



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

**Resistencia a la corrosión de recubrimientos Nitec y Metaceram 23075 depositados mediante la técnica de proyección térmica por llama para la industria naval**

**Gynna Marisol Martínez Ramírez**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica  
Bogotá, Colombia  
2013



**Resistencia a la corrosión de recubrimientos Nitec y Metaceram 23075 depositados mediante la técnica de proyección térmica por llama para la industria naval**

**Gynna Marisol Martínez Ramírez**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:  
**Magister en Materiales y Procesos**

Director:

Ph.D.Jhon Jairo Olaya Flórez

Línea de Investigación:

Tratamientos Superficiales

Grupo de Investigación:

AFIS

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica

Bogotá, Colombia

2013



*A Dios, por la vida que me ha regalado y por todas sus bendiciones.*

*A mi hijo Manuel Eduardo, porque con su amor, ternura e inocencia me ha mostrado el valor de las cosas más sencillas de la vida, y a quien con amor, paciencia y dedicación deseo enseñar e instruir para que sea un hombre de bien.*

*A mi esposo, por su amor, su paciencia y su compañía. Por ser mi confidente y mi esperanza en los momentos de dificultad.*

*A mis padres, por su amor ejemplar, con el que celebraron mis logros, corrigieron mis equivocaciones y me animaron a nunca desfallecer.*

*A mis hermanas, por su cariño y por su incondicionalidad en todos los momentos de mi vida.*

*A David por llegar en el momento justo y por demostrarme que el conocimiento se comparte y no se pierde por compartirse.*

*A mis maestros, por su sabia instrucción, por su paciencia y dedicación, y por ser fuente de conocimiento.*

*A mis compañeros, por su ayuda en este proceso.*

*Propio es del hombre hacer planes, pero la última palabra es de Dios. A los ojos del hombre todos sus caminos son puros, pero el Señor juzga las intenciones. Encomienda al Señor tus obras y tus planes tendrán éxito.*

*Proverbios 16, 1:4*



# **Agradecimientos**

## **A COLCIENCIAS**

Proyecto: RESISTENCIA A LA CORROSIÓN Y AL DESGASTE DE RECUBRIMIENTOS  
PARA APLICACIONES EN LA INDUSTRIA NAVAL APLICADOS POR LA TECNICA  
DE PROYECCION TERMICA – 110150227024

## **DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN SEDE BOGOTÁ – DIB**

Universidad Nacional de Colombia

## **PROYMET**

Ingeniero Carlos Sierra

## **DAVID GUILLERMO BERNAL VARAS**

## **JHON JAIRO OLAYA FLOREZ**



## Resumen

En el presente trabajo se recopila la información obtenida en el análisis y estudio de recubrimientos base níquel, depositados por la técnica de proyección térmica por llama sobre sustratos típicos de la industria naval, con el fin de determinar su morfología, propiedades físicas y de resistencia a la corrosión. Para este estudio se emplearon diferentes preparaciones de la superficie: pulidora, sandblasting y granalla, con el fin de determinar su efecto en el comportamiento de las capas de revestimiento. Dada la característica de resistencia a la corrosión de los materiales base níquel, se utilizaron recubrimientos que se denominan comercialmente Nitec y Metaceram 23075, de la casa Eutectic Castolin, polvos de composición química Ni + Fe, B, Si para el Nitec, y Ni+WC/Co para el Metaceram 23075, los cuales fueron depositados sobre sustratos de bronce y fundición gris.

Para cada combinación de sustrato, recubrimiento y preparación de superficie, fue realizado un análisis de composición química por difracción de rayos X (XRD) y un análisis morfológico por medio de espectroscopía electrónica de barrido (SEM) y de medición de rugosidad. Para el análisis de resistencia a la corrosión fueron empleadas las técnicas de corrosión electroquímica Tafel y Espectroscopía de impedancia, con las cuales fue posible establecer el comportamiento de cada recubrimiento sobre los sustratos y la influencia de la preparación de las superficies.

### Palabras clave:

**Proyección térmica por llama, recubrimientos base níquel, resistencia a la corrosión electroquímica**

## **Abstract**

In this paper is collected the information obtained in the analysis and study of nickel based coatings deposited by flame thermal spray technique for typical substrates of the shipbuilding industry in order to determine their morphology, physical properties and corrosion resistance. For this study were used different surface treatments polishing, sandblasting and grit, to determine its effect on the coating layers behavior. Given the characteristic of corrosion resistance of nickel base materials were used which are known commercially coatings as Nitec and Metaceram 23075, Castolin Eutectic house powders, chemical composition Ni + Fe, B, Si for Nitec, and Ni + WC / Co for Metaceram 23,075, which were deposited on substrates of bronze and cast iron.

For each combination of substrate, coating and surface preparation were done a chemical composition analysis by X-ray diffraction (XRD) and a morphological analysis by scanning electron spectroscopy (SEM) and surface roughness measurement. For the analysis of the corrosion resistance were employed techniques of electrochemical corrosion as Tafel Polarization and electrochemical impedance spectroscopy with which it was possible to establish the behavior of each coating on the substrates and the influence of surface preparation.

### **Keywords:**

**Flame thermal spray, nickel based coatings, electrochemical corrosion resistance.**

# Contenido

	Pág.
Resumen .....	IX
Lista de figuras.....	XII
Lista de tablas .....	XVII
Introducción .....	1
1. Marco teórico.....	7
2. Antecedentes.....	53
3. Metodología.....	73
4. Análisis y discusión de resultados.....	81
5. Conclusiones y aportes .....	133
Bibliografía .....	137

