durante los ensayos.

### Figura 6

*Esquema de los montajes de las pruebas electroquímicas*



Nota: a y c) Fotografía y esquema del montaje de los recubrimientos sobre acero AISI/SAE 1020.

b y d) Fotografía y esquema del montaje de los recubrimientos sobre acero ASTM A572. RE: electrodo de referencia, WE: electrodo de trabajo, CE: electrodo auxiliar.

Por otro lado, el montaje mostrado en las figuras 6b y 6d corresponde a la referencia Gamry PTC1 Paint Test Cell, que se compone de un soporte polimérico, una celda de vidrio, un “*o-ring*” y unas pinzas que mantienen todos los elementos unidos bajo presión. Este montaje también fue

sellado con silicona líquida para prevenir fugas del electrolito. El área de la pieza expuesta al electrolito se controló mediante el uso de una lámina adhesiva con un agujero de 1cm<sup>2</sup>.

Las conexiones de los electrodos de trabajo, auxiliar y de referencia se muestran en la figura 6. El electrodo auxiliar (contraelectrodo) empleado en el primer montaje fue una lámina de platino, mientras que el empleado en el segundo fue una barra de grafito. El electrodo de referencia fue un electrodo de calomel saturado (SCE, por sus siglas en inglés) para todos los ensayos. El electrolito usado para los ensayos fue solución de agua marina artificial de referencia ASTM D1141.

Los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica se llevaron a cabo después de 1, 7, 14, 21 y 28 días de exposición al electrolito, determinando el potencial de circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés) antes de cada ensayo. Se varió la frecuencia en el rango de 10 mHz a 100 kHz, aplicando un potencial de amplitud de 5 mV y se verificaron los resultados mediante triplicado. Por otro lado, el ensayo de polarización lineal se realizó tras los demás ensayos electroquímicos el día 28 de exposición, realizando un barrido desde -250 mV hasta 250 mV respecto al potencial de circuito abierto (OCP).

Al finalizar los ensayos electroquímicos se realizó un análisis cualitativo del daño ocasionado por el medio marino artificial a los recubrimientos a partir de un registro fotográfico. De igual manera, se llevaron las probetas A1, A2 y A3 al microscopio electrónico de barrido para analizar la composición química elemental de los productos de corrosión obtenidos. Debido a la morfología requerida por el montaje PTC1 Paint Test Cell presentado en la figura 6b para los ensayos electroquímicos de los recubrimientos sobre acero ASTM A572 (una lámina de un tamaño mayor a 6x6 cm<sup>2</sup>), fue imposible cortar la probeta para llevarla al microscopio electrónico de barrido debido a sus grandes dimensiones.

#### 4. Resultados y discusión

Los resultados se presentan en el orden mostrado en la figura 3 en la metodología, empezando por la caracterización de los polvos, la caracterización del recubrimiento, el ensayo de dureza, el ensayo de niebla salina y finalizando con los ensayos electroquímicos.

##### 4.1 Caracterización de la materia prima cerámica

Los resultados de MEB (microscopía electrónica de barrido) y DRX de los polvos cerámicos de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se presentan en la figura 7. En la figura 7a se aprecia la forma redondeada del polvo de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , esto se debe al proceso de obtención del material, el cual consiste en la molienda de este polvo para reducir el tamaño de las partículas y sinterizarlo posteriormente. En la figura 7b se puede notar una morfología completamente angular, reflejo del proceso de molienda por el que pasó la materia prima para fabricar los polvos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Finalmente, la figura 7c muestra los patrones de difracción de rayos X de ambos polvos, donde se determinaron los picos correspondientes a la fase eskolaíta en los polvos de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (referencia PDF 01-082-1484), mientras se encontraron las fases corindón y kahlenbergita; una fase de óxido de aluminio y potasio con fórmula química  $\text{KAl}_{11}\text{O}_{17}$  (Krueger et al., 2019) en los polvos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , según los patrones PDF 01-076-8057 para el corindón y PDF 00-025-0617 para la kahlenbergita.

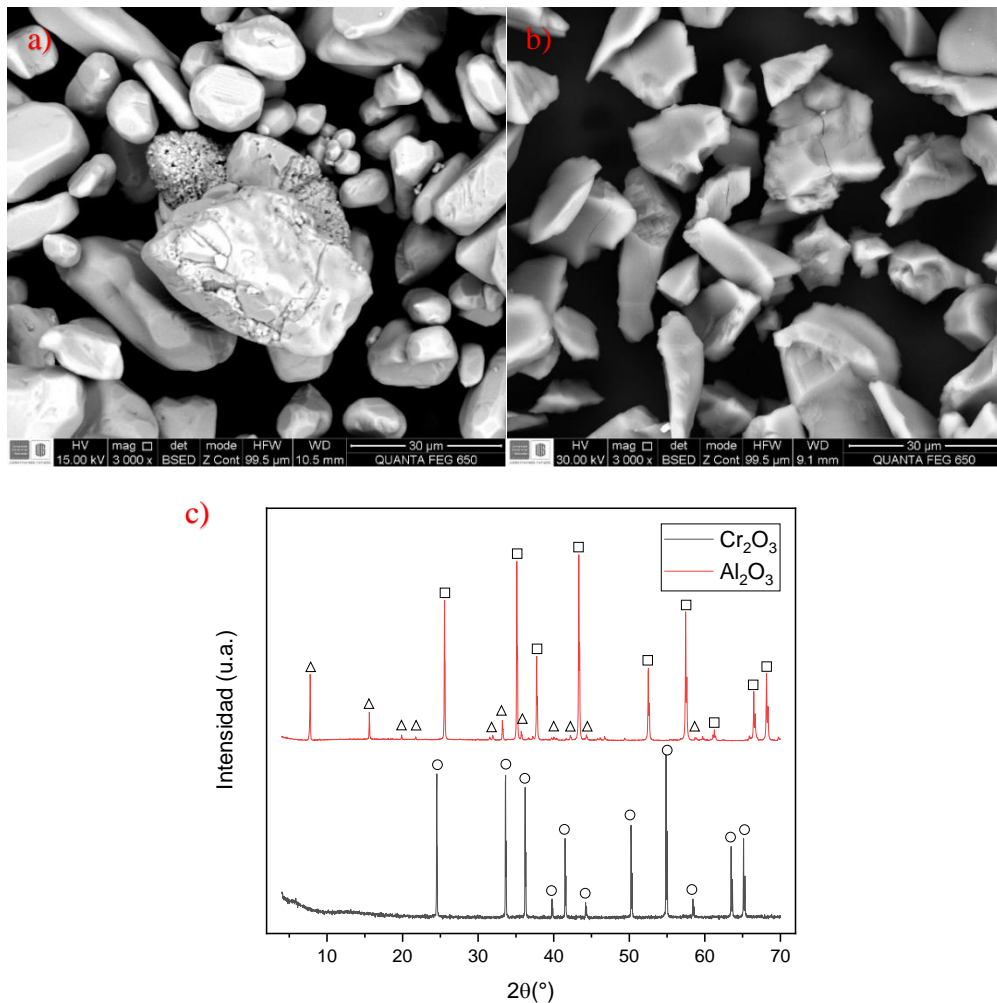
##### 4.2 Caracterización de los recubrimientos cerámicos

Los recubrimientos elaborados mediante proyección térmica presentan una estructura de capas formada por pequeñas láminas (llamadas *lamellae* o lamela) superpuestas entre ellas. La estructura de los recubrimientos elaborados por proyección térmica es inherentemente porosa, ya que se forma al superponer lamelas a gran velocidad y alta temperatura. Igualmente se presenta la

formación de microgrietas debido al enfriamiento del recubrimiento y a la diferencia en los coeficientes de dilatación térmica de los materiales.

### Figura 7

*Micrografías y difractograma de los polvos.*



Nota: a) Micrografía del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . b) Micrografía del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . c) Espectro de difracción de rayos X de los polvos  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; cuadrado: corindón, triángulo: kahlenbergita, círculo: eskolaíta.

Las micrografías transversales correspondientes a todos los recubrimientos se presentan en la figura 8, en la cual se puede ver el sustrato metálico en la parte inferior de cada micrografía, así como la presencia de una fase clara y una fase oscura en cada recubrimiento. A partir del

conocimiento respecto a las proporciones de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  empleados en la fabricación de los recubrimientos, se puede inferir que la fase clara corresponde al  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , mientras que la fase oscura se compone de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La composición química elemental de ambas fases se analizó mediante EDS, y los resultados se presentan en la figura 9.

En la figura 9 se presentan los espectros de dispersión de energía de rayos X tomados en dos puntos de la sección transversal del recubrimiento, correspondiente el primero a la fase oscura (figura 9b) y el segundo a la fase clara (figura 9c). El espectro presentado en la figura 9b indica que se detectó la presencia mayoritaria de aluminio y oxígeno, con pequeñas cantidades de cromo. Por otra parte, la figura 9c muestra el espectro medido en la fase clara, la cual se compone principalmente de cromo y oxígeno. La presencia de cromo en la figura 9b puede deberse al área de análisis del ensayo de EDS, ya que este no mide la composición química elemental en un punto sino en una región pequeña (Hodoroaba, 2020). Por tanto, el cromo detectado en la figura 9b puede deberse a que se realizó la medición muy cerca del límite con la fase clara que es rica en este elemento químico, como se mencionó anteriormente (figura 9c).

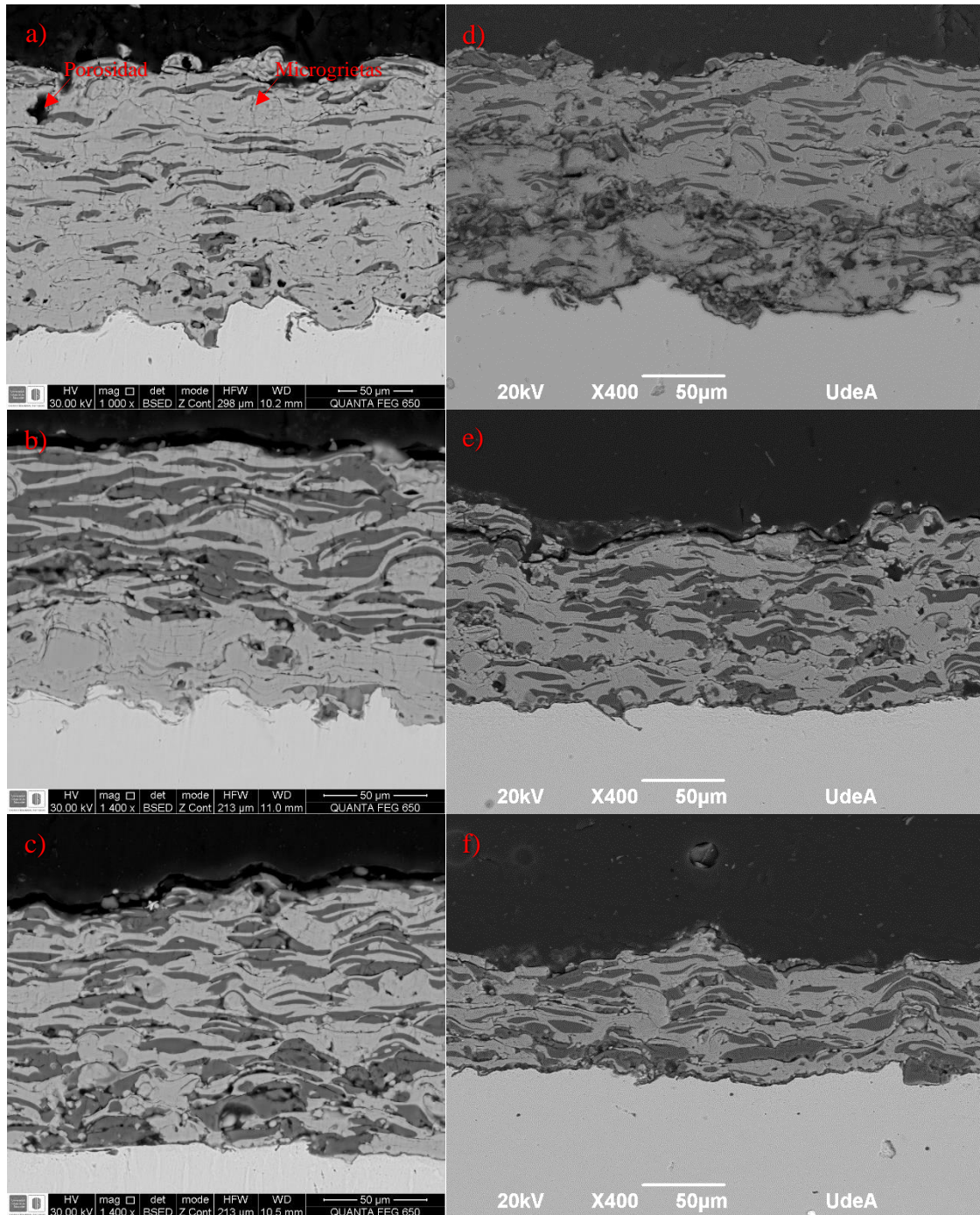
De igual manera, es posible apreciar la estructura lamelar del recubrimiento en su sección transversal, en donde se pudo detectar la presencia de defectos microestructurales. La porosidad en los recubrimientos por proyección térmica puede generarse por el aire atrapado durante el proceso de proyección, por vacíos, partículas no fundidas, por gases atrapados o por la contracción térmica del recubrimiento (Curran y Clyne., 2006; Foroushani et al., 2016; Ghasemi & Vakilifard, 2017). Dependiendo de su forma y tamaño, los poros se pueden identificar como poros aislados, poros agrupados y microgrietas (Ctibor et al., 2006; Odhiambo et al., 2019). En los recubrimientos se pudieron detectar poros aislados y microgrietas distribuidos por todo el volumen del

recubrimiento. Los valores de espesor y porcentaje de defectos microestructurales se presentan en la figura 10.

El espesor y el valor de defectos microestructurales de los recubrimientos elaborados se muestran en la Figura 10. En la figura 10a se puede notar como el espesor de los recubrimientos disminuía a medida que aumentaba la cantidad de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , es decir los recubrimientos A1 y B1 (10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) presentaron el mayor espesor mientras que los recubrimientos A2 y B2 (20%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) presentaron el espesor intermedio y finalmente los recubrimientos A3 y B3 (30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) presentaron el menor espesor. Esta relación puede atribuirse al efecto favorable que tiene el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para aumentar la compactibilidad o apilamiento de las partículas fundidas de los recubrimientos de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , como fue reportado por Yang y colaboradores (Yang et al., 2012). Dichos autores encontraron que los recubrimientos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  fabricados mediante proyección por plasma mejora: la cohesión entre las lamelas, la tenacidad a la fractura, la resistencia al dobléz y la dureza. Por otro lado, en la fig. 10b se muestra que el valor de defectos microestructurales es semejante para los recubrimientos A1, A2 y A3, teniendo en cuenta su desviación estándar. De igual manera, el valor de defectos microestructurales promedio entre los recubrimientos B1, B2 y B3 fue similar entre estos y ligeramente superior a los medidos en los recubrimientos A1, A2 y A3. Esto pudo ser debido a la diferencia entre las rutinas de proyección, producto de las diferencias entre los tamaños de los sustratos proyectados. Dado que, los sustratos de ASTM A572 presentaban dimensiones superiores a los de AISI/SAE 1020, la distancia que tenía que recorrer la antorcha para proyectar toda la pieza es mayor, lo que aumentaba el tiempo de proyección de cada pase. Y esto, a su vez, pudo ocasionar un incremento en el valor de defectos microestructurales debido al mayor intervalo de tiempo entre un pase y otro.