## Lista de figuras

	Pág.
<b>Figura 1-1:</b> Comparación de procesos de recubrimiento superficial [6].....	7
<b>Figura 1-2:</b> Elementos de la proyección térmica. [10] .....	9
<b>Figura 1-3:</b> Línea de tiempo del proceso de proyección térmica [11] .....	13
<b>Figura 1-4:</b> Proceso de proyección térmica y recubrimiento característico [11] .....	15
<b>Figura 1-5:</b> Clasificación de los procesos de proyección térmica de acuerdo a la fuente térmica [11] .....	16
<b>Figura 1-6:</b> Proyección térmica por llama de polvos [15] .....	19
<b>Figura 1-7:</b> Partículas de material de aporte en polvo [2].....	20
<b>Figura 1-8:</b> Esquema del anclaje de las partículas fundidas "splats" en función de la rugosidad del sustrato [19].....	22
<b>Figura 1-9:</b> Área superficial $a \times a$ [2].....	24
<b>Figura 1-10:</b> Verdadera área superficial [2].....	24
<b>Figura 1-11:</b> Reacción electroquímica [28] .....	29
<b>Figura 1-12:</b> Reacciones en equilibrio del metal cobre en una solución de sales de cobre [2]	34
<b>Figura 1-13:</b> Gráfica para la estimación de $ba$ , pendiente de la ecuación de Tafel [28]	37
<b>Figura 1-14:</b> Desviación del potencial electroquímico para una lámina de cobre [28].	38
<b>Figura 1-15:</b> Curva de polarización potenciodinámica [33] .....	38
<b>Figura 1-16:</b> Circuitos electroquímicos equivalentes a) transferencia de carga, b) control de difusión [29].....	39
<b>Figura 1-17:</b> Respuesta sinusoidal en corriente para un sistema lineal, como respuesta a la aplicación de una señal en potencial [34] .....	40
<b>Figura 1-18:</b> Diagrama de Nyquist para un circuito equivalente [35].....	42
<b>Figura 1-19:</b> Diagrama de Bode - Impedancia $ Z $ y ángulo de fase vs. Logaritmo de la frecuencia [34]	43
<b>Figura 1-20:</b> Diagrama de Bode - Impedancia $ Z $ y ángulo de fase vs. Logaritmo de la frecuencia [34]	44
<b>Figura 1-21:</b> Circuito equivalente RC [29].....	44
<b>Figura 1-22:</b> Circuito equivalente de impedancia Randless [47] .....	45
<b>Figura 1-23:</b> Circuito equivalente que simula los fenómenos de difusión [47].....	46
<b>Figura 1-24:</b> Principio de fluorescencia de rayos X [50].....	47
<b>Figura 1-25:</b> Esquema de Difracción de Rayos X en los planos cristalinos de un sólido [38]	48
<b>Figura 1-26:</b> Principio de operación del SEM [54].....	49

<b>Figura 1-27:</b>	Elementos que conforman un Microscopio Electrónico de Barrido SEM [56]	49
<b>Figura 1-28:</b>	Principio de operación del microscopio láser confocal [57]	50
<b>Figura 1-29:</b>	Principio de operación del microscopio láser confocal [57]	51
<b>Figura 2-1:</b>	Difracción de rayos X del patrón de la aleación Ni Cr B Si Fe [59]	53
<b>Figura 2-2:</b>	Vista de la sección longitudinal del recubrimiento de aleación Ni Cr B Si Fe [59]	54
<b>Figura 2-3:</b>	Micrografía SEM mostrando constitutivos de la microestructura general de matriz metálicas con refuerzo cerámico a) W Ni y b) W Fe [60]	55
<b>Figura 2-4:</b>	Superficies desgastadas luego de un test de pérdida de masa a) C Ni b) C Fe c) W Ni d) W Fe [60]	55
<b>Figura 2-5:</b>	Comparación de polarización potenciodinámica del recubrimiento WC Co Cr y WC CrC Ni, luego de la inmersión y después de 10 horas de inmersión [60]	56
<b>Figura 2-6:</b>	Estructura del recubrimiento Ni Cr B Si "as sprayed" [62]	58
<b>Figura 2-7:</b>	Estructura del recubrimiento Ni Cr B Si fundido por láser [62]	58
<b>Figura 2-8:</b>	Morfología de la sección transversal del recubrimiento Ni Si 1: Si, 2: NiSi <sub>2</sub> , 3: NiSi, 4: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [63]	59
<b>Figura 2-9:</b>	Patrón de rayos X del recubrimiento Ni Si [63]	59
<b>Figura 2-10:</b>	Morfología de la sección transversal del recubrimiento y su interfaz luego de oxidación por 100 h a 700°C [63]	60
<b>Figura 2-11:</b>	Sección transversal de la muestra "as sprayed" a 20X [64]	61
<b>Figura 2-12:</b>	Sección transversal de la muestra modificada por láser a 40 x a) espesor de capa 400um b) espesor de capa 200um [64]	61
<b>Figura 2-13:</b>	Polarización potenciodinámica para los diferentes tipos de post tratamiento con láser y variación del espesor de capa [64]	62
<b>Figura 2-14:</b>	Morfología de una partícula del polvo WOKA 3303 [66]	64
<b>Figura 2-15:</b>	Partícula de WC en el sustrato con 75% Ni Cr B Si, WC 25% [66]	64
<b>Figura 2-16:</b>	Curva de polarización anódica en un recubrimiento WC-Co-Cr en condiciones estáticas, comparado con un acero inoxidable dúplex UNS S32760 y un acero inoxidable austenítico 316 [67]	65
<b>Figura 2-17:</b>	Polarización anódica bajo la exposición a una solución de 3.5% NaCl en condiciones estáticas y de impacto de partículas erosivas [67]	66
<b>Figura 2-18:</b>	Polarización catódica medida en condiciones estáticas y de impacto de partículas erosivas [67]	66
<b>Figura 2-19:</b>	Perfil EDS de las áreas blancas y grises de la capa de recubrimiento WC-CrC-Ni [69]	69
<b>Figura 2-20:</b>	Polarización potenciodinámica de las capas de recubrimiento en un solución aireada de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [69]	70
<b>Figura 2-21:</b>	Splats de partículas de Ni formados sobre un acero inoxidable pulido a espejo a) 27°C y b) 340°C [70]	71
<b>Figura 3-1:</b>	Representación gráfica del diseño de experimentos	76
<b>Figura 3-2:</b>	Celda y montaje empleado para las pruebas electroquímicas [93]	79
<b>Figura 4-1:</b>	Morfología de la superficie del sustrato de bronce con las preparaciones por a) granalla b) arena c) pulidora	83

<b>Figura 4-2:</b>	Morfología de la superficie del sustrato de fundición con las preparaciones por a) granalla b) arena c) pulidora.....	84
<b>Figura 4-3:</b>	Polarización potenciodinámica de los sustratos Bronce y fundición .....	84
<b>Figura 4-4:</b>	Diagrama de Impedancia vs. Frecuencia y Diagrama de ángulo de fase vs. Frecuencia para el sustrato Bronce .....	85
<b>Figura 4-5:</b>	Diagrama de Impedancia vs. Frecuencia y Diagrama de ángulo de fase vs. Frecuencia para el sustrato Fundición .....	86
<b>Figura 4-6:</b>	Espectro XRD del recubrimiento Metaceram 23075 depositado sobre sustrato de bronce con preparaciones de a) Pulidora b) Arena c) Granalla.....	88
<b>Figura 4-7:</b>	Espectro XRD del recubrimiento Metaceram 23075 depositado sobre sustrato de bronce con preparaciones de a) Pulidora b) Arena c) Granalla.....	89
<b>Figura 4-8:</b>	Morfología del polvo de aporte Metaceram 23075 a 300X.....	91
<b>Figura 4-9:</b>	Micrografías SEM a 500X: Sustrato bronce, Recubrimiento Metaceram 23075 a) Preparación con granalla b) Preparación con arena c) Preparación con pulidora	92
<b>Figura 4-10:</b>	Micrografías SEM a 500X: Sustrato Fundición, Recubrimiento Metaceram 23075 a) Preparación con granalla b) Preparación con arena c) Preparación con pulidora	92
<b>Figura 4-11:</b>	Micrografías SEM a 500X: Sustrato Bronce, Recubrimiento Metaceram 23075 a) Preparación con granalla b) Preparación con arena c) Preparación con pulidora	93
<b>Figura 4-12:</b>	Micrografías SEM a 500X: Sustrato Fundición, Recubrimiento Metaceram 23075 a) Preparación con granalla b) Preparación con arena c) Preparación con pulidora	94
<b>Figura 4-13:</b>	Polarización Tafel de Metaceram 23075 depositado sobre a) bronce y b) fundición con preparaciones de sustrato de pulidora, arena y granalla .....	96
<b>Figura 4-14:</b>	Diagrama de Impedancia vs. Frecuencia y Diagrama de ángulo de fase vs. Frecuencia para el recubrimiento Metaceram 23075 depositado sobre bronce con preparación de granalla .....	98
<b>Figura 4-15:</b>	Diagrama de Impedancia vs. Frecuencia y Diagrama de ángulo de fase vs. Frecuencia para el recubrimiento Metaceram 23075 depositado sobre bronce con preparación de arena.....	99
<b>Figura 4-16:</b>	Diagrama de Impedancia vs. Frecuencia y Diagrama de ángulo de fase vs. Frecuencia para el recubrimiento Metaceram 23075 depositado sobre bronce con preparación de pulidora .....	99
<b>Figura 4-17:</b>	Diagrama de Impedancia vs. Frecuencia y Diagrama de ángulo de fase vs. Frecuencia para el recubrimiento Metaceram 23075 depositado sobre fundición con preparación de granalla .....	102
<b>Figura 4-18:</b>	Diagrama de Impedancia vs. Frecuencia y Diagrama de ángulo de fase vs. Frecuencia para el recubrimiento Metaceram 23075 depositado sobre fundición con preparación de arena.....	102
<b>Figura 4-19:</b>	Diagrama de Impedancia vs. Frecuencia y Diagrama de ángulo de fase vs. Frecuencia para el recubrimiento Metaceram 23075 depositado sobre fundición con preparación de pulidora .....	102

<b>Figura 4-20:</b> Superficie del recubrimiento Metaceram 23075 depositado sobre sustrato de bronce, después del ensayo de impedancia, con preparación de sustrato a) Granalla b) Arena c) Pulidora .....	105
<b>Figura 4-21:</b> Superficie del recubrimiento Metaceram 23075 depositado sobre sustrato de fundición, después del ensayo de impedancia, con preparación de sustrato a) Granalla b) Arena c) Pulidora .....	106
<b>Figura 4-22:</b> a) Pátina en bronce y b) capa corrosiva en fundición del recubrimiento Metaceram 23075 .....	107
<b>Figura 4-23:</b> a) Microscopía confocal láser al recubrimiento Metaceram 23075 depositado en bronce con la preparación de superficie por pulidora, luego de 1 semana de inmersión en el electrolito .....	107
<b>Figura 4-24:</b> Microscopía confocal láser al recubrimiento Metaceram 23075 depositado en fundición con la preparación de superficie por granalla, luego de 1 semana de inmersión en el electrolito .....	108
<b>Figura 4-25:</b> Circuito eléctrico propuesto por Gamboa, Gonzalez Rodríguez y otros autores [84]	109
<b>Figura 4-26:</b> Circuito equivalente Randless para el análisis de impedancia del recubrimiento Metaceram 23075 .....	109
<b>Figura 4-27:</b> Espectro XRD del recubrimiento Nitec sobre bronce con preparación de a) granalla b) arena c) pulidora.....	114
<b>Figura 4-28:</b> Espectro XRD del recubrimiento Nitec sobre fundición con preparación de a) granalla b) arena c) pulidora.....	115
<b>Figura 4-29:</b> Morfología del polvo de aporte Nitec a 1000X .....	117
<b>Figura 4-30:</b> Micrografías SEM a 500X: Sustrato bronce, Recubrimiento Nitec a) Granalla b) arena c) pulidora .....	118
<b>Figura 4-31:</b> Micrografías SEM a 500X: Sustrato Fundición, Recubrimiento Nitec a) Preparación con granalla b) Preparación con arena c) Preparación con pulidora.....	118
<b>Figura 4-32:</b> Sección transversal del recubrimiento Nitec depositado sobre bronce con preparaciones de sustrato a) pulidora b) arena c) granalla .....	119
<b>Figura 4-33:</b> Sección transversal del recubrimiento Nitec depositado sobre fundición con preparaciones de sustrato a) pulidora b) arena c) granalla .....	120
<b>Figura 4-34:</b> Polarización Tafel de Nitec depositado sobre a) bronce y b) fundición con preparaciones de sustrato de pulidora, arena y granalla .....	121
<b>Figura 4-35:</b> Diagrama de Impedancia vs. Frecuencia y Diagrama de ángulo de fase vs. Frecuencia para el recubrimiento Nitec depositado sobre bronce con preparación de granalla	123
<b>Figura 4-36:</b> Diagrama de Impedancia vs. Frecuencia y Diagrama de ángulo de fase vs. Frecuencia para el recubrimiento Nitec depositado sobre bronce con preparación de arena	123
<b>Figura 4-37:</b> Diagrama de Impedancia vs. Frecuencia y Diagrama de ángulo de fase vs. Frecuencia para el recubrimiento Nitec depositado sobre bronce con preparación de pulidora	124

---

<b>Figura 4-38:</b>	Diagrama de Impedancia vs. Frecuencia y Diagrama de ángulo de fase vs. Frecuencia para el recubrimiento Nitec depositado sobre fundición con preparación de granalla	125
<b>Figura 4-39:</b>	Diagrama de Impedancia vs. Frecuencia y Diagrama de ángulo de fase vs. Frecuencia para el recubrimiento Nitec depositado sobre fundición con preparación de arena	126
<b>Figura 4-40:</b>	Diagrama de Impedancia vs. Frecuencia y Diagrama de ángulo de fase vs. Frecuencia para el recubrimiento Nitec depositado sobre fundición con preparación de pulidora	126
<b>Figura 4-41:</b>	a) Pátina en bronce y b) capa corrosiva en fundición del recubrimiento Nitec	128
<b>Figura 4-42:</b>	Microscopía confocal láser al recubrimiento Nitec, luego del ensayo de polarización potenciodinámica, depositado sobre el sustrato de fundición con preparación de superficie por granalla.....	128
<b>Figura 4-43:</b>	Circuito equivalente para el análisis de impedancia del recubrimiento Nitec	129
<b>Figura 4-44:</b>	Mecanismo de corrosión .....	132
<b>Figura 4-45:</b>	Mecanismo de corrosión con generación de producto protector.....	132