**Figura 8**

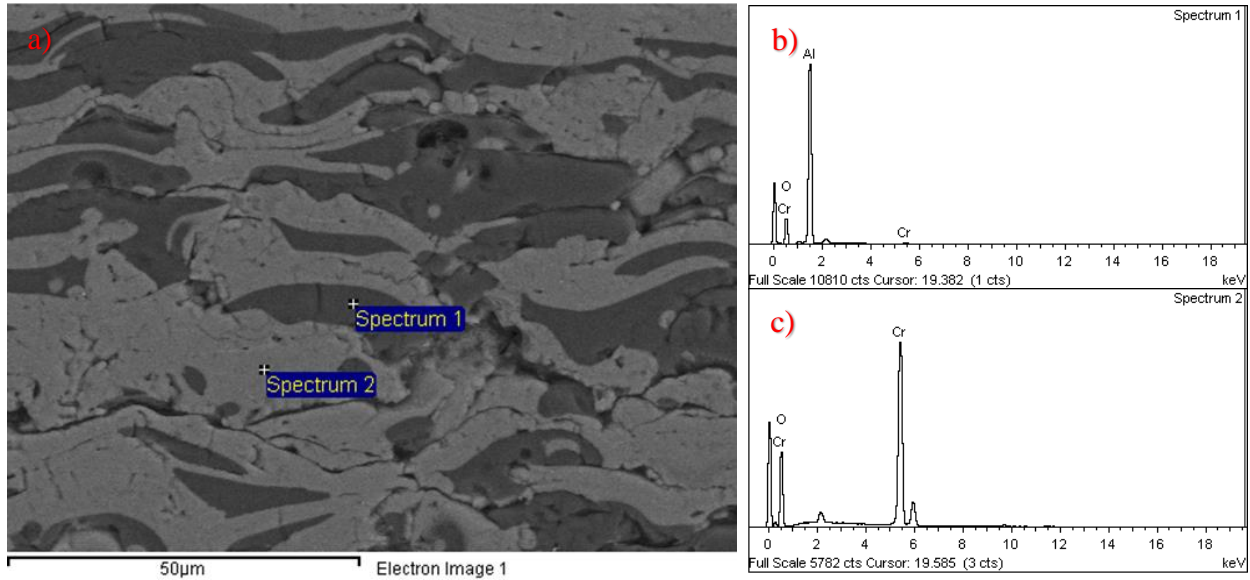
*Micrografías transversales de los recubrimientos.*



Nota: a-f) Micrografía transversal de los recubrimientos A1, A2, A3, B1, B2 y B3, respectivamente.

**Figura 9**

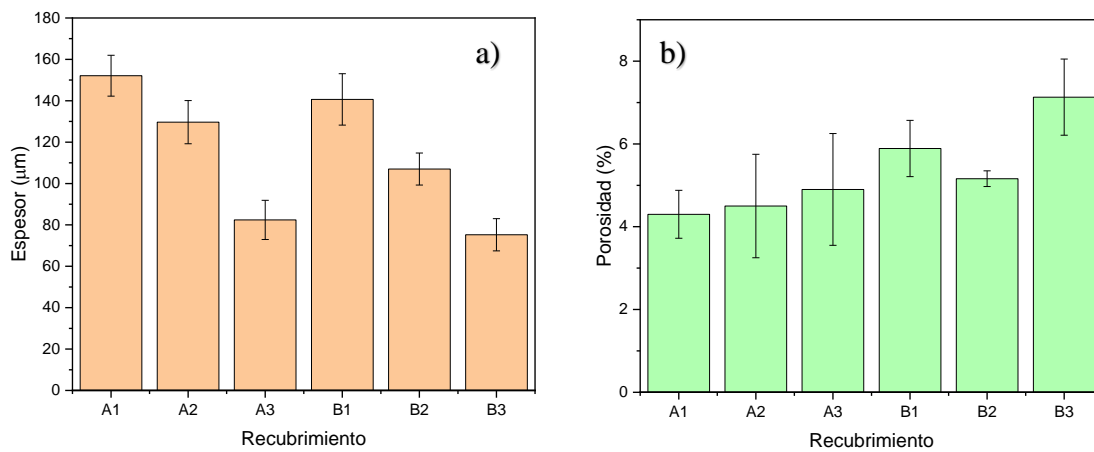
*Resultados EDS de las fases del recubrimiento.*



Nota: Se puede notar el punto “Spectrum 1” la presencia principal de aluminio y oxígeno, con pequeñas cantidades de cromo, mientras en el punto “Spectrum 2” se hacen más presentes el cromo y el oxígeno.

**Figura 10**

*Espesor y valor de defectos microestructurales de los recubrimientos.*

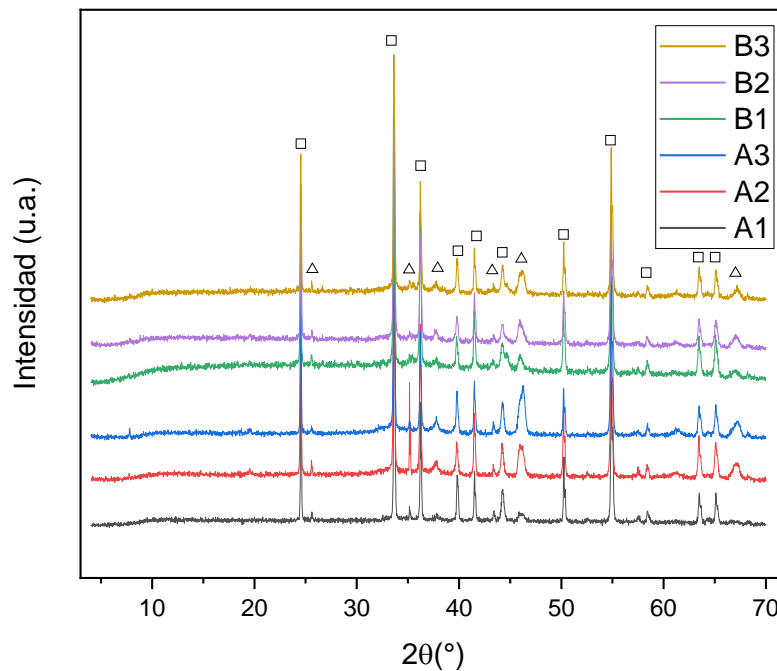


Nota: a) Espesor y b) Valor de defectos microestructurales de los recubrimientos obtenidos mediante análisis de imagen de las microscopías.

Para identificar las fases cristalinas presentes en los recubrimientos se realizó DRX a su superficie. Los espectros de difracción se presentan en la figura 11. En estos se puede notar que todos los recubrimientos presentan los mismos picos principales, en donde se identifica principalmente la fase de óxido de cromo eskolaíta (PDF 01-078-5444), así como óxido de aluminio en la fase corindón (PDF 01-078-3877). Estos resultados indican que, posiblemente, el comportamiento del recubrimiento corresponde al esperado de la literatura. En estos resultados no se alcanzan a apreciar una diferencia marcada en la cantidad de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presente en los recubrimientos, es decir, las intensidades y la posición de los picos es similar para todos los recubrimientos.

**Figura 11**

*Patrones de difracción de rayos X de los recubrimientos.*



Nota: En la figura se pueden ver los patrones de difracción de los 6 recubrimientos y se resaltan con un cuadrado los picos correspondientes al  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y con triángulos los correspondientes al  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 4.3 Ensayo de microdureza

Los resultados de los ensayos de microdureza se presentan en la tabla 3. En todos los casos se obtuvo una microdureza promedio superior a 700 HV, incluso en algunos puntos del recubrimiento se detectaron microdurezas superiores a 900 HV. Los valores altos de desviación estándar se deben a la porosidad y a las microgrietas presentes en el material, las cuales son heterogeneidades que provocan una gran variación en las propiedades mecánicas del recubrimiento. En los recubrimientos sobre el sustrato de ASTM A572 (B1, B2, B3) se pudo notar una ligera reducción de la microdureza promedio cuando se aumentó la cantidad de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pero la desviación estándar indica que el común de los resultados estuvo en el mismo rango.

**Tabla 3**

*Microdureza Vickers.*

Recubrimiento	Microdureza HV0.3 (kgf/mm <sup>2</sup> )
A1	865 ± 120
A2	715 ± 54
A3	920 ± 251
B1	782 ± 177
B2	777 ± 166
B3	717 ± 213

Nota: Microdureza Vickers de los recubrimientos sobre acero AISI/SAE 1020 y ASTM A572.

En particular, la microdureza del recubrimiento A3 (el que presentó el valor más alto de microdureza promedio) mostró tanta dispersión en los datos que hubo puntos donde la microdureza era tan baja como la del recubrimiento A2 (el que obtuvo la microdureza promedio más baja). Estos valores más elevados de microdureza se pueden deber al bajo espesor del recubrimiento A3, ya que pudo presentar menos zonas con heterogeneidades y lamelas más densas y apiladas. En este

ensayo, los recubrimientos sobre acero ASTM A572 mostraron un comportamiento mucho más similar entre ellos que los recubrimientos sobre acero AISI/SAE 1020.

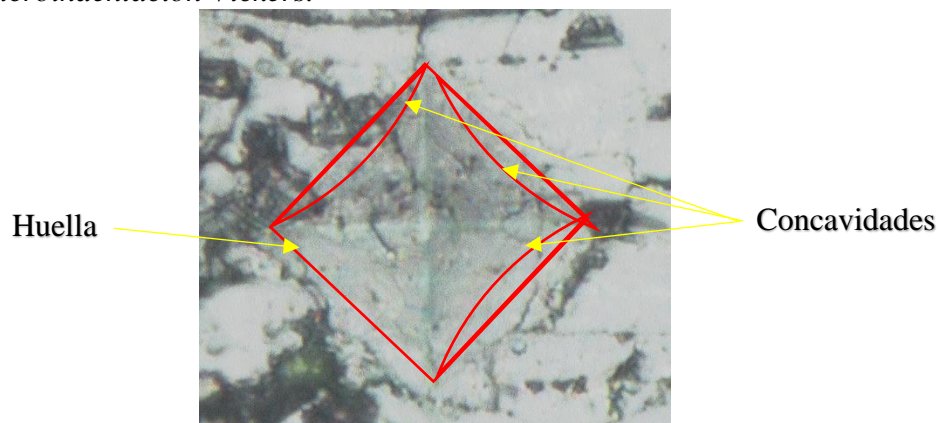
La microdureza Vickers de los recubrimientos de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fabricados por proyección térmica pueden tener diferentes valores, ya que dependen abiertamente de las características de cada recubrimiento; la composición, la técnica de proyección y la porosidad, así como la metodología experimental (magnitud y tiempo de carga) (Zamani y Valefi., 2017). Por tanto, el valor de la microdureza de recubrimientos de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fabricados por proyección térmica encontrados en la literatura presenta una gran variabilidad. Por presentar un ejemplo; en recubrimientos elaborados con plasma atmosférico de óxido de cromo se reportaron valores entre los 300 y 1300 HV (Abbasi et al., 2023; Grimm et l., 2021; Zamani y Valefi., 2017), mientras que en recubrimientos de óxido de aluminio se reportan valores entre 200 y 900 HV (Ben Ghorbal et al., 2020; Faisal et al., 2014; Zhijian et al., 2007). Los resultados de microdureza obtenidos en este proyecto están dentro de un rango intermedio de los valores reportados para ambos materiales por separado, acercándose más hacia la microdureza de recubrimiento de alúmina elaborados por proyección térmica (HV 900) (Zhijian et al., 2007). Esto puede indicar que se obtuvieron recubrimientos con una elevada microdureza, aún con valores de defectos microestructurales superiores al 4%.

En la figura 12 se presenta una imagen de la huella causada por el indentador Vickers en un recubrimiento. Un análisis de la morfología de la huella revela algunos detalles sobre sus propiedades mecánicas. En el caso de materiales cerámicos cristalinos, la dureza, medida a través de pruebas de indentación, está vinculada al tamaño de la huella, dada la acumulación de dislocaciones. La densidad de dislocaciones tiende a disminuir a medida que aumenta el tamaño de la huella, volviéndose despreciable al realizar indentaciones a una escala macroscópica (Balog

et al., 2005; Zhang et al., 2020). Este fenómeno se conoce como “efecto por el tamaño de la indentación”, y produce un aumento aparente en la dureza cuando se generan huellas con menos de  $10\ \mu\text{m}$  de profundidad, especialmente al emplear indentadores cónicos o piramidales (Pharr et al., 2010). Para el caso del proyecto, la profundidad de las huellas está correspondida entre  $2.3$  y  $4\ \mu\text{m}$ , calculado a partir de las diagonales de las huellas (entre  $20$  y  $34\ \mu\text{m}$ ) y la geometría del indentador Vickers (pirámide de diamante con un ángulo de  $136^\circ$ ). Esto puede sugerir que los valores de dureza medidos en este proyecto pueden representar valores más elevados de los que presentaría este mismo material si se le aplicara una mayor carga.

### Figura 12

*Huella de la microindentación Vickers.*



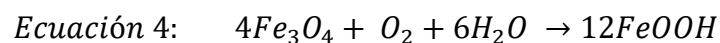
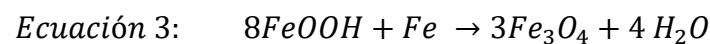
Nota: Huella de una microindentación realizada sobre el recubrimiento A1. Esta imagen es representativa de todas las indentaciones hechas.

De igual manera, en la figura 12 se puede apreciar la ausencia de grietas radiales muy comunes en los materiales cerámicos, las cuales son de utilidad cuando se intenta calcular la tenacidad a la fractura mediante ensayos de microdureza (Bourguille et al., 2016; Samantaray et al., 2022; Toktas y Kormaz, 2023). Es importante mencionar, que en estos ensayos se realizó un análisis de la carga crítica del recubrimiento, determinando que esta carga fue de  $300\ \text{gf}$ . Se ensayaron cargas hasta  $1\ \text{kgf}$ , donde igualmente no se presentaron la formación de grietas radiales,

por lo que se evidencia un alto comportamiento a la tenacidad a la fractura. Finalmente, la morfología de la microindentación es propia de un recubrimiento cerámico fabricado por proyección térmica; corresponde a una huella en forma de rombo con una ligera concavidad en sus bordes. La concavidad en una huella de microindentación Vickers es un fenómeno común que puede ocurrir por la presencia de esfuerzos de tensión residuales, por la recuperación elástica, o por las heterogeneidades del material (Faisal et al., 2014; Guilemany et al., 2002; Sumiya et al., 2014).