## Listado de tablas

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 1-1:</b> Características del recubrimiento Nitec [24] .....	27
<b>Tabla 1-2:</b> Características del recubrimiento Metaceram 23075 [25].....	28
<b>Tabla 3-1:</b> Parámetros de proyección para la deposición de recubrimientos base níquel 75	
<b>Tabla 3-2:</b> Factores y niveles del diseño de experimentos Parámetros de proyección para la deposición de recubrimientos base níquel.....	76
<b>Tabla 4-1:</b> Composición química sustrato Fundición .....	81
<b>Tabla 4-2:</b> Composición química de fundición gris comercial [71] .....	81
<b>Tabla 4-3:</b> Composición química sustrato Bronce .....	81
<b>Tabla 4-4:</b> Composición química sustrato Bronce .....	82
<b>Tabla 4-5:</b> Rugosidad media superficial de los sustratos de bronce y fundición con las preparaciones por granalla, arena y pulidora.....	82
<b>Tabla 4-6:</b> Rugosidad media superficial de los sustratos de bronce y fundición con las preparaciones por granalla, arena y pulidora.....	85
<b>Tabla 4-7:</b> Análisis químico del recubrimiento Metaceram 23075 depositado sobre sustrato de bronce.....	87
<b>Tabla 4-8:</b> Análisis químico del recubrimiento Metaceram 23075 depositado sobre sustrato de fundición .....	87
<b>Tabla 4-9:</b> Rugosidad media superficial del Metaceram 23075 depositado sobre bronce y fundición con preparaciones superficiales de granalla, arena y pulidora.....	90
<b>Tabla 4-10:</b> Valores de Icorr y Ecorr para el recubrimiento Metaceram 23075 depositado sobre el sustrato de bronce y del sustrato de bronce con preparaciones de granalla, arena y pulidora .....	97
<b>Tabla 4-11:</b> Valores de Icorr y Ecorr para el recubrimiento Metaceram 23075 depositado sobre el sustrato de fundición y del sustrato de fundición con preparaciones de sustrato de granalla, arena y pulidora.....	97
<b>Tabla 4-12:</b> Valores de los elementos del CE para el recubrimiento Metaceram 23075 depositado sobre sustrato de bronce con las diferentes preparaciones de superficie....	111
<b>Tabla 4-13:</b> Valores de los elementos del CE para el recubrimiento Metaceram 23075 depositado sobre sustrato de fundición con las diferentes preparaciones de superficie	112
<b>Tabla 4-14:</b> Análisis químico del recubrimiento Nitec depositado sobre sustrato de bronce	113
<b>Tabla 4-15:</b> Análisis químico del recubrimiento Metaceram 23075 depositado sobre sustrato de fundición .....	113

<b>Tabla 4-16:</b> Rugosidad media superficial del Nitec depositado sobre bronce y fundición con preparaciones superficiales de granalla, arena y pulidora .....	116
<b>Tabla 4-17:</b> Valores de Icorr y Ecorr para el recubrimiento Nitec depositado sobre el sustrato de bronce y del sustrato de bronce.....	122
<b>Tabla 4-18:</b> Valores de Icorr y Ecorr para el recubrimiento Nitec depositado sobre el sustrato de fundición y del sustrato de fundición.....	122
<b>Tabla 4-19:</b> Valores de los elementos del CE para el recubrimiento Nitec depositado sobre sustrato de bronce con las diferentes preparaciones de superficie.....	130
<b>Tabla 4-20:</b> Valores de los elementos del CE para el recubrimiento Nitec depositado sobre sustrato de fundición con las diferentes preparaciones de superficie .....	131

# Introducción

El fenómeno de desgaste es el principal objeto de estudio en diferentes áreas de la ingeniería, especialmente en la de diseño, a la cual se encuentra ligada la ciencia de los materiales. El desgaste se clasifica de acuerdo a las condiciones que lo producen, y su efecto siempre comienza manifestándose en la superficie de los elementos, y si no es detectado y atendido oportunamente, puede superar la superficie y alcanzar el núcleo hasta afectar por completo la pieza. Una de las modalidades de desgaste es la corrosión, causada por la interacción del medio y del material. [1]

Diferentes disciplinas han explorado el fenómeno de la corrosión, las cuales originado avances tecnológicos como los modernos reactores nucleares y modernos buques. Para ello, se ha superado una barrera que por muchos años fue limitante, ya que la corrosión está directamente relacionada con el paso del tiempo, realizando estudios de corrosión que permiten predecir el comportamiento de los materiales a largo plazo, basados en ensayos relativamente cortos. [1] A través de este tipo de ensayos, se han desarrollado nuevos materiales para todo tipo de industrias, beneficiando a diferentes áreas profesionales: la ingeniería, la química, la física y hasta la medicina hacen parte de los exitosos casos de estudios de materiales resistentes a la corrosión.

Para la ciencia de los materiales, el progreso y avance de los tratamientos superficiales ha significado una gran herramienta para quienes estudian el fenómeno de corrosión, ya que permite proteger las superficies expuestas a esta condición. Dentro de los tratamientos superficiales, se encuentra la proyección térmica, técnica por la cual es posible depositar cualquier tipo de material, denominado material de aporte, en estado fundido sobre la superficie de un sustrato. La proyección térmica por llama, hace referencia al mecanismo utilizado para fundir dicho material de aporte, y como su nombre lo indica, una llama producto de la combustión de gases, hace posible la transformación del estado de este material, de sólido a líquido, el cual es transportado en dirección hacia el sustrato, y sobre el que se deposita y se enfría hasta retornar a su estado sólido,

conformando una capa de revestimiento por acumulación de las partículas fundidas. Los recubrimientos producidos por esta técnica se caracterizan por su estructura laminar, densidad de capa y presencia de poros, y presentan buenas condiciones de resistencia al desgaste por contacto y a la corrosión. [2] La proyección térmica por llama se considera un método versátil y eficiente, que proporciona a las piezas mayor resistencia y durabilidad, y que puede ser usado no sólo como una tarea de mantenimiento, sino que también pueda utilizarse de forma preventiva en la manufactura de componentes. [3]

Debido a las fuertes exigencias a las que se encuentran sometidos los elementos mecánicos pertenecientes a la industria naval, se ha generado la necesidad de proteger y restaurar las superficies de piezas que por su función, y el entorno en el que se desempeñan, presentan signos de deterioro que comprometen la integridad de la pieza para seguir operando. Específicamente, en la industria naval nacional, los requerimientos de resistencia a la corrosión y al desgaste son considerablemente elevados, debido a las condiciones agresivas del medio donde cumplen su función todos los componentes navieros y al lamentable retraso tecnológico que hasta ahora, no ha progresado en el camino de suministrar superficies más resistentes a la corrosión y mecanismos de prevención y reparación más eficientes y económicos. [4]

Cuando componentes navieros han operado durante un período de tiempo, presentan signos de deterioro particularmente en su superficie, que pueden afectar la funcionalidad del elemento o de su conjunto, antes de lo previsto. Los defectos más comunes de estas piezas están asociados a la aparición de capas de óxidos, a picaduras por corrosión (pitting), grietas, pérdida de material por desgaste adhesivo y abrasivo, y en los casos más severos, ruptura del elemento. [1] Algunos de los componentes susceptibles de prevención y de recuperación de sus propiedades de resistencia a la corrosión y al desgaste son: las superficies de bloque de motor, los asientos de válvulas, la culata del motor y las tapas y carcasas de bombas y las tuberías de bronce, de los cuales, algunos soportan altas temperaturas y ataque de corrosión por el medio salino y desgaste por erosión y abrasión. Bajo estas condiciones, los elementos mencionados que operan en las embarcaciones, pese a tener capas anticorrosivas como pinturas o lacas, presentan pérdida de la capa protectora, y por ende, productos de corrosión localizados. [5]

La posibilidad de realizar estudios y ensayos experimentales que permiten estimar el comportamiento de recubrimientos depositados por la técnica de proyección térmica por

llama es un hecho por el cual se han obtenido mejoras en la técnica, en el desarrollo de nuevos equipos y materiales, y en el avance tecnológico de la industria. Para este caso particular, se ha planteado la implementación de esta técnica de modo experimental, con el fin de determinar el efecto de la preparación de la superficie del sustrato en el comportamiento de resistencia a la corrosión de recubrimientos base níquel, al ser depositados sobre dos sustratos típicos de piezas navales: fundición gris y bronce latón. La proyección térmica se destaca dentro de las técnicas de tratamiento superficiales por ser una de las más versátiles y sencillas a la hora de ejecutar. Se caracteriza por su capacidad de utilizar como material de aporte, toda la serie de materiales existente: metales, cerámicos y polímeros, y por supuesto, los materiales compuestos. Además de ser versátil por emplear una gran variedad de materiales de aporte, la proyección térmica se caracteriza también por emplear fuentes de energía portátiles, lo que da la posibilidad de utilizar los equipos en áreas de trabajo en campo facilitando las tareas de reparación y mantenimiento de elementos mecánicos. Como tratamiento superficial, es usado para proporcionar características protectoras a los sustratos de diferentes piezas, aumentando el valor de propiedades físicas y mecánicas como la dureza, la resistencia al desgaste y la resistencia a la corrosión. El producto de la proyección térmica son multicapas de partículas fundidas superpuestas, cuya estructura laminar, está adherida a la superficie del sustrato por acción mecánica o metalúrgica. [6]

Como se ha mencionado previamente, diferentes materiales metálicos, cerámicos, poliméricos y compuestos, pueden ser depositados sobre sustratos empleando la proyección térmica. Dentro de la literatura, se ha definido el buen comportamiento del níquel y sus aleaciones ante solicitaciones de desgaste y corrosión. [3] Especialistas en tratamientos superficiales, y particularmente de los recubrimientos obtenidos por esta técnica, han realizado estudios para determinar su morfología, adherencia al sustrato, comportamiento en solicitaciones de desgaste, propiedades físicas como rugosidad y espesor de capa, influencia de parámetros de depósito y análisis de desempeño de diferentes materiales. [8]

En este documento, se presentan los análisis y resultados del comportamiento de recubrimientos base níquel, sometidos a corrosión, obtenidos por la técnica de proyección térmica y con la influencia de la preparación de la superficie de dos sustratos de uso común en la industria naval sobre los cuales fueron depositados los

recubrimientos. El primer material de recubrimiento, es conocido como autofundente por la presencia de hierro, boro y silicio que reducen el punto de fusión, y el segundo material es de carácter cerámico por la presencia de carburo de tungsteno. Los dos materiales de aporte son materiales de aporte en polvo, que han servido para alimentar una pistola cuya llama los ha fundido y los ha proyectado por medio de una corriente de aire comprimido hacia los sustratos con las diferentes preparaciones.

Los recubrimientos obtenidos se han caracterizado en su composición por medio de análisis de difracción de rayos X, en su microestructura por medio de microscopía electrónica de barrido y en su resistencia a la corrosión, por medio de técnicas electroquímicas de polarización Tafel y de espectroscopía de impedancia, que han permitido evidenciar no sólo el efecto de la preparación de la superficie del sustrato, sino también el efecto de otras condiciones del proceso, como el estado de los sustratos, el precalentamiento de la superficie de deposición, el estado de la llama y el post tratamiento de las capas depositadas.

Es así, que el objetivo general de este estudio es determinar la influencia de la variación del método de preparación de la superficie con las combinaciones de los materiales de sustrato de uso naval, fundición gris y bronce, con los recubrimientos comerciales Nitec y Metaceram 23075 depositados con la técnica de proyección térmica por llama, en su comportamiento en la resistencia a la corrosión.

Para ello, se han establecido los siguientes objetivos específicos:

- Producir de manera óptima los recubrimientos comerciales Nitec y Metaceram 23075, sobre sustratos de fundición gris y bronce, propios de piezas de la industria naval., modificando para cada combinación, la preparación de la superficie del sustrato antes de la proyección del recubrimiento.
- Caracterizar la morfología por medio de técnicas de microscopía electrónica y difracción de rayos X, de los recubrimientos depositados por proyección térmica por llama sobre sustratos de fundición gris y bronce, determinando el efecto de las diferentes formas de preparación de la superficie del sustrato, en la calidad de los depósitos.
- Caracterizar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos depositados por proyección térmica por llama con pruebas electroquímicas de corrosión Tafel, espectroscopía electroquímica de impedancia.





# 1. Marco teórico

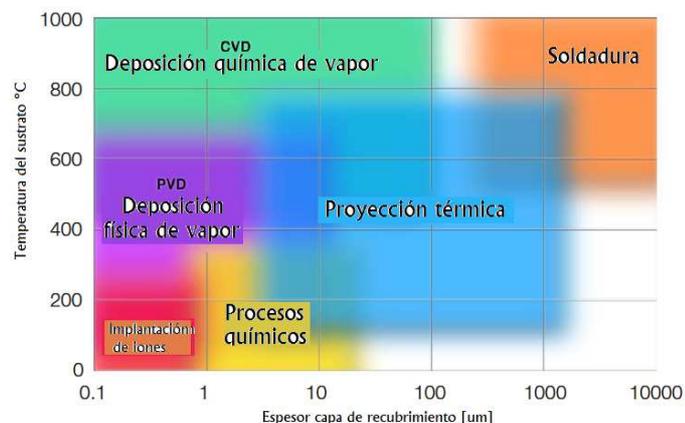
## 1.1 Proyección térmica

### 1.1.1 Generalidades

Debido a la inminente presencia del fenómeno de desgaste en elementos mecánicos y a la constante necesidad de disminuir las interrupciones durante la operación de equipos en la industria, la ciencia de los materiales se ha convertido en una poderosa herramienta en el desarrollo de técnicas enfocadas a la prevención y tratamiento del desgaste. [8]

La proyección térmica hace parte de las técnicas de recubrimiento superficial en las que se deposita un material de aporte sobre un sustrato, con el fin de proporcionarle mejoras en su resistencia a los diferentes tipos de desgaste que experimentan los elementos mecánicos. Dentro de los procesos de recubrimiento superficial, esta técnica se destaca por ser un proceso con el que se logran capas de espesor de pocas micras hasta varios milímetros, y con el que se logran temperaturas medias de trabajo, comparadas con las de procesos como el CVD (Chemical Vapor Deposition) y la soldadura que son muy altas, y con las temperaturas de procesos químicos, que son relativamente bajas. [9] Así se aprecia en la figura 1-1