#### 4.4 Ensayo de niebla salina

Los resultados del ensayo de niebla salina de los recubrimientos A1, A2 y A3 se presentan en la figura 13, mientras que los recubrimientos B1, B2 y B3 se presentan en la figura 14. Estos se muestran de tal manera que se evidencia cualitativamente el deterioro de cada recubrimiento a medida que avanza el tiempo de exposición de los recubrimientos en el ensayo (7, 14, 21 y 28 días), al presentar puntos activos de corrosión en donde se notan zonas rojizas indican los productos de corrosión provenientes del sustrato que se formaron en la superficie del recubrimiento (Trung et al., 2022). Los productos de corrosión, como explican Waseda y Suzuki (2006), suelen ser óxidos y oxihidróxidos de hierro. Estos se forman en ciclos de oxidación secos y húmedos, reaccionando con la humedad y el oxígeno del ambiente, como se presenta en las ecuaciones 3 y 4.

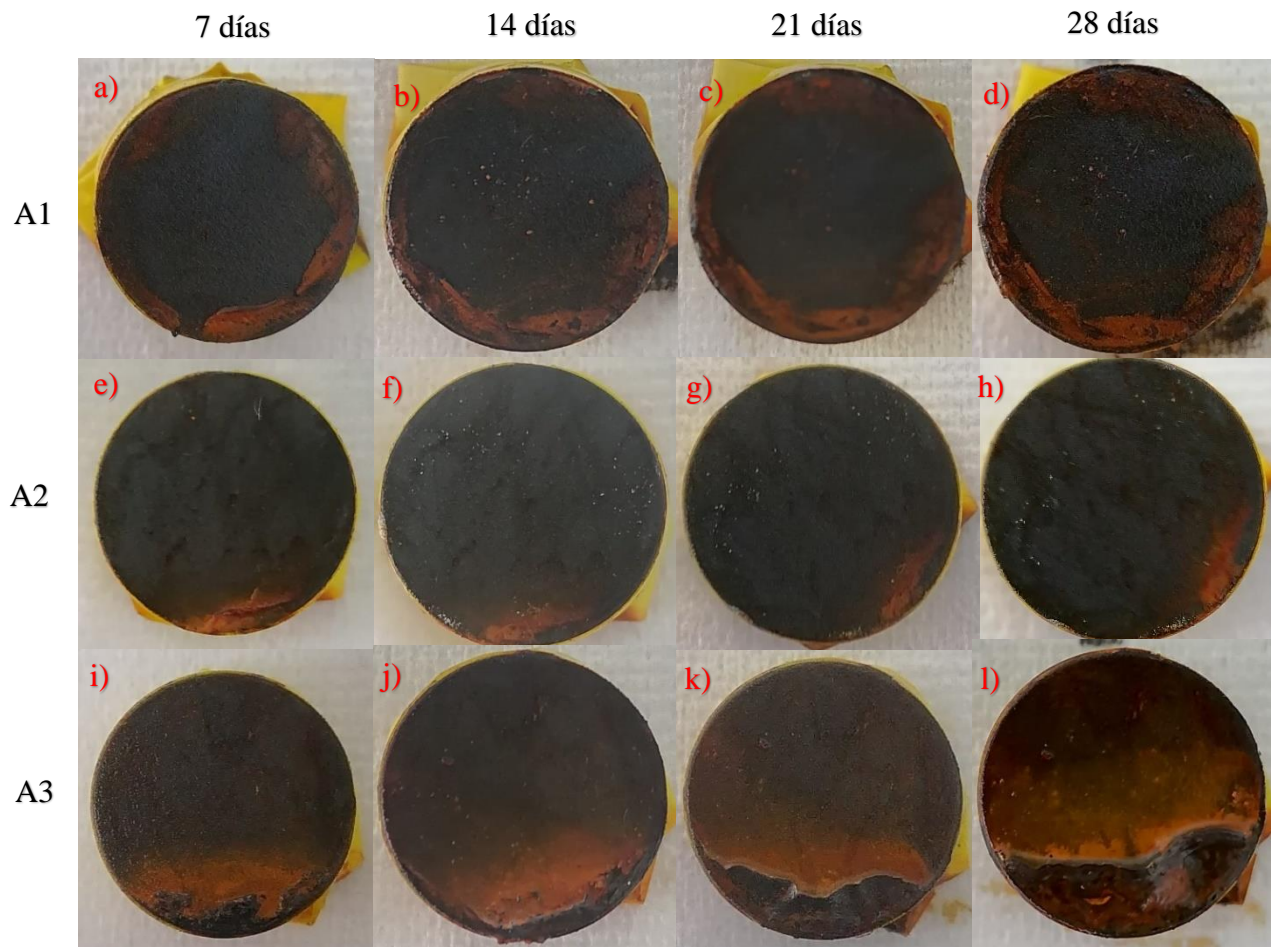


En la figura 13, se evidencia el impacto del ensayo de niebla salina en la degradación progresiva de los recubrimientos con el transcurso del tiempo. Notablemente, el recubrimiento A3 exhibió la mayor degradación, llegando incluso a desprenderse parcialmente en su parte inferior,

indicando una capacidad protectora menos eficaz en entornos salinos. Este deterioro podría atribuirse a su bajo espesor ( $<85\ \mu\text{m}$ ), incapaz de resistir las alteraciones dimensionales inducidas por los productos de corrosión del sustrato de acero (Bentur et al., 1997; Green, 2020).

### Figura 13

*Registro fotográfico de niebla salina de los recubrimientos sobre acero AISI/SAE 1020.*



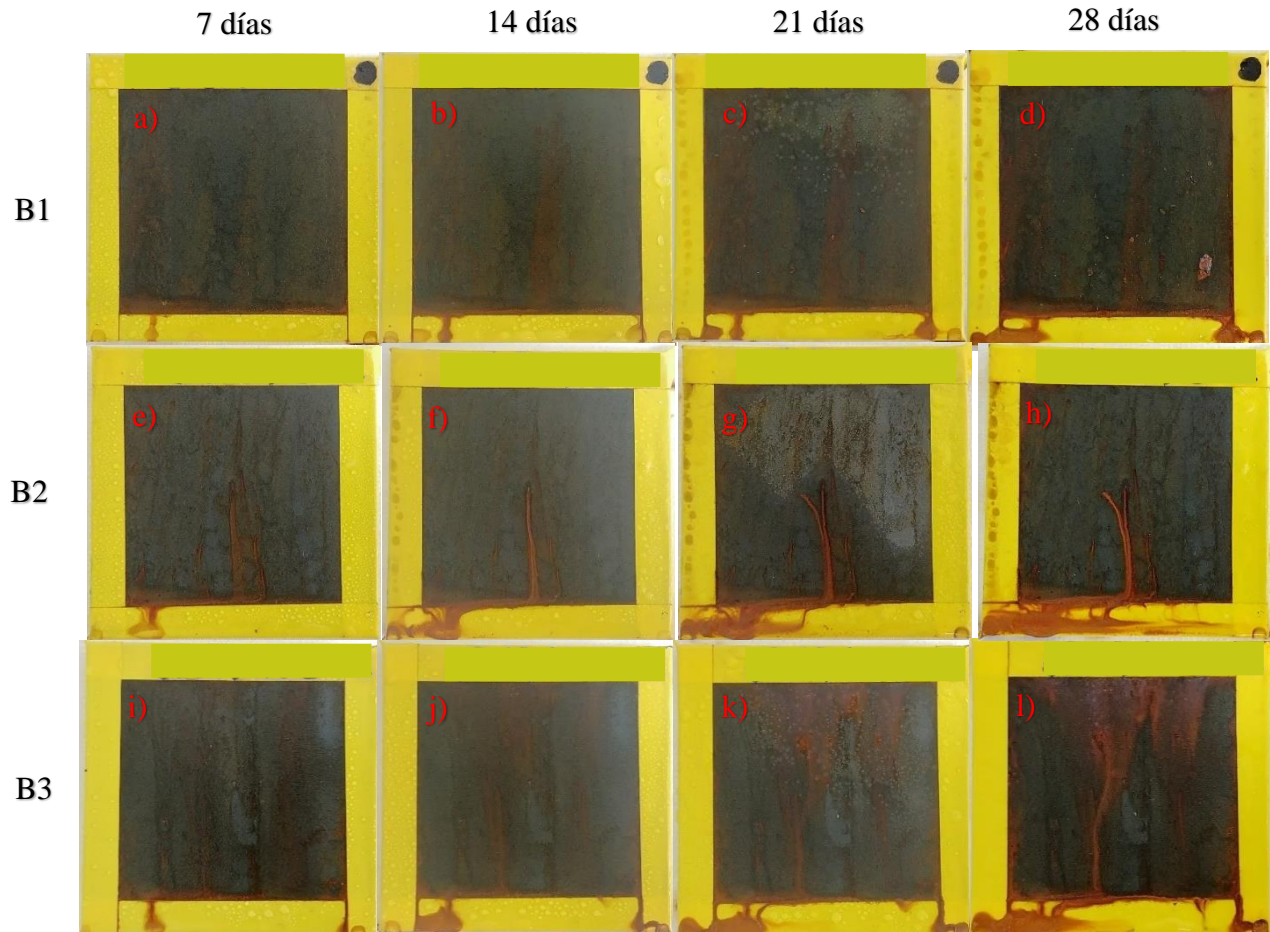
Nota: a-d) Fotografías del recubrimiento A1 a los 7, 14, 21 y 28 días respectivamente. e-h) Fotografías del recubrimiento A2 al mismo tiempo de exposición. i-l) Fotografías del recubrimiento A3 al mismo tiempo de exposición.

En cuanto al recubrimiento A1, se observó la formación de productos de corrosión en los bordes de la probeta, sin que ello generara el desprendimiento completo del recubrimiento del sustrato. Por otro lado, el recubrimiento A2 exhibió el menor deterioro ante la niebla salina a lo largo de los 28 días de exposición, indicando una resistencia superior al ambiente corrosivo marino en comparación con los otros dos recubrimientos. La mayor resistencia de los recubrimientos A1 y A2 respecto al recubrimiento A3 indica la sensibilidad de la resistencia a la corrosión del recubrimiento respecto al espesor de este, confirmando que los bajos espesores ( $<85 \mu\text{m}$ ) no son deseables si se pretende aplicar estos recubrimientos para el control de la corrosión (Hamulic et al., 2023; García-Rodríguez et al., 2016; Guilemany et al., 2002).

En la figura 14, se observa que todos los recubrimientos permitieron cierto grado de corrosión en el sustrato, ya que se nota, para los tres recubrimientos, la presencia de productos de corrosión de hierro rojizos. La cinta amarilla aplicada al recubrimiento para restringir el área expuesta a la niebla parece haber brindado soporte a los bordes del recubrimiento, evitando su desprendimiento en esas áreas, a diferencia de los recubrimientos sobre AISI/SAE 1020, en donde el recubrimiento A3 presentó desprendimiento (figura 13j-l). En el caso del recubrimiento B1 (figuras 14a-d), se registró la menor cantidad de productos de corrosión que difundieron a través del recubrimiento. No obstante, en la figura 14d se aprecia un pequeño desprendimiento de material, sugiriendo que este podría no ser el recubrimiento más protector. El comportamiento del recubrimiento B2 fue muy similar al B1, aunque se apreciaron puntos activos de corrosión, por donde se observa la presencia de productos de corrosión el centro de la probeta. Por otro lado, el recubrimiento B3 exhibió un comportamiento similar al A1, con una distribución homogénea de productos de corrosión en toda la superficie en mucha mayor cantidad, hasta el punto de provocar un escurrimiento de estos productos por la superficie de la probeta.

**Figura 14**

*Registro fotográfico de niebla salina de los recubrimientos sobre acero ASTM A572.*



Nota: A-D) Fotografías del recubrimiento B1 tras el mismo tiempo de exposición indicado en la metodología. E-H) Fotografías del recubrimiento B2. I-L) Fotografías del recubrimiento B3.

Para ambos sustratos, los recubrimientos con un contenido del 30% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  exhibieron un rendimiento deficiente que puede ser atribuido a su bajo espesor ( $A3 < 85 \mu\text{m}$  y  $B3 < 80 \mu\text{m}$ ) (Hamulic et al., 2023; Guilemany et al., 2002), lo cual puede comprometer su estabilidad mecánica, impidiendo una buena adherencia y un eficaz comportamiento como barrera en la difusión del medio corrosivo hasta la superficie del sustrato. En contraste, en los recubrimientos aplicados sobre acero AISI/SAE 1020, el recubrimiento con un 20% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  demostró la mejor

resistencia frente a la niebla salina, manifestando la menor formación de productos de corrosión y una adherencia superior. En cuanto a los recubrimientos sobre acero ASTM A572, el recubrimiento B1 registró la menor cantidad de productos de corrosión, aunque se evidenció desprendimiento al término del ensayo, lo que podría desencadenar en deterioros más sustanciales posteriormente. Mientras tanto, el recubrimiento B2, a pesar de presentar una mayor cantidad de productos de corrosión, mantuvo una adhesión destacada al sustrato, indicando que puede ser el recubrimiento más efectivo para este tipo de sustrato bajo estas condiciones.

#### 4.5 Ensayos electroquímicos

La capacidad protectora contra la corrosión fue analizada a partir de los resultados de los ensayos electroquímicos, en particular de ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) tras 1, 7, 14, 21 y 28 días de exposición al medio marino artificial, de los cuales se obtuvieron las gráficas de Nyquist, presentadas en la figura 16, y las gráficas de Bode, presentadas en las figuras 17 y 18. Asimismo, se realizaron curvas de polarización tras 28 días de exposición, las cuales se presentan en la figura 19.

La capacidad protectora se ha relacionado con la resistencia a la polarización ( $R_p$ ), ya que esta es directamente proporcional a la resistencia a la corrosión y provee información esencial sobre el comportamiento del material frente al entorno marino (Bedoya y Calderón., 2012). La resistencia a la polarización de las probetas con recubrimiento cerámico se calculó siguiendo la ecuación 5 (Pinzón et al., 2018), donde  $R_{tc}$  es la resistencia a la transferencia de carga y  $R_{po}$  es la resistencia de los poros del recubrimiento. Para las probetas A0 y B0, las cuales no tienen recubrimiento, se toma  $R_{tc}$  como la resistencia a la polarización.