**Figura 1-1:** Comparación de procesos de recubrimiento superficial [6]



Conocida también como rociado térmico, la proyección térmica está concebida como un proceso para la deposición de recubrimientos superficiales sobre una amplia variedad de sustratos, con el fin de proporcionar buenas características de resistencia a la corrosión, al desgaste por contacto y a la temperatura. Es un proceso versátil que posee diferentes técnicas de ejecución, un sinnúmero de materiales de aporte y la posibilidad de recubrir cualquier material que se desee. [2]

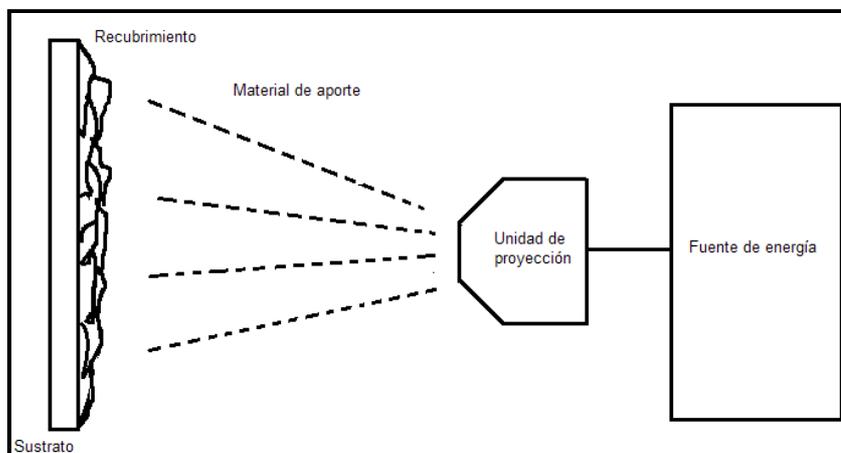
El uso de tratamientos superficiales se hace con fines estéticos y funcionales, por lo cual uno de los principales objetivos de estos procesos, es proporcionar un aumento en la vida útil de los elementos. [10] La ventaja de la proyección térmica sobre sus similares, radica en la posibilidad de ofrecer una extensa lista de materiales a depositar y de sustratos a recubrir. Por medio de esta técnica es posible la deposición de recubrimientos metálicos y no metálicos, y básicamente, la de cualquier material que pueda ser fundido sin descomponerse. [6] Así, la gama de aplicaciones de esta clase de tratamiento es extensa y va desde la recuperación dimensional de un eje metálico, hasta la reparación de elementos de grandes superficies como carcasas de equipos de bombeo.

Su denominación como proyección térmica, hace referencia al uso de una fuente de temperatura para fundir material de aporte, e imprimirle energía cinética para ser transportado hasta el sustrato a ser recubierto. El material de aporte en estado fundido o semifundido, conducido a alta velocidad, impacta sobre la superficie del sustrato deformándose y adhiriéndose por la acción de fenómenos mecánicos o metalúrgicos, o una combinación de ellos. [2] Progresivamente, estas partículas fundidas se acumulan hasta formar una capa de estructura laminar y espesor determinado, que puede de alcanzar unas cuantas micras hasta varios milímetros. [6]

Todo proceso de proyección térmica cuenta con un conjunto de elementos fundamentales, al cual pertenecen la fuente de energía, la unidad de proyección, el material de aporte y el sustrato. [10] Cada uno de estos elementos representa variaciones para la técnica, y por ende, una multiplicidad de opciones de proyección térmica. Como fuente de energía se consideran las pistolas de llama, arco eléctrico o plasma, las cuales disponen de mecanismos para incrementar la temperatura del material de aporte hasta llevarlo al estado fundido. [6] Para conducir las partículas

fundidas a gran velocidad, se requiere una fuente de energía cinética conformada por un conjunto de gases a elevada presión que proyectan el material en dirección al sustrato. [10] El material de aporte se encuentra en presentaciones de polvo, alambre o alambres con núcleo de polvo, los cuales son utilizados de acuerdo a la fuente de energía térmica. [2] Cada uno de estos elementos tiene una gran importancia, ya que dependiendo de ellos y del uso que se les dé, los recubrimientos generados tendrán o no, una serie de características que definirán la calidad de los mismos.

**Figura 1-2:** Elementos de la proyección térmica. [10]



- **Elementos de la proyección térmica**

- Fuente de energía: Gases y energía eléctrica necesarios para la fusión y transporte del material de aporte hacia el sustrato.
- Material de aporte: Materiales metálicos, cerámicos, poliméricos o compuestos, presentados usualmente en forma de alambres o micro polvos.
- Unidad de proyección: Unidad que procesa la energía emitida por la fuente de energía para generar la fuente de calor (llama o arco), y en donde se incorpora y se funde el material a depositar.
- Sustrato: Material en donde se deposita el recubrimiento, luego de ser preparado mediante una serie de pasos para lograr limpiar la superficie y darle la rugosidad requerida.

No todos los materiales de aporte pueden ser depositados sobre todos los sustratos ya que hay algunos que requieren técnicas especiales para su aplicación. Comúnmente, los sustratos que pueden recubrirse por proyección térmica, son materiales metálicos, ya que deben permitir procesos de granallado para lograr la rugosidad superficial adecuada para la deposición del revestimiento, con el cual se obtienen mejores propiedades físicas, químicas y mecánicas. [3]

La relación existente entre la fuente de energía, el material de aporte y el sustrato, determina los parámetros que inciden en el resultado de la técnica. La cantidad de energía térmica y de energía cinética, el suministro de las cantidades apropiadas de material y la distancia entre la unidad de proyección y el sustrato, [11] son variables del proceso que deben ser controladas para obtener recubrimientos adecuados. Establecer la temperatura correcta del punto de fusión, la cantidad de material requerida, garantizan en buena parte el éxito de la técnica. Sin embargo se debe considerar el hecho de que grandes distancias de proyección, significan un rápido enfriamiento de las partículas fundidas en el trayecto hacia el sustrato, lo cual genera baja adherencia de la capa y presencia de poros. Por su parte, pequeñas distancias de proyección pueden generar alteraciones en el sustrato por su proximidad a la fuente de energía térmica, aparte de deformidad en las capas y oxidación del recubrimiento por alta temperatura. [2]

- **Parámetros de la proyección térmica por llama**

- Distancia de proyección: Longitud medida perpendicularmente desde la unidad de proyección hasta el sustrato. Generalmente esta longitud varía en el rango de los 120mm hasta los 250mm, y depende de la técnica que se emplee para la deposición del recubrimiento. [2]
- Presiones de los gases: Presiones a las que se produce el flujo de gases dentro de la unidad de proyección para generar la combustión y/o el transporte de material de aporte hacia el sustrato.
- Tasa de alimentación del material de aporte: Cantidad de material que se suministra a la unidad de proyección por unidad de tiempo. Es independiente del tipo de material de aporte (polvo y alambre) y se determina de acuerdo a su densidad.[11]

La calidad de los recubrimientos que se obtienen, depende en buena parte del control que se hace de los parámetros del proceso. Por ejemplo, la formación de óxidos se asocia a una distancia de proyección muy grande, que favorece la creación de estas partículas por el largo tiempo de contacto entre el material de aporte y el aire de la atmósfera. De la misma forma, el recubrimiento se verá afectado, si la tasa de alimentación del material de aporte no se regula, generando partículas no fundidas con tasas muy altas, o fundiendo las partículas hasta oxidarlas, con tasas muy bajas. [3]

De acuerdo a lo enunciado respecto a elementos de la proyección térmica, esta técnica se divide en tres categorías: proyección térmica por llama, proyección térmica por arco y proyección térmica por plasma, las cuales hacen referencia a la fuente de energía. Como su nombre lo indica, la proyección por llama utiliza como fuente de energía térmica un gas combustible que arde para fundir el material de aporte en una llama; la proyección por arco utiliza una diferencia de voltaje y corriente, para producir un arco eléctrico entre dos alambres del material de aporte para lograr fundirlo con la temperatura alcanzada en el arco eléctrico; la proyección por plasma, utiliza una fuente de alta energía para calentar un gas noble como el argón, hasta obtener el plasma que funde el material de aporte.[11]

Los tratamientos superficiales son ampliamente usados en la industria, y la proyección térmica se ha convertido en una de las técnicas con mejores resultados en cuanto a reparación y protección de superficies se refiere. Es un método versátil que permite utilizar diferentes materiales de aporte, lograr capas en un amplio rango de espesores, utilizar diferentes métodos de proyección, proporcionando recubrimientos protectores, restauradores y estéticos. [2]

Para la manufactura de componentes, resulta en algunas ocasiones más económico realizar un recubrimiento superficial por proyección térmica, que además de minimizar los costos por cantidad de material de sustrato, procura mejores propiedades en la superficie de la pieza. Para el caso en el que las piezas presentan daños superficiales, los sustratos se ven afectados en algunas propiedades físicas y mecánicas, y de no ser por la proyección térmica, muchas de estos elementos tendrían que ser reemplazados por componentes nuevos antes del tiempo estimado. [10] Sin embargo, es muy importante resaltar que la proyección térmica no restaura la resistencia a los esfuerzos de tensión,

de flexión o de torsión de los elementos mecánicos y no se recomienda en aplicaciones de impacto severo.

### **1.1.2 Origen y evolución de la proyección térmica**

Alrededor de 1900 en Suiza, se patentaron los primeros desarrollos de la técnica, al fundir alambres de estaño y plomo en una antorcha. Esta primera patente pertenece al Doctor Max Ulrick Schoop, quien reconoció la posibilidad de que una corriente de partículas fundidas que inciden y se acumulan entre sí, podían formar un recubrimiento. [11] Más adelante, el Doctor Schoop usó materiales en polvo e implementó el primer dispositivo para fundir y proyectar las partículas de material hacia una superficie. Posterior a este desarrollo, Schoop también patentó la técnica por arco eléctrico y se dio origen al nombre de metalizado, por tratarse de un proceso que depositaba materiales metálicos y que generaba recubrimientos que mejoraban principalmente la resistencia a la corrosión. [11]

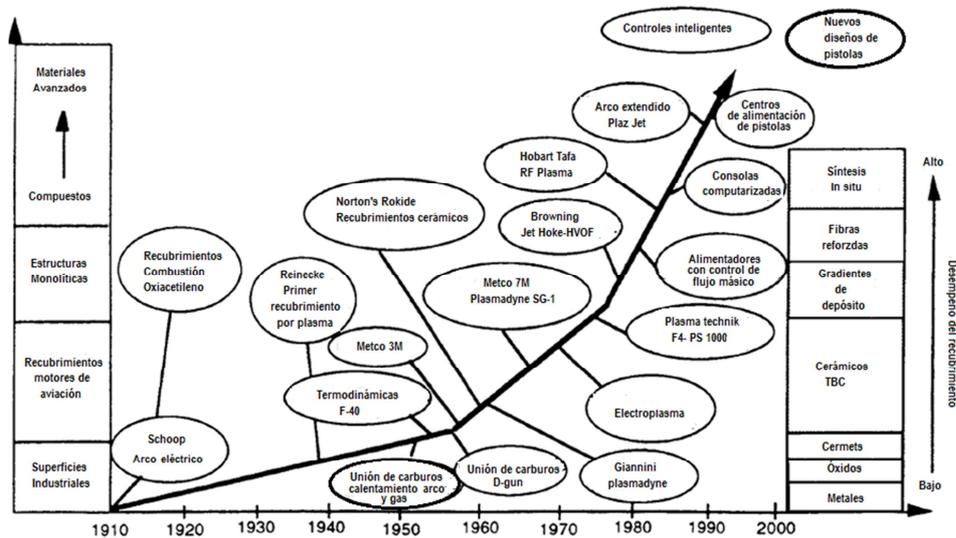
Metallizator fue la primera firma comercial de esta técnica al adquirir los derechos de Schoop, y se constituyó como fabricante y distribuidor de equipos de metalización en Europa y Estados Unidos. También adquirió otras compañías y comenzó a prestar los servicios de esta técnica en aplicaciones industriales propias de la época: ferrocarriles, navieras, plantas de carbón, e incluso, las puertas de emergencia del canal de Panamá. [12] Para el año de 1939, fue desarrollada la técnica de proyección por plasma, cuando Reinecke demostró que un material inyectado a una corriente de gas plasma, podía fundirse y posteriormente ser direccionado hacia una superficie. Sus principales ventajas están en lograr altas temperaturas para fundir el material, y en la independencia del material de aporte de la fuente de energía. [11] Hacia la década de 1940, fue creada la Asociación Internacional de Proyección Térmica, ITSA, a partir de la American Metallizer Contractors Association, que reunía un grupo de compañías dedicadas al proceso de metalización con fines informativos sobre el desarrollo de la técnica y nuevas oportunidades en el mercado. [12]

Sin embargo, sólo hasta la Segunda Guerra Mundial, la proyección térmica experimentó avances en su proceso evolutivo. Se fueron perfeccionando las técnicas existentes de

proyección por llama, arco eléctrico y plasma. La reducción en la producción de materias primas y a la necesidad de proteger las piezas existentes y restaurar las aún servibles, fueron aprovechadas para establecer desarrollos tanto en materiales de aporte como en equipos. Para esta época se implementó el uso de un pequeño motor eléctrico para la alimentación de alambre metálico, que le dio al proceso de proyección térmica por arco, mayor versatilidad y eficiencia. Después de finalizada la guerra, la constante evolución de las industrias, exigió que la proyección térmica también lo hiciera, y es cuando se desarrollan nuevos equipos y tecnologías para proyectar no sólo materiales metálicos, sino también materiales cerámicos. [2]

La aparición de nuevos equipos de proyección durante el siglo XX, permitió que la técnica se fuera refinando. De esta forma, surgió la pistola de detonación D-Gun que proporcionaba recubrimientos con buena adherencia, y cuyo principio evolucionó hasta convertirse en la reconocida técnica HVOF. [11] En la actualidad, es posible utilizar como material de aporte una larga serie de polvos y alambres, la cual comprende metales, cerámicos, polímeros y compuestos.