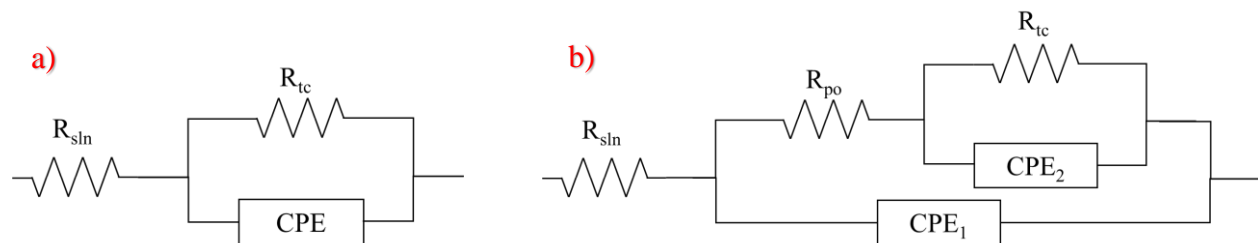
$$\text{Ecuación 5: } R_p = R_{tc} + R_{po}$$

Como se mencionó anteriormente, los resultados de EIS se pueden presentar mediante un gráfico de Nyquist o un gráfico de Bode. En un gráfico de Nyquist el eje horizontal corresponde al valor real de la impedancia ( $Z'$ ), mientras en el eje vertical se tiene el valor imaginario de la impedancia ( $Z''$ ). Por otra parte, los gráficos de Bode se presentan con la frecuencia en escala logarítmica en el eje horizontal, mientras en el eje vertical pueden presentarse el logaritmo de la magnitud de la impedancia o el negativo del ángulo de fase de la impedancia.

Para explicar el comportamiento de los recubrimientos elaborados por proyección térmica en un ensayo de EIS, es necesario emplear un modelo de circuito equivalente. Varios autores (Babu et al., 2018; Kitz et al., 2018; Pinzón et al., 2018; Shao et al., 2015) han propuesto diversos circuitos para recubrimientos cerámicos elaborados por proyección térmica. Los circuitos empleados en este proyecto se presentan en la figura 15. A partir de los elementos presentes en estos circuitos equivalentes, es posible calcular la resistencia a la polarización por medio de la ecuación 5.

**Figura 15**

*Circuitos equivalentes.*



Nota: a) Circuito equivalente de un acero sin recubrimiento. b) Circuito equivalente de un recubrimiento sin control por difusión. CPE: Elemento de fase constante.

En los circuitos equivalentes de la figura 15 aparecen diferentes elementos que se relacionan con las características del sistema. Las resistencias presentes corresponden a  $R_{sln}$  (resistencia de la solución),  $R_{po}$  (resistencia al flujo de corriente a través de los poros del

recubrimiento) y  $R_{tc}$  (resistencia a la transferencia de carga). Asimismo, los elementos de fase constante CPE (por sus siglas en inglés), reflejan las propiedades capacitivas del recubrimiento y del sustrato (en la figura 15b, CPE1 y CPE2, respectivamente). Se emplearon CPE en lugar de capacitores ideales para mejorar el ajuste de los datos obtenidos, ya que tanto el sustrato como el recubrimiento son elementos con muchas heterogeneidades como porosidad y rugosidad (Pinzón et al., 2018). Para analizar los resultados de EIS mediante los circuitos equivalentes, se empleó el software *Gamry Echem Analyst*. A partir de los valores obtenidos del software se calculó la resistencia a la polarización  $R_p$  de todas las probetas, los cuales son presentados en la tabla 4.

**Tabla 4**

*Resistencia a la polarización ( $\Omega \cdot cm^2$ ).*

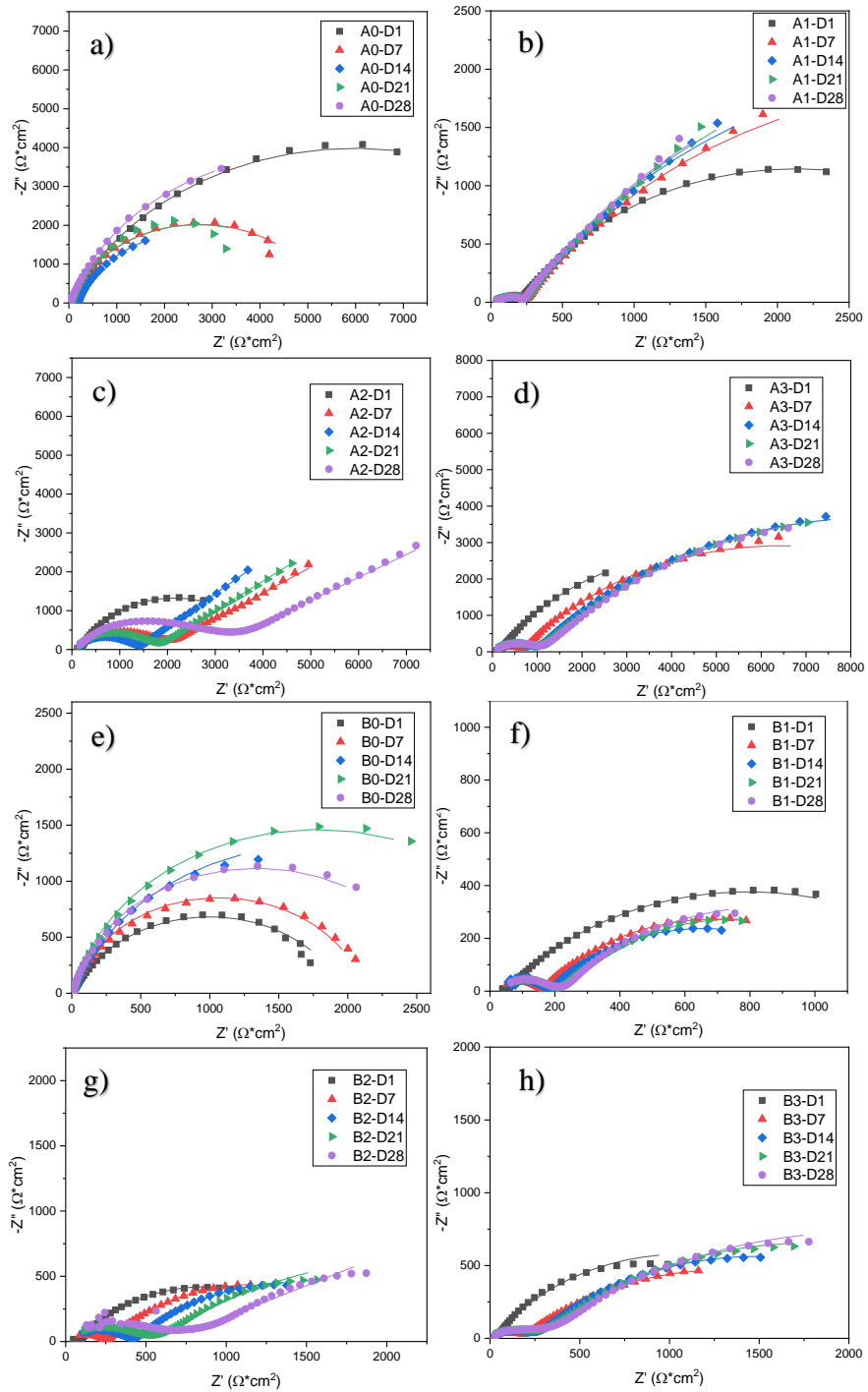
Recubrimientos	1 día	7 días	14 días	21 días	28 días
A0	11910	5408	5114	9683	7839
A1	4263	6992	7348	7725	8491
A2	4078	45972	28113	86967	222630
A3	9631	12124	16128	16721	17029
B0	1947	2120	3573	3537	2661
B1	1582	1209	1111,3	1298	1785
B2	1682	2118	2419	4818	6218
B3	2125	2387	2721	3285	3825

Nota: Valor  $R_p$  de los materiales ensayados según la Ecuación 5.

Las gráficas de Nyquist presentadas en la figura 16 muestran la evolución del comportamiento de los recubrimientos con el paso del tiempo (1, 7, 14, 21 y 28 días) para las 6 probetas recubiertas, así como para las probetas de acero AISI/SAE 1020 (A0) y ASTM A572 (B0) sin recubrimiento, donde los puntos corresponden a los resultados del ensayo mientras la línea corresponde al ajuste de estos datos obtenidos a partir del software *Gamry Echem Analyst*.

**Figura 16**

*Diagramas de Nyquist.*



Nota: Las figuras a y e corresponden a los materiales no recubiertos A0 y B0, mientras las figuras b, c, d, f, g y h corresponden a A1, A2, A3, B1, B2 y B3, respectivamente.

Para las probetas recubiertas, el bucle más pequeño, el cual se forma cerca del origen y corresponde a los datos de impedancia tomados a altas frecuencias, refleja el comportamiento del sustrato, mientras que el bucle de mayor tamaño más alejado del origen, correspondiente a los datos tomados a bajas frecuencias, muestra el comportamiento del recubrimiento. Por otra parte, en las figuras 16a y 16e correspondientes a las probetas no recubiertas se observa el comportamiento tradicional del acero formando un único bucle (Lebrini et al., 2008; Yadav et al., 2004). Asimismo, mediante un gráfico de Nyquist es posible visualizar el valor aproximado de  $R_{ic}$  y  $R_{po}$ , reflejado en el diámetro mayor de los bucles (bajas frecuencias y altas frecuencias, respectivamente).

En la Figura 16a, se observa la evolución del sustrato de acero AISI/SAE 1020 a lo largo de las 4 semanas de exposición al medio salino. En esta representación, se aprecia la disminución del tamaño del semicírculo en los días 7, 14 y 21, lo que se refleja en un valor menor de  $R_p$  para estos días, seguido de un aumento el día 28. Por otro lado, en la Figura 16e se expone el comportamiento del sustrato de acero ASTM A572. En este caso, se observa un incremento en el tamaño del semicírculo hasta el día 21, seguido de una reducción al día 28. Este fenómeno puede atribuirse a la formación de productos de corrosión en los aceros, los cuales podrían afectar el intercambio de iones entre el acero y el ambiente, generando así variaciones en el comportamiento del material frente al medio (Calabrese et al., 2019; L'Hostis et al., 2011; Men et al., 2021).

La figura 16b muestra que el comportamiento del recubrimiento A1 a altas frecuencias fue similar en todo el transcurso del ensayo. Por otra parte, el bucle a bajas frecuencias aumentó su tamaño para cada ensayo realizado, lo que se refleja en el aumento del  $R_p$ . Del recubrimiento A2 cabe resaltar que el tamaño del bucle a altas frecuencias fue mayor respecto a los demás materiales, y los datos obtenidos a bajas frecuencias que conformarían el segundo bucle presentan un

comportamiento el cual deriva, luego del ajuste, a valores de  $R_p$  bastante altos. El recubrimiento A3, en la figura 16d, muestra un incremento en el tamaño de ambos bucles con el tiempo de exposición.

La figura 16f muestra el comportamiento del recubrimiento B1, donde se puede notar que el bucle correspondiente a las bajas frecuencias presentó su máximo tamaño el primer día, ocasionando así una disminución en su valor de  $R_p$  (como se ve en la tabla 4). El comportamiento del recubrimiento B2 mejoró en el transcurso del ensayo, como se ve en la figura 16g. Tanto el bucle a altas frecuencias como el de bajas frecuencias crecieron, lo que se refleja en una mayor resistividad del recubrimiento con el paso del tiempo. Finalmente, el recubrimiento B3 mostró una ligera mejora, progresiva durante los 28 días de exposición, lo que se vio reflejado en un mayor valor de  $R_p$  respecto al metal base.

La mayor resistencia presentada por los recubrimientos con 20% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  respecto a aquellos con solo un 10% se puede explicar gracias al efecto favorable que tiene la adición de este compuesto a los recubrimientos de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Babu et al., 2016; Chráska et al., 1997; Dhakar et al., 2016a; Sreenivas Rao et al., 2018; Yang et al., 2012). Por otra parte, el mejor desempeño de los recubrimientos con 20% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  respecto a los recubrimientos con 30% pudo deberse a que estos últimos presentaron los menores espesores, lo que pudo comprometer su rendimiento (Hamulic et al., 2023; García-Rodríguez et al., 2016; Green et al., 2020; Guilemany et al., 2002).

Estos resultados son comparables con los obtenidos por otros investigadores como Arora et al. (2020), Dimate Castellanos et al. (2018), Guilemany et al. (2002), Guo et al. (2021), Hashemi et al. (2019), Núñez Celis et al. (2022), Pinzón et al. (2018) o Shao et al (2015).

Arora et al. (2020) elaboraron recubrimientos cermet de  $\text{Ni-Cr-5Al}_2\text{O}_3$  mediante HVOF y lo expusieron a una solución de 3.5% NaCl durante una semana, tras la cual obtuvieron un valor

de  $R_p$  de  $33077 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Guilemany et al. (2002), por otra parte, elaboraron recubrimientos cermet de 75%  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -25% NiCr en peso mediante plasma atmosférico (APS) sobre acero UNS G11200, variando el espesor del recubrimiento mediante el número de pases de proyección. Tras exponer los recubrimientos a una solución de 3.4% NaCl y esperar que se estabilizara el OCP, el recubrimiento con 20 pases presentó la mayor resistencia con un valor de  $9340 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Mientras que Guo et al. (2021) evaluaron un recubrimiento cermet de CoNiCrAlY recubierto con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mediante la técnica de *Core-Shell structured powder* aplicado mediante HVOF sobre acero AISI 304. Al exponerse a una solución de 3.5% NaCl se obtuvo un  $R_p$  de  $800000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Estos resultados muestran el buen comportamiento de recubrimientos cermet en medios salinos, ya que la presencia de un material metálico ayuda a disminuir los esfuerzos residuales y la porosidad (Guilemany et al., 2002).

Dimaté Castellanos et al. (2018) y Núñez Celis et al. (2022) elaboraron recubrimientos de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mediante proyección térmica por llama de oxiacetileno, los primeros sobre bronce fosforado con una capa de anclaje de NiAl, mientras los segundos sobre acero al carbono AISI/SAE 1020 sin capa de anclaje. Estos recubrimientos de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  fueron expuestos a una solución de 3.5% NaCl durante 7 días por los investigadores Dimaté Castellanos et al. (2018), quienes obtuvieron un valor máximo de  $R_p$  de  $10280 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , mientras que Núñez Celis et al. (2022), tras 28 días de exposición a una solución de 3.5% NaCl obtuvieron un valor máximo de  $R_p$  de  $5450 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Hashemi et al. (2019) evaluaron recubrimientos elaborados por plasma de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  con adiciones de YSZ (zirconia estabilizada con itria, por sus siglas en inglés) y SiC (carburo de silicio) sobre acero AISI 304L, y con una capa de anclaje de NiAl. Los valores de  $R_p$  obtenidos al exponerlos a una solución de 3.5% NaCl variaron entre 1300 y  $1700 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Pinzón et al. (2018) por otra parte elaboraron recubrimientos de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  mediante proyección térmica por llama sobre acero al carbono. El

recubrimiento con 14% en peso de TiO<sub>2</sub> presentó el mayor valor de R<sub>p</sub> (54785 Ω\*cm<sup>2</sup>) tras 7 días de exposición a una solución de 3.5% de NaCl. Finalmente, Shao et al. (2015) elaboraron recubrimientos de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante APS sobre acero AISI 304 con una capa de anclaje de NiCr. El valor de R<sub>p</sub> obtenido tras ser expuesto a una solución de 3.5% de NaCl fue de 4410 Ω\*cm<sup>2</sup>.

Un método alternativo para analizar los resultados obtenidos de impedancia es mediante los gráficos de Bode. En estos se representa gráficamente los valores de magnitud y ángulo de fase de la impedancia contra la frecuencia a la que se midió este valor de impedancia. La magnitud de la impedancia |Z| y el ángulo de fase φ de la impedancia se miden siguiendo las ecuaciones 6 y 7, mostradas a continuación (Roederer., 2020).

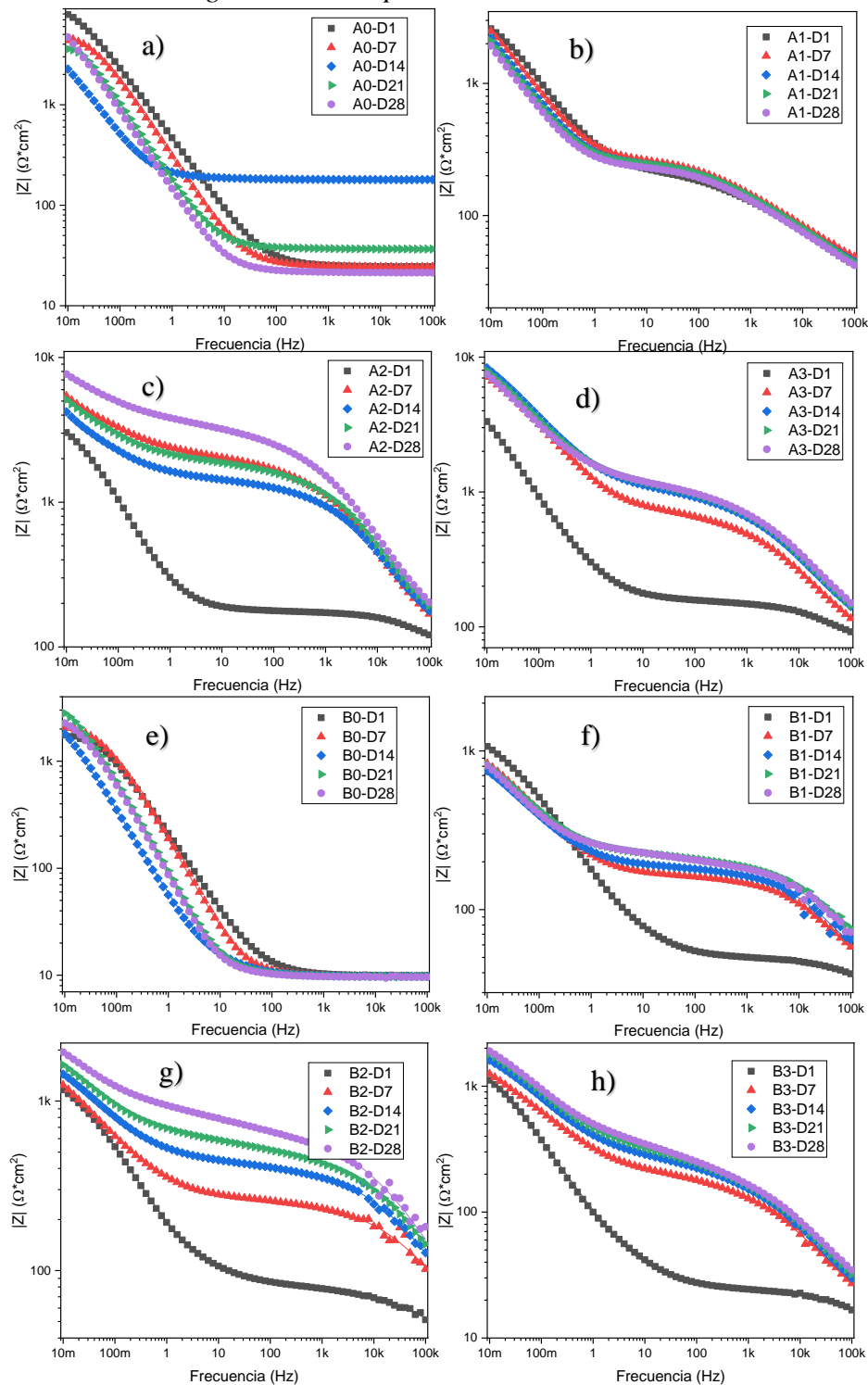
$$\text{Ecuación 6: } |Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}$$

$$\text{Ecuación 7: } \varphi = \tan^{-1} \frac{Z''}{Z'}$$

En la figura 17 se muestra el valor de la magnitud de la impedancia contra la frecuencia, con ambos ejes en una escala logarítmica. De estos gráficos es importante notar el valor de la magnitud de la impedancia a bajas frecuencias (10mHz), ya que está directamente relacionado con la capacidad protectora del recubrimiento (Pinzón et al., 2018; Song et al., 2023). A partir de esto, es posible destacar el deterioro de la muestra A0, pues se ve como la magnitud de la impedancia a bajas frecuencias disminuye a medida que pasan los días de exposición. El recubrimiento A1 no mostró un cambio notable con el paso del tiempo, a diferencia del recubrimiento A3, el cual aumentó la magnitud de la impedancia a bajas frecuencias tras 7 días de exposición. El recubrimiento A2 tras 28 días tuvo un valor similar de impedancia a bajas frecuencias que el recubrimiento A3.

**Figura 17**

*Diagramas de Bode de la magnitud de la impedancia*



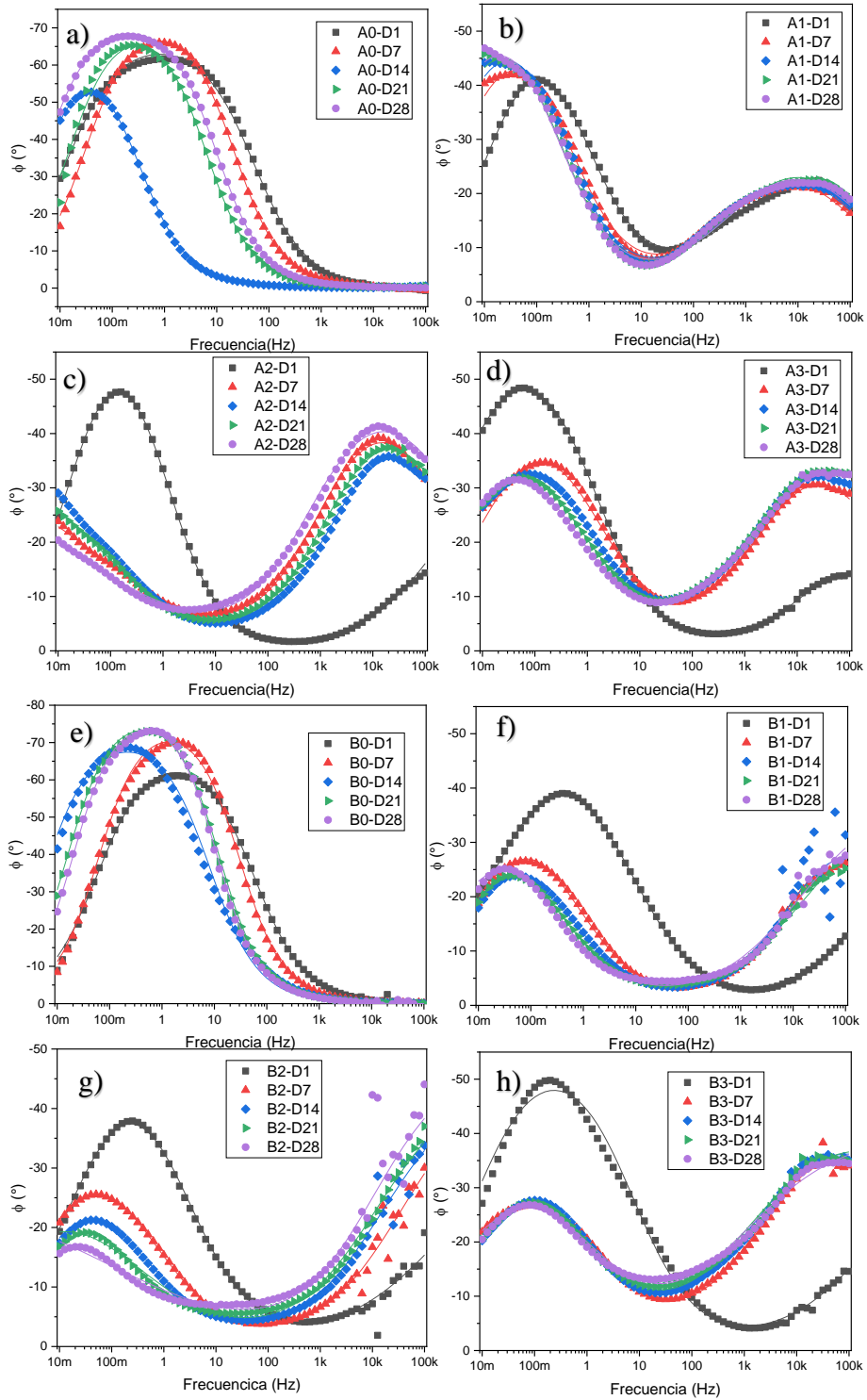
Nota: Magnitud de la impedancia de las muestras A0, A1, A2, A3, B0, B1, B2 y B3 (a-h) tras 1, 7, 14, 21 y 28 días de exposición.

El sustrato de ASTM A572 (figura 17e) presentó una variación entre 1750  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  el día 1 y 2800  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  el día 21. En general la magnitud de la impedancia aumentó a partir del primer día debido a los productos de corrosión, pero no exhibió un comportamiento estable dada la heterogeneidad de estos (Calabrese et al., 2019; L'Hostis et al., 2011; Men et al., 2021). El comportamiento del recubrimiento B1 fue similar al del recubrimiento A1 en tanto que este presentó su valor máximo de impedancia el día 1, y luego disminuyó tras el día 7. No obstante, a diferencia del recubrimiento A1, el recubrimiento B1 manifestó una mayor impedancia para valores de frecuencia superiores a 500mHz a partir de 7 días de exposición. Tanto el recubrimiento B2 y B3 mostraron un incremento en su impedancia a bajas frecuencias con el tiempo de exposición, llegando hasta un valor de 1940  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  y 1900  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  respectivamente.

En la figura 18 se presentan los diagramas de Bode del ángulo de fase en función de la frecuencia. A partir de estos diagramas se puede determinar el rango de frecuencias donde el ángulo alcanza los valores máximos locales o crestas. Esta información se puede relacionar con la naturaleza de las reacciones que ocurren en el sistema, y su interpretación depende del mismo. Para un recubrimiento, la presencia de crestas a altas frecuencias se relaciona con el comportamiento de los defectos del recubrimiento, mientras que las crestas a frecuencias más bajas se relacionan con el comportamiento del sustrato (Modiri y Savaloni., 2019). De este modo, es importante registrar tanto el ángulo de fase como la frecuencia a las que se encuentran las crestas, ya que un menor valor de frecuencia, así como un mayor ángulo, impactan de mayor manera sobre el valor de impedancia. Los sustratos metálicos de AISI/SAE 1020 y ASTM A572 (figura 18a y 18e) presentan únicamente una cresta ya que no están recubiertos. Mientras que las demás presentaron 2 bucles, a pesar de que, en algunos casos, estas se encuentren en valores de frecuencia que estaban fuera del rango de frecuencias ensayadas en este proyecto.

**Figura 18**

*Diagramas de Bode del ángulo de desfase*



Nota: Ángulo de desfase de las muestras A0, A1, A2, A3, B0, B1, B2 y B3 (a-h) tras 1, 7, 14, 21 y 28 días de exposición.

En las figuras 18a y 18e se pueden ver que las crestas se desplazan hacia valores más bajos de frecuencia, así como mayores ángulos de fase. Para el recubrimiento A1 (figura 18b) se puede ver que solo la cresta a bajas frecuencias se desplaza hacia valores menores de frecuencia, mientras la cresta de altas frecuencias permanece constante. Al comparar los recubrimientos A2 y A3, se observa que, aunque fueron similares el primer día, a partir del séptimo día las crestas del recubrimiento A2 se desplazaron considerablemente más hacia frecuencias más bajas que las del recubrimiento A3, llegando incluso a tener un valor máximo inferior a 10 mHz; esto explica el mejor comportamiento del recubrimiento A2 comparado al recubrimiento A3.

En el caso de los recubrimientos sobre acero ASTM A572, estos presentaron una dispersión considerable a altas frecuencias ( $>6$  kHz). De igual manera, el comportamiento de los 3 recubrimientos fue similar el primer día, con un punto máximo a bajas frecuencias entre 200 y 500 mHz, y otro correspondiente a frecuencias superiores a 100 kHz (superior a las frecuencias estudiadas). El punto máximo a bajas frecuencias se desplazó hacia frecuencias más bajas ( $<100$  mHz), y ángulos más bajos ( $<28^\circ$ ), así como el máximo a altas frecuencias, en donde se ve un desplazamiento hacia frecuencias más bajas, donde solo el recubrimiento B3 presentó un máximo en el rango de frecuencias estudiado (30 kHz), mientras el máximo a altas frecuencias de los recubrimientos B1 y B2 después de 7 días de exposición no fue menor a los 100 kHz.

Por todo lo dicho, la evolución del desempeño del recubrimiento se pudo evaluar mediante espectroscopía de impedancia electroquímica, mostrando que la magnitud de la impedancia aumentó para los recubrimientos con 20% y 30% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y entre estos, los recubrimientos con 20% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mostraron un mayor desplazamiento del valor máximo de ángulo de fase a bajas frecuencias, hacia frecuencias más bajas. Esto sugiere un efecto favorable del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para los recubrimientos de  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , así como un desempeño más bajo, en el caso de los recubrimientos

con un mayor contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A3 y B3), debido posiblemente a que presentaron un menor espesor (<85 μm).