**Figura 1-3:** Línea de tiempo del proceso de proyección térmica [11]



Con el incremento en los requerimientos de adherencia, resistencia y apariencia, y la invención de la automatización industrial, se dio paso a la proyección térmica de alta velocidad (HVOF) y la proyección por plasma, los cuales son procesos de alta eficiencia, buena repetibilidad y confiabilidad y que proporcionan excelentes propiedades en los recubrimientos de toda clase. [3] Hoy en día, las técnicas de proyección térmica por llama, por arco, HVOF y plasma son las más usadas en todas las industrias, y se han convertido en una alternativa económica y eficiente para la reparación de componentes mecánicos.

### **1.1.3 Proyección térmica, el proceso y sus técnicas**

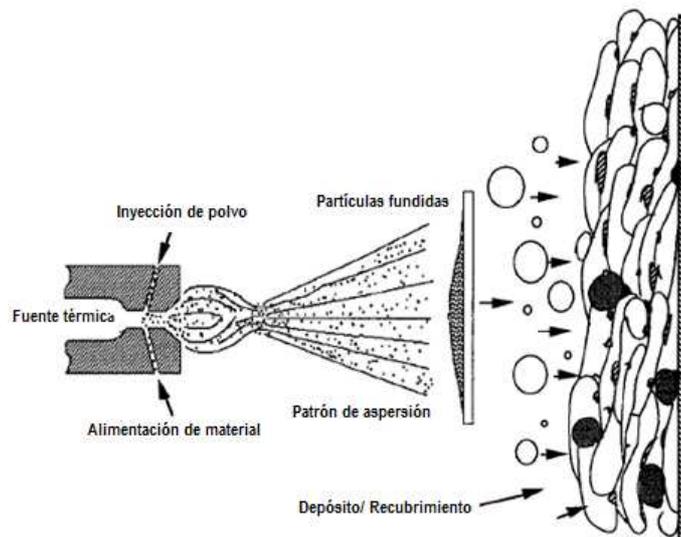
Dentro del estudio de técnicas de recubrimiento, la proyección térmica es reconocida por ser empleada en la protección y reparación de superficies por medio de la aplicación de una capa de material. Se define como “grupo de procesos en los cuales materiales metálicos y no metálicos finamente divididos, son depositados en condición fundida o semifundidas sobre un sustrato formando un depósito” [11] A diferencia de los tratamientos superficiales en los que la adición de masa es muy baja y casi imperceptible, en la proyección térmica pueden obtenerse recubrimientos de espesor detectable a la vista.[6] Microestructuralmente, estos recubrimientos se caracterizan por presentar una estructura laminar, producida por la acumulación de splats que impactan el sustrato a gran velocidad y que se enfrían rápidamente. Pese a formar capas laminares regulares y pese a adherirse al sustrato, los depósitos por proyección térmica pueden presentar defectos como poros, partículas semifundidas o sin fundir y óxidos. [2]

La proyección térmica ocurre en dos etapas: [2] la primera es la atomización, en la que ocurre el rompimiento del material de aporte al llegar a un estado de fusión por incremento de la energía térmica. En esta etapa, el material que ingresa a la fuente de temperatura en estado sólido, encuentra o se aproxima a la temperatura de su punto de fusión y se divide en pequeñas fracciones formando gotas. [11] En la segunda etapa, la deposición, el material fundido en gotas, es transportado a alta velocidad por una corriente de fluido que lo conduce hasta a la superficie del sustrato contra la cual impactan las cientos de gotas proyectadas, se deforman y se solidifican. La unión que se produce entre el material del recubrimiento y el material del sustrato puede ser de tipo

físico- mecánico, químico, metalúrgico, o una combinación de estos, y puede variar por efectos de la condición de la superficie del sustrato.

En estas etapas, es de importancia destacar los valores de temperatura y velocidad alcanzados suministrados al material de aporte. Actualmente en la atomización, para hacer posible que se fundan tanto materiales metálicos como no metálicos, la proyección térmica ha logrado alcanzar valores próximos a los 2500°C [13] permitiendo la aplicación de cerámicos. No obstante, no todos los materiales requieren elevadas temperaturas de fusión, y por medio de adecuaciones en los elementos de la técnica, también ha sido posible la aplicación de polímeros sin que se degraden o se descompongan. [15] Por su parte, en la deposición, los valores de velocidad alcanzados por el material fundido en el trayecto hacia el sustrato, varían en un rango entre los 50m/s y los 1000m/s, [11] considerables para el tamaño de partícula que alcanzan dimensiones de apenas micras. Sin embargo, es aún mayor en magnitud, la velocidad de enfriamiento de las partículas una vez alcanzan la superficie del sustrato. Tan pronto como el material se adhiere se solidifica con una velocidad mayor a 106 km/s, para el caso de los metales. [11]

**Figura 1-4:** Proceso de proyección térmica y recubrimiento característico [11]

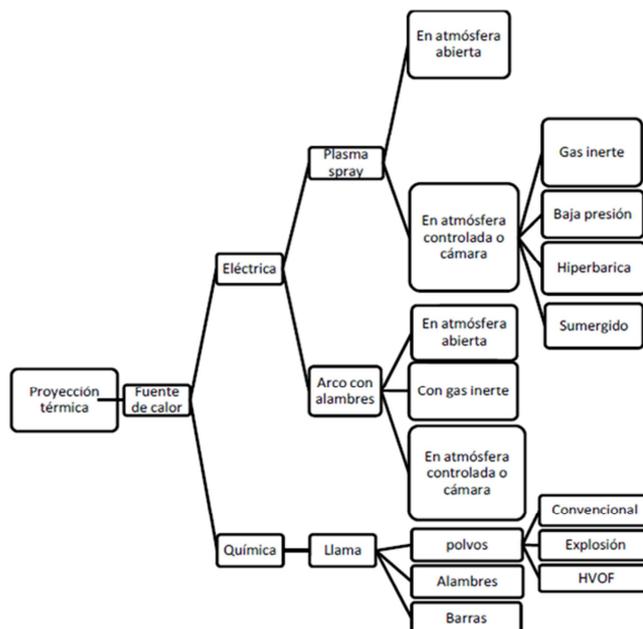


Este proceso cuenta con una serie de ventajas, que lo han hecho sobresalir por encima de procesos tan utilizados como el de soldadura. Se le reconoce como un proceso

- Económico, versátil y de aplicación sencilla, [2] que proporciona