Uno de los métodos más comunes para el cálculo de la densidad de corriente de corrosión suele ser mediante el método de extrapolación Tafel, a partir de los resultados de una curva de polarización. De acuerdo con este método, el logaritmo de la densidad de corriente en una reacción electroquímica varía linealmente con el potencial del electrodo (Mansfeld., 2005; McCafferty., 2005). Debido a lo anterior, para aplicar el método de Tafel apropiadamente, es necesario graficar el logaritmo de la densidad de corriente contra el potencial. De esta manera, para calcular la velocidad de corrosión se siguen las ecuaciones 8 y 9, donde β<sub>a</sub> es la pendiente de Tafel de la rama anódica, β<sub>c</sub> es la pendiente de Tafel de la rama catódica, i<sub>corr</sub> es la corriente de corrosión, V<sub>c</sub> es la velocidad de corrosión, k es la constante faradaica equivalente a 3,27x-10<sup>-3</sup> mm g/μA cm año, E<sub>w</sub> es el peso equivalente (del hierro) igual a 27,94 g/eq, y ρ es la densidad del material, igual a 7,87 g/cm<sup>3</sup>.

$$\text{Ecuación 8: } i_{corr} = \frac{\beta_a * \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)R_p}$$

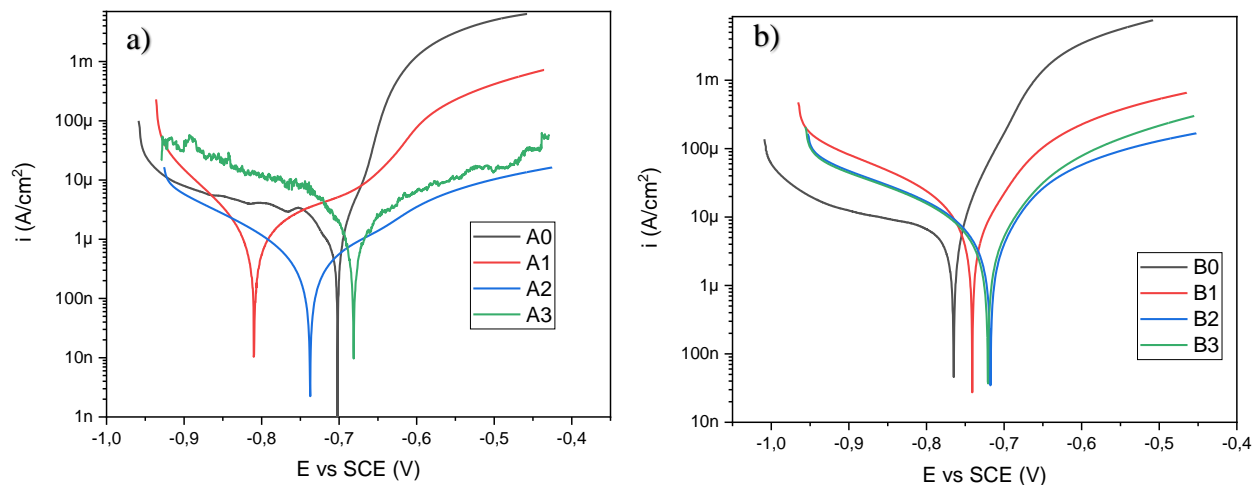
$$\text{Ecuación 9: } V_c = \frac{k * i_{corr} * E_w}{\rho}$$

Las pendientes de Tafel anódica y catódica se obtienen de la curva de polarización, presentadas en la figura 19. Mediante la ecuación 8 se puede calcular la corriente de corrosión, la cual es directamente proporcional a la velocidad de corrosión del material. La velocidad de corrosión se puede calcular mediante la ley de Faraday para la electroquímica, de la cual deriva la ecuación 9. Esta ecuación relaciona la corriente de corrosión con la constante faradaica, la densidad del material y el peso equivalente, el cual corresponde al peso atómico del hierro dividido entre el número de equivalentes (electrones cedidos en la oxidación del hierro, para este caso se toman 2).

En una curva de polarización, la pendiente de las ramas anódicas y catódicas refleja la cinética de las reacciones de oxidación y reducción, respectivamente. Se puede notar en la tabla 5 que los valores de las pendientes anódicas de las muestras no recubiertas fueron las más bajas obtenidas, lo que resulta en una menor velocidad de corrosión respecto a las probetas con 10% y 30% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Por otra parte, los recubrimientos con 20% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (A2-B2) demostraron tener la mayor  $R_p$  de todos los materiales ensayados, por lo que su velocidad de corrosión fue la menor de todas.

### Figura 19

*Curvas de polarización.*



Nota: Curvas de polarización de los materiales con sustrato de a) AISI/SAE 1020 y b) ASTM A572.

La resistencia superior de los recubrimientos A2 y B2 se explica debido a que, en esa proporción, la influencia favorable del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para disminuir la porosidad (Yang et al., 2012) no se ve perjudicada por el bajo espesor que presentaron los recubrimientos con un 30% de este compuesto. Asimismo, como se ha reportado en la literatura (Pinzón et al., 2018; Sreenivas Rao et al., 2018) los recubrimientos por proyección térmica no protegen contra la corrosión mediante la impermeabilización del sustrato, ya que estos son inherentemente porosos, sino gracias al

bloqueo de sus poros por la formación de productos de corrosión, efecto que se ve presente en todos los recubrimientos más no en las probetas A0 y B0, donde el Rp disminuyó tras 28 días de exposición.

**Tabla 5**

*Velocidad de corrosión de los recubrimientos.*

Probeta	R <sub>p</sub> (Ω*cm <sup>2</sup> )	β <sub>a</sub> (V/dec)	β <sub>c</sub> (V/dec)	i <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	Vc(mm/año)
A0	7839	0,0431	0,3278	2,10996	0,02449
A1	8491	0,2196	0,0999	3,51110	0,04076
A2	222630	0,244	0,1804	0,20229	0,00235
A3	17029	0,4204	0,3714	5,02812	0,05837
B0	2661	0,042	0,5231	6,34410	0,07365
B1	1785	0,0921	0,1637	14,33035	0,16636
B2	6218	0,0965	0,1701	4,29917	0,04991
B3	3825	0,0959	0,187	7,19505	0,08353

Nota: Pendientes de Tafel, corriente de corrosión y velocidad de corrosión de todos los materiales ensayados.

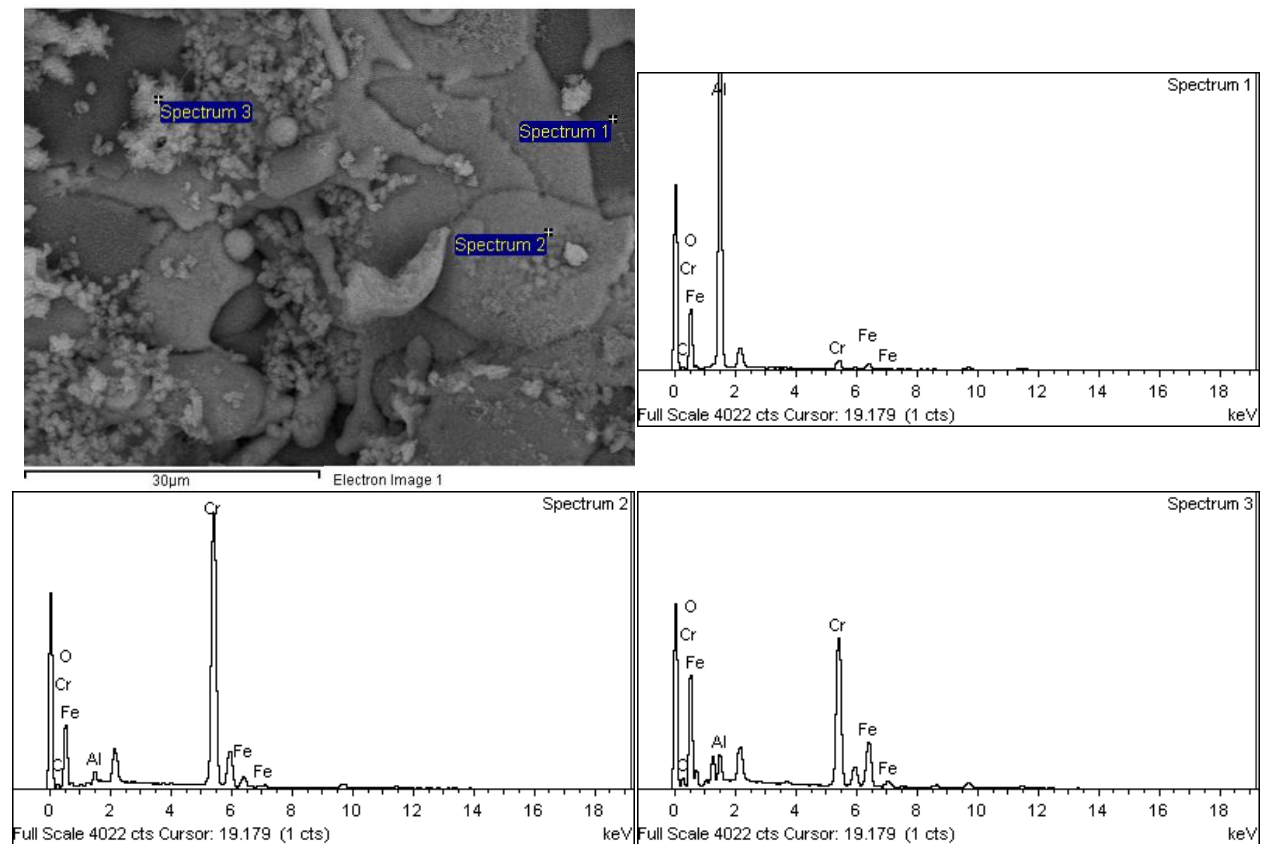
Los productos de corrosión formados después de 28 días de exposición se estudiaron mediante MEB y EDS y se presentan en la figura 20. Los resultados del análisis de composición química elemental de los productos de corrosión mostraron la presencia de hierro en la superficie del sustrato, lo que indica la formación de óxidos u oxihidróxidos de hierro (Misawa et al., 1974; Nishimura et al., 2000). Los demás elementos encontrados (aluminio, cromo, oxígeno y carbono) corresponden a los elementos presentes previamente en el recubrimiento, mientras que el carbono es debido a la preparación inicial, por la adición de una capa de grafito aplicada para el ensayo.

El ensayo de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X no reveló la presencia de cloro, elemento responsable de la corrosión del acero. Esto se explica debido a que los compuestos

formados con cloro (principalmente cloruros) son en su mayoría solubles en medio acuoso, por tanto, no permanecen en la superficie del recubrimiento, sino que entran a hacer parte de la solución nuevamente (Hao et al., 2020).

### Figura 20

Resultados EDS de los recubrimientos tras 28 días de exposición al medio corrosivo.



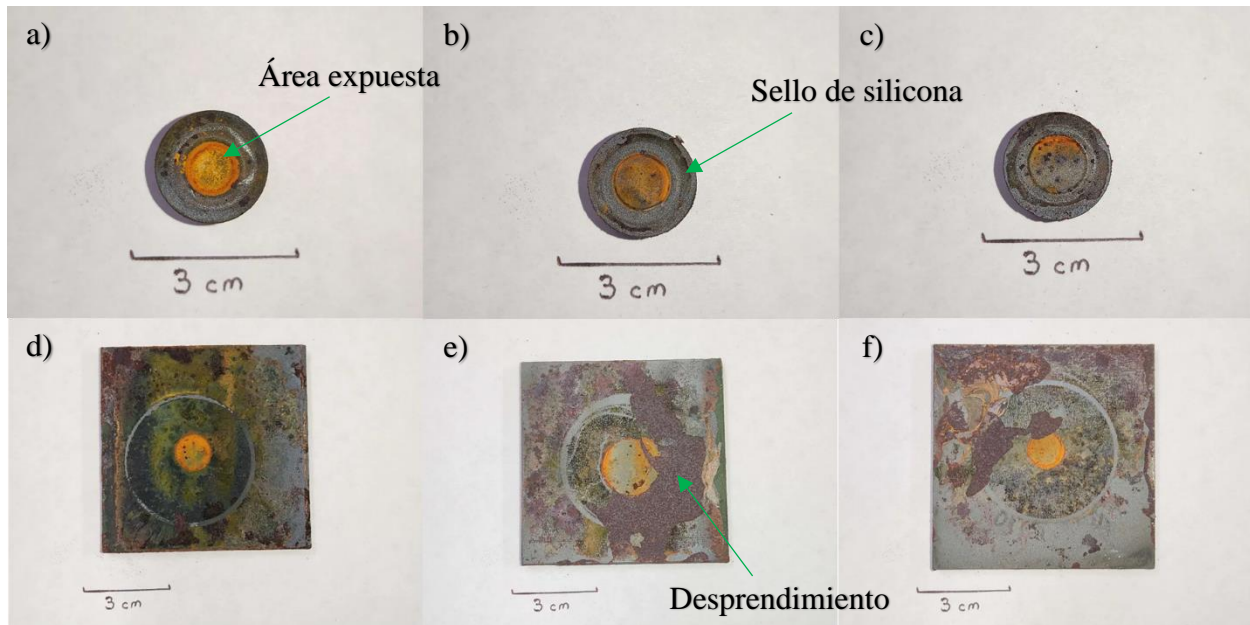
Nota: Microscopía MEB de los productos de corrosión del recubrimiento A2.

Por otro lado, el estado final de las probetas ensayadas se presenta en la figura 21, en donde se puede notar que la integridad mecánica de los recubrimientos se vio comprometida tras la inmersión en agua marina artificial. Esto se debe a que la corrosión ocurre en la interfase entre el sustrato de acero y el recubrimiento cerámico, lo que debilita la adhesión entre estos. Esto se confirmó particularmente en las probetas B1, B2 y B3, en donde el adhesivo, empleado para limitar el área expuesta al medio corrosivo, desprendió parte del recubrimiento cuando fue retirado.

Asimismo, se puede notar en las probetas A1, A2 y A3 el anillo de silicona empleado para sellar la celda y prevenir fugas, así como el área expuesta al medio salino resaltada por el tono rojizo de los óxidos de hierro formados.

### Figura 21

*Registro fotográfico de las probetas tras los 28 días de exposición al medio salino.*



Nota: a-f) Recubrimientos A1, A2, A3, B1, B2 y B3 tras 28 días de exposición a la solución marina artificial.

En la figura 21, se evidencia el deterioro sufrido por las probetas recubiertas, tanto dentro como fuera del área expuesta. El deterioro fuera de esta área se produjo debido a que el agua marina artificial penetró hasta esta zona a través de la porosidad y microgrietas del recubrimiento. No obstante, debido a no estar directamente expuesto al medio, la difusión ocurre a una menor velocidad, lo que resulta en un deterioro menor en comparación con el área expuesta. También se puede notar el perímetro donde se selló la celda a presión contra la probeta con los “o-rings”. En esta zona se evidencia la ausencia de filtración del electrolito hasta la superficie, e igualmente, el punto por donde se desprendió el recubrimiento cuando se desmontaron las probetas. Esta baja

adherencia del recubrimiento tras la exposición sugiere un rendimiento mecánico desfavorable para las aplicaciones donde el recubrimiento se encuentre sumergido.

## 5. Conclusiones

En este trabajo se lograron elaborar recubrimientos de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  con 10, 20 y 30% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mediante la técnica de proyección térmica por llama sobre acero al carbono AISI/SAE 1020 y ASTM A572, logrando espesores entre 70 y 150  $\mu\text{m}$ , con una buena homogeneidad entre las fases. Se encontró una relación entre la cantidad de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el espesor del recubrimiento, y se determinó que el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  favorece a la compactabilidad del recubrimiento, disminuyendo su espesor a medida que aumenta el porcentaje de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El valor de defectos microestructurales de los recubrimientos fue característica de la técnica de proyección térmica (4 – 6%) para materiales cerámicos, con los valores más bajos para el acero AISI/SAE 1020 debido posiblemente al menor tamaño de las probetas y a la rutina de proyección más simple. Las fases presentes del recubrimiento fueron la eskolaíta ( $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ) y el corindón ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), mismas presentes en los polvos que se proyectaron. Estas fases fueron encontradas en todos los recubrimientos produciendo los mismos picos para las muestras elaboradas, lo que sugiere que los parámetros de proyección empleados son adecuados para garantizar la reproducibilidad microestructural para este tipo de recubrimientos.

La microdureza de los recubrimientos se evaluó mediante microindentación Vickers, y se obtuvieron valores superiores a  $\text{HV}_{0,3} 700 \text{ kgf/mm}^2$  donde el recubrimiento con la mayor microdureza promedio fue el recubrimiento de  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-30% Al}_2\text{O}_3$  sobre acero AISI/SAE 1020 (A3) con un valor de  $\text{HV}_{0,3} 920 \text{ kgf/mm}^2$ .

La exposición a niebla salina demostró que la resistencia de los recubrimientos a los ambientes húmedos es bastante sensible al espesor del recubrimiento, revelando que los recubrimientos con composiciones de  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-10% Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-20% Al}_2\text{O}_3$ , los cuales fueron

aquellos que presentaron los mayores espesores, también fueron los que más resistieron la niebla salina. De igual manera, el análisis realizado luego de 28 días de exposición mostró que la composición  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-20\%Al}_2\text{O}_3$  tiene una mayor resistencia al desprendimiento, a diferencia de los recubrimientos con composición  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-10\%Al}_2\text{O}_3$ .

Los resultados de espectroscopía de impedancia electroquímica revelaron que los recubrimientos aumentan su resistencia a la polarización  $R_p$  con el tiempo de exposición al medio salino, confirmando la hipótesis planteada. Entre los recubrimientos evaluados, el recubrimiento  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-20\%Al}_2\text{O}_3$ , en particular sobre acero AISI/SAE 1020, es la más resistente a la corrosión, al presentar valores de  $R_p$  equivalentes a aprox.  $222 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ , por lo que se recomienda emplear esta composición para aplicarla en ambientes marinos. La velocidad de corrosión, determinada mediante el método de extrapolación de Tafel, reveló que la composición de  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-20\%Al}_2\text{O}_3$ , sobre ambos sustratos, presenta el mejor comportamiento al medio salino, ya que ambos recubrimientos fueron los que más redujeron la velocidad de corrosión, con un valor de  $0.002 \text{ mm/año}$  para el caso de A2, y  $0.050 \text{ mm/año}$  para el B2.

De acuerdo a lo mencionando anteriormente y a los resultados obtenidos, el recubrimiento de composición química de  $80\% \text{ Cr}_2\text{O}_3$  y  $20\% \text{ Al}_2\text{O}_3$  presenta las mayores posibilidades para ser aplicado en ambientes marinos o zonas costeras porque es el que presentó la mejor resistencia en el ensayo de niebla salina, así como la menor velocidad de corrosión calculada a partir de los resultados de los ensayos electroquímicos.

**Referencias bibliográficas**

- ASTM International. (2020). *Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements*. (ASTM G59). <https://doi.org/10.1520/G0059-97R20>
- ASTM International (2019). *Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics*. (ASTM C1327). <https://doi.org/10.1520/C1327-15R19>
- ASTM International (2019). *Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus*. (ASTM B117). <https://doi.org/10.1520/B0117-19>
- ASTM International (2022). *Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials*. (ASTM E384). <https://doi.org/10.1520/E0384-22>
- ASTM International. (2014). *Standard Guide for Metallographic Preparation of Thermal Sprayed Coatings* (ASTM E1920). <https://doi.org/10.1520/E1920-03R14>
- ASTM International. (2014). *Standard Test Methods for Determining Area Percentage Porosity in Thermal Sprayed Coatings* (ASTM E2109). <https://doi.org/10.1520/E2109-01R14>
- Abbasi, Z., Mateen, A., Niaz, A., Rehman, M. A. U., & Wadood, A. (2023). Development and Characterization of Natural Chromite Coating on Metal Substrate Using the Plasma Spray Process. *ACS Omega*, 8(17), 15193-15202. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c00194>

- Abdel-Samad, A., El-Bahloul, A. M. M., Lugscheider, E., & Rassoul, S. A. (2000). A comparative study on thermally sprayed alumina based ceramic coatings. *Journal Of Materials Science*, 35(12), 3127-3130. <https://doi.org/10.1023/a:1004824104162>
- Arora, H. S., Perumal, G., Rani, M., & Grewal, H. S. (2020). Facile and green engineering approach for enhanced corrosion resistance of Ni-Cr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thermal spray coatings. *ACS Omega*, 5(38), 24558-24566. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03053>
- Arrabal, R., Pardo, Á., Merino, M., Mohedano, M., Casajús, P., & Merino, S. (2010). Al/SiC thermal spray coatings for corrosion protection of Mg-Al alloys in humid and saline environments. *Surface & Coatings Technology*, 204(16-17), 2767-2774. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.02.030>
- Babu, P. S., Şen, D., Jyothirmayi, A., Krishna, L. R., & Rao, D. S. (2018). Influence of microstructure on the wear and corrosion behavior of detonation sprayed Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and plasma sprayed Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings. *Ceramics International*, 44(2), 2351-2357. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.203>
- Balog, M., Šajgalík, P., Hnatko, M., Lenčėš, Z., Monteverde, F., Kečkėš, J., & Huang, J. L. (2005). Nano- versus macro-hardness of liquid phase sintered SiC. *Journal Of The European Ceramic Society*, 25(4), 529-534. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.01.026>
- Bedoya, F. E., & Calderón, J. A. (2012). Análisis de los parámetros determinados por espectroscopia de impedancia electroquímica para la evaluación del desempeño de pinturas. *Revista Colombiana de Materiales*, 2. <https://hdl.handle.net/10495/5770>
- Ben Ghorbal, G., Tricoteaux, A., Thuault, A., Ageorges, H., Roudet, F., & Chicot, D. (2020). Mechanical properties of thermally sprayed porous alumina coating by vickers and knoop

- indentation. *Ceramics International*, 46(12), 19843-19851.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.039>
- Benegra, M., Magnani, M., Goldenstein, H., Maranhão, O., & Pintaúde, G. (2010). Abrasion and corrosion resistance of new Ni-based coating deposited by HVOF thermal spray process. *Surface Engineering*, 26(6), 463-468.  
<https://doi.org/10.1179/026708410x12550773058144>
- Bentur, A., Berke, N., & Diamond, S. (1997). *Steel corrosion in concrete: Fundamentals and civil engineering practice*. CRC Press.
- Blackwood, D. J., Lim, C., Teo, S. L., Hu, X., & Pang, J. (2017). Macrofouling induced localized corrosion of stainless steel in Singapore seawater. *Corrosion Science*, 129, 152-160. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.10.008>
- Bolelli, G., Candeli, A., Lusvarghi, L., Ravoux, A., Cazes, K., Denoirjean, A., Valette, S., Chazelas, C., Meillot, E., & Bianchi, L. (2015). Tribology of NiCrAlY+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings by plasma spraying with hybrid feeding of dry powder+suspension. *Wear*, 344-345, 69-85. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2015.10.014>
- Bolelli, G., Steduto, D., Kiilakoski, J., Varis, T., Lusvarghi, L., & Vuoristo, P. (2021). Tribological properties of plasma sprayed Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> coatings. *Wear*, 480-481, 203931. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2021.203931>
- Bourguille, J., Brinza, O., & Zerr, A. (2016). Vickers Microhardness and indentation fracture toughness of tantalum sesquinitride, H-Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. *Ceramics International*, 42(1), 982-985.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.130>
- Cadavid Iglesias E. H., Parra Velásquez C., & Vargas Galvis F. (2016). Estudio de llamas oxiacetilénicas usadas en la proyección térmica. *Revista Colombiana De Materiales*, (9),

15-26. Recuperado a partir de

<https://revistas.udea.edu.co/index.php/materiales/article/view/326490>

Calabrese, L., Brancato, V., Palomba, V., & Proverbio, E. (2019). An experimental study on the corrosion sensitivity of metal alloys for usage in PCM thermal energy storages.

*Renewable Energy*, 138, 1018-1027. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.02.013>

Chráska, P., Dubský, J., Neufuss, K., & Písačka, J. (1997). Alumina-base Plasma-sprayed materials Part I: Phase stability of alumina and alumina-chromia. *Journal Of Thermal Spray Technology*, 6(3), 320-326. <https://doi.org/10.1007/s11666-997-0066-9>

Conze, S., Grimm, M., Berger, L., Thiele, S., Drehmann, R., & Lampke, T. (2021). Influence of simultaneous Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> additions on the microstructure and properties of APS alumina coatings. *Surface & Coatings Technology*, 405, 126702.

<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126702>

Ctibor, P., Lechnerová, R., & Beneš, V. (2006). Quantitative analysis of pores of two types in a plasma-sprayed coating. *Materials Characterization*, 56(4-5), 297-304.

<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2005.11.016>

Curran, J., & Clyne, T. (2006). Porosity in plasma electrolytic oxide coatings. *Acta Materialia*, 54(7), 1985-1993. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.12.029>

Das, B., Bandyopadhyay, P., & Nath, A. K. (2018). An investigation on corrosion resistance and mechanical properties of laser remelted flame sprayed coating. *Advances In Materials And Processing Technologies*. <https://doi.org/10.1080/2374068x.2018.1489583>

Davis, J. R. (2004). *Handbook of Thermal spray Technology*. ASM International.

De la Fuente, D., Díaz, I., Alcántara, J., Chico, B., Simancas, J., Llorente, I., García-Delgado, A., Jiménez, J. A., Adeva, P., & Morcillo, M. (2015). Corrosion mechanisms of mild steel in

- chloride-rich atmospheres. *Materials And Corrosion-werkstoffe Und Korrosion*, 67(3), 227-238. <https://doi.org/10.1002/maco.201508488>
- Dejun, K., & Zhang, D. (2019). Effect of chemical composition on salt spray corrosion performance of laser thermal sprayed amorphous Al–Ni coatings. *Journal Of Materials In Civil Engineering*. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)mt.1943-5533.0002646](https://doi.org/10.1061/(asce)mt.1943-5533.0002646)
- Deng, W., An, Y., Zhao, X., Zhang, C., Tang, L., & Jun-Qiang, L. (2020). Cavitation erosion behavior of ceramic/organic coatings exposed to artificial seawater. *Surface & Coatings Technology*, 399, 126133. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126133>
- Dhakar, B., Chatterjee, S., & Sabiruddin, K. (2016a). Phase stabilization of plasma-sprayed alumina coatings by spraying mechanically blended alumina–chromia powders. *Materials And Manufacturing Processes*, 32(4), 355-364. <https://doi.org/10.1080/10426914.2016.1198028>
- Dhakar, B., Chatterjee, S., & Sabiruddin, K. (2016b). Influence of process parameters on the formation of phases and mechanical properties of plasma sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings. *Materials Research Innovations*, 21(6), 367-376. <https://doi.org/10.1080/14328917.2016.1265246>
- Dimaté Castellanos, L. M., Olaya Flórez, J. J., & Alfonso Orjuela, J. E. (2017). Corrosion resistance of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings measured through EIS. *Ingeniería y Desarrollo*, 35(1), 17-37. <https://doi.org/10.14482/inde.35.1.8941>
- Faisal, N. H., Ahmed, R., Prathuru, A., Spence, S. H., Hossain, M., & Steel, J. A. (2014). An improved Vickers indentation fracture toughness model to assess the quality of thermally sprayed coatings. *Engineering Fracture Mechanics*, 128, 189-204. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2014.07.015>

- Fantozzi, D., Matikainen, V., Uusitalo, M. A., Koivuluoto, H., & Vuoristo, P. (2017). Chlorine-induced high temperature corrosion of Inconel 625 sprayed coatings deposited with different thermal spray techniques. *Surface & Coatings Technology*, 318, 233-243. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.12.086>
- Fauchais, P. L., Heberlein, J. V., & Boulos, M. I. (2014). *Thermal spray fundamentals: From Powder to Part*. Springer Science & Business Media.
- Foroushani, M. H., Shamanian, M., Salehi, M., & Davar, F. (2016). Porosity analysis and oxidation behavior of plasma sprayed YSZ and YSZ/LaPO<sub>4</sub> abrasion resistant thermal barrier coatings. *Ceramics International*, 42(14), 15868-15875. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.057>
- García-Rodríguez, S., López, A., Torres, B., & Rams, J. (2016). 316L stainless steel coatings on ZE41 magnesium alloy using HVOF thermal Spray for corrosion protection. *Surface & Coatings Technology*, 287, 9-19. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.12.075>
- Ghasemi, R., & Vakili, H. (2017). Plasma-sprayed Nanostructured YSZ thermal barrier coatings: thermal insulation capability and adhesion strength. *Ceramics International*, 43(12), 8556-8563. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.074>
- Green, W. K. (2020). Steel reinforcement corrosion in concrete – An overview of some fundamentals. *Corrosion Engineering Science And Technology*, 55(4), 289-302. <https://doi.org/10.1080/1478422x.2020.1746039>
- Grimm, M., Conze, S., Berger, L., Drehmann, R., & Lampke, T. (2021). Microstructure and properties of atmospheric plasma sprayed (Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> coatings from blends. *Journal Of Thermal Spray Technology*, 31(1-2), 256-268. <https://doi.org/10.1007/s11666-021-01289-6>

- Grinon-Echaniz, R., Paul, S., Thornton, R., Refait, P., Jeannin, M., & Rodríguez, Á. (2021). Prediction of thermal spray coatings performance in marine environments by combination of laboratory and field tests. *Coatings*, *11*(3), 320. <https://doi.org/10.3390/coatings11030320>
- Guilemany, J., Fernández, J., Delgado, J., Benedetti, A. V., & Climent, F. (2002). Effects of thickness coating on the electrochemical behaviour of thermal spray Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr coatings. *Surface & Coatings Technology*, *153*(2-3), 107-113. [https://doi.org/10.1016/s0257-8972\(01\)01679-6](https://doi.org/10.1016/s0257-8972(01)01679-6)
- Guo, W., Zhang, H., Zhao, S., Ding, Z., Liu, B., Li, W., Xu, H., & Liu, H. (2021). Corrosion behavior of the CoNiCrAlY-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coating based on Core-Shell structured powder design. *Materials*, *14*(22), 7093. <https://doi.org/10.3390/ma14227093>
- Hamulić, D., Medoš, G., Korte, D., Rodič, P., & Costa, D. (2023). The effect of curing temperature and thickness of polybutyl methacrylate siloxane coatings on the corrosion protection of structural steel S355. *Coatings*, *13*(4), 675. <https://doi.org/10.3390/coatings13040675>
- Hao, E., Liu, X., An, Y., Zhou, H., & Yan, F. (2020). The coupling effect of immersion corrosion and cavitation erosion of NiCoCrAlYTa coatings in artificial seawater. *Corrosion Science*, *169*, 108635. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108635>
- Hashemi, S. M., Parvin, N., Valefi, Z., & Alishahi, M. (2019). Comparative study on tribological and corrosion protection properties of plasma sprayed Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YSZ-SiC ceramic coatings. *Ceramics International*, *45*(17), 21108-21119. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.087>

- Hodoroaba, V. (2020). 4.4 Energy-dispersive X-ray Spectroscopy (EDS). En *Characterization of Nanoparticles* (pp. 397-417). Elsevier e-books. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814182-3.00021-3>
- Huang, Y., & Zhang, J. (2018). *Materials corrosion and protection*. de Gruyter.
- Jia, J., Cheng, X., Yang, X., Li, Y., & Li, W. (2020). A study for corrosion behavior of a new-type weathering steel used in harsh marine environment. *Construction And Building Materials*, 259, 119760. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119760>
- Kar, S., Bandyopadhyay, P., & Paul, S. (2017). Effect of arc-current and spray distance on elastic modulus and fracture toughness of plasma-sprayed chromium oxide coatings. *Friction*, 6(4), 387-394. <https://doi.org/10.1007/s40544-017-0166-6>
- Kitz, P., Lacey, M. J., Novák, P., & Berg, E. J. (2018). Operando EQCM-D with Simultaneous In Situ EIS: New insights into interphase formation in Li ion Batteries. *Analytical Chemistry*, 91(3), 2296-2303. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b04924>
- Kruger, B. J., Galuskin, E., Galuskina, I. O., Krüger, H., & Vapnik, Y. (2019). Kahlenbergite, a new potassium B-alumina mineral. *Acta Crystallographica*, 75(a2), e206. <https://doi.org/10.1107/s2053273319093501>
- Lebrini, M., Fontaine, G., Gengembre, L., Traisnel, M., Lerasle, O., & Genet, N. (2008). Corrosion behaviour of galvanized steel and electroplating steel in aqueous solution: AC Impedance Study and XPS. *Applied Surface Science*, 254(21), 6943-6947. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.04.112>
- Leivo, E., Vippola, M., Sorsa, P., Vuoristo, P., & Mäntylä, T. (1997). Wear and corrosion properties of plasma sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings sealed by aluminum phosphates.

- Journal Of Thermal Spray Technology*, 6(2), 205-210. <https://doi.org/10.1007/s11666-997-0014-8>
- L'Hostis, V., Amblard, E., Blanc, C., Miserque, F., Paris, C., & Bellot-Gurlet, L. (2011). Passive corrosion of steel in concrete in context of nuclear waste disposal. *Corrosion Engineering Science And Technology*, 46(2), 177-181.  
<https://doi.org/10.1179/1743278210y.0000000013>
- Lu, X., Yang, J., Li, X., Sun, F., Wang, F., & Chao, Y. (2019). Effects of phase transformation on properties of alumina ceramic membrane: a new assessment based on quantitative x-ray diffraction (QXRD). *Chemical Engineering Science*, 199, 349-358.  
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.12.054>
- Ma, Y., Li, Y., & Wang, F. (2009). Corrosion of low carbon steel in atmospheric environments of different chloride content. *Corrosion Science*, 51(5), 997-1006.  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.02.009>
- Mansfeld, F. (2005). Tafel slopes and corrosion rates obtained in the pre-Tafel region of polarization curves. *Corrosion Science*, 47(12), 3178-3186.  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.04.012>
- Matthews, S., James, B., & Hyland, M. (2013). High temperature erosion–oxidation of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–NiCr thermal spray coatings under simulated turbine conditions. *Corrosion Science*, 70, 203-211. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.01.030>
- McCafferty, E. (2005). Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method. *Corrosion Science*, 47(12), 3202-3215.  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.046>

- Men, C., Li, J., & Zuo, J. (2021). Prediction of tempo-spatial patterns and exceedance probabilities of atmospheric corrosion of Q235 carbon steel across China. *Environmental Science And Pollution Research*, 29(17), 25234-25247. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-17585-1>
- Misawa, T., Hashimoto, K., & Shimodaira, S. (1974). The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature. *Corrosion Science*, 14(2), 131-149. [https://doi.org/10.1016/s0010-938x\(74\)80051-x](https://doi.org/10.1016/s0010-938x(74)80051-x)
- Modiri, F., & Savaloni, H. (2019). A study of the corrosion of stainless steel 304L coated with a 190 nm-thick manganese layer and annealed with nitrogen flux in a 0.4-mole solution of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at different temperatures. *Journal Of Theoretical And Applied Physics*, 14(1), 21-35. <https://doi.org/10.1007/s40094-019-00345-5>
- Nishimura, T., Katayama, H., Noda, K., & Kodama, T. (2000). Electrochemical behavior of rust formed on carbon steel in a Wet/Dry environment containing chloride ions. *Corrosion*, 56(9), 935-941. <https://doi.org/10.5006/1.3280597>
- Nishimura, T., Tanaka, K., & Shimizu, Y. (1995). Effect of NaCl on rusting of steel in wet and dry corrosion cycle. *Tetsu To Hagane-journal Of The Iron And Steel Institute Of Japan*, 81(11), 1079-1084. [https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.81.11\\_1079](https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.81.11_1079)
- Núñez Celis, H. D., Rincón Ortiz, M., & González Hernández, A. G. (2022). Corrosion behavior of flame sprayed Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings on carbon steel in chloride solutions. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 21(40), 143-162. <https://doi.org/10.22395/rium.v21n40a9>
- Núñez, H. D. (2020). *Evaluación de la microestructura y la capacidad protectora de recubrimientos de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositados por proyección térmica por llama en un acero AISI-SAE 1020* [Tesis de grado]. Universidad Industrial de Santander.

- Odhiambo, J. G., Li, W. G., Zhao, Y. T., & Li, C. L. (2019). Porosity and its significance in Plasma-Sprayed coatings. *Coatings*, 9(7), 460. <https://doi.org/10.3390/coatings9070460>
- Ohtsuka, T., & Tanaka, S. (2015). Monitoring the development of rust layers on weathering steel using in situ RAMAN spectroscopy under wet-and-dry cyclic conditions. *Journal Of Solid State Electrochemistry*, 19(12), 3559-3566. <https://doi.org/10.1007/s10008-015-2825-8>
- Pharr, G. M., Herbert, E. G., & Gao, Y. (2010). The Indentation Size Effect: A critical examination of experimental observations and mechanistic interpretations. *Annual Review Of Materials Research*, 40(1), 271-292. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070909-104456>
- Pinzón, A. V., Urrego, K. J., González-Hernández, A., Ortiz, 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. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.273>
- Procópio, L. (2019). The role of biofilms in the corrosion of steel in marine environments. *World Journal Of Microbiology & Biotechnology*, 35(5). <https://doi.org/10.1007/s11274-019-2647-4>
- Roederer, J. G. (2020). *Electromagnetismo elemental*. EUDEBA.
- Sadeghimeresht, E., Markocsan, N., & Joshi, S. V. (2019). Advances in Corrosion-Resistant Thermal Spray Coatings for Renewable Energy Power Plants: Part II—Effect of Environment and Outlook. *Journal Of Thermal Spray Technology*, 28(8), 1789-1850. <https://doi.org/10.1007/s11666-019-00939-0>

- Sadeghimeresht, E., Markocsan, N., Nylén, P., & Björklund, S. (2016). Corrosion performance of bi-layer Ni/Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub>-NiCr HVOF thermal spray coating. *Applied Surface Science*, 369, 470-481. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.002>
- Samantaray, B. K., Bakshi, S. R., Rajulapati, K. V., & Gollapudi, S. (2022). Hardness and indentation fracture toughness in a novel silicon composite synthesized by spark plasma sintering. *Metallurgical And Materials Transactions*, 53(7), 2680-2688. <https://doi.org/10.1007/s11661-022-06697-z>
- Saremi, M., Valefi, Z., & Abaeian, N. (2013). Hot corrosion, high temperature oxidation and thermal shock behavior of nanoagglomerated YSZ-Alumina composite coatings produced by plasma spray method. *Surface & Coatings Technology*, 221, 133-141. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.01.038>
- Shao, F., Yang, K., Zhao, H., Liu, C., Wang, L., & Tao, S. (2015). Effects of inorganic sealant and brief heat treatments on corrosion behavior of plasma sprayed Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite ceramic coatings. *Surface & Coatings Technology*, 276, 8-15. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.06.045>
- Song, D., Hao, J., Yang, F., Chen, H., Liang, N., Wu, Y., Zhang, J., Ma, H., Klu, E. E., Gao, B., Qiao, Y., Sun, J., & Jiang, J. (2019). Corrosion behavior and mechanism of Cr-Mo alloyed steel: role of ferrite/bainite duplex microstructure. *Journal Of Alloys And Compounds*, 809, 151787. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151787>
- Song, Q., Li, A., Qi, D., Qin, W., Li, Y., & Zhan, Y. (2023). The electrochemical corrosion behavior of Sn58Bi-XCr composite solder. *Materials Chemistry And Physics*, 295, 126990. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126990>

- Sreenivas Rao, K. R., Tejaswini, G., & Girisha, K. (2018). Corrosion behavior of plasma sprayed Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- ZrO<sub>2</sub> multilayer coatings on mild steel. *Materials Today: Proceedings*, 5(11), 24068-24074. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.200>
- Sumiya, H., Ishida, Y., Arimoto, K., & Harano, K. (2014). Real indentation hardness of nanopolycrystalline CBN synthesized by direct conversion sintering under HPHT. *Diamond And Related Materials*, 48, 47-51. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.06.009>
- Syrek-Gerstenkorn, B., Paul, S., & Davenport, A. J. (2020). Sacrificial thermally sprayed aluminium coatings for marine environments: a review. *Coatings*, 10(3), 267. <https://doi.org/10.3390/coatings10030267>
- Tafur, J. C., Lastra, J. D., Builes, F. J. H., & Arroyave, C. M. (2016). INDICADORES DE LOS COSTOS DE LA CORROSIÓN EN COLOMBIA. *Contaduría Universidad de Antioquia*, 33, 95-132. <https://doi.org/10.17533/udea.rc.25545>
- Toktaş, G., & Korkmaz, S. (2023). Indentation fracture toughness of boronized unalloyed and alloyed ductile iron. *Materials Chemistry And Physics*, 296, 127232. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.127232>
- Trung, V. Q., Hùng, H. M., Van Khoe, L., Đức, L. M., Việt, N. T., Linh, Đ. K., Hương, V. T., Đạt, N. Đ., Oanh, Đ. T. Y., Luong, N. X., Chinh, N. T., Hoàng, T., Lan, H. T. T., Van, C. L., Țălu, Ș., & Trong, D. N. (2022). Synthesis and characterization of polypyrrole film doped with both molybdate and salicylate and its application in the corrosion protection for low carbon steel. *ACS Omega*, 7(23), 19842-19852. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01561>
- Wang, X., Shao, M., Ye, C., Dong, S., Du, R., & Lin, C. (2021). Study on Effect of chloride ions on corrosion behavior of reinforcing steel in simulated polluted concrete pore solutions

- by scanning micro-reference electrode technique. *Journal Of Electroanalytical Chemistry*, 895, 115454. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115454>
- Wang, Y., Hao, E., An, Y., Hou, G., Zhao, X., & Zhou, H. (2020). The interaction mechanism of cavitation erosion and corrosion on HVOF sprayed NiCrWMoCuCBFe coating in artificial seawater. *Applied Surface Science*, 525, 146499. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146499>
- Waseda, Y., & Suzuki, S. (2006). *Characterization of Corrosion Products on Steel Surfaces*. Springer Science & Business Media.
- Xu, Y., Huang, Y., Cai, F., Lu, D., & Wang, X. (2022). Study on Corrosion Behavior and Mechanism of AISI 4135 steel in Marine Environments based on Field Exposure experiment. *Science Of The Total Environment*, 830, 154864. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154864>
- Yadav, A. P., Nishikata, A., & Tsuru, T. (2004). Electrochemical Impedance Study on galvanized steel corrosion under cyclic wet–dry conditions—influence of time of wetness. *Corrosion Science*, 46(1), 169-181. [https://doi.org/10.1016/s0010-938x\(03\)00130-6](https://doi.org/10.1016/s0010-938x(03)00130-6)
- Yang, K., Jiang, F., Zhou, X., & Tao, S. (2012). Microstructural Characterization and Strengthening-Toughening mechanism of Plasma-Sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings. *Journal Of Thermal Spray Technology*, 21(5), 1011-1024. <https://doi.org/10.1007/s11666-012-9796-4>
- Zamani, P., & Valefi, Z. (2017). Microstructure, phase composition and mechanical properties of plasma sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings. *Surface & Coatings Technology*, 316, 138-145. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.03.022>

- Zhang, D., Zhao, L., & Roy, A. (2020). A multiscale-indentation study of deformation and fracture in 6H polycrystalline silicon carbide. *Materials Science And Technology*, 36(10), 1111-1124. <https://doi.org/10.1080/02670836.2020.1755139>
- Zhang, H., Liang, Y., Zhu, Y., Ai, F., Li, H., Li, Y., & Jiang, Z. (2021). The effect of immersion corrosion time on electrochemical corrosion behavior and the corrosion mechanism of EH47 ship steel in seawater. *Metals*, 11(8), 1317. <https://doi.org/10.3390/met11081317>
- Zhijian, Y., Tao, S., Zhou, X., & Ding, C. (2007). Evaluating microhardness of plasma sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings using Vickers indentation technique. *Journal Of Physics D: Applied Physics*, 40(22), 7090-7096. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/22/034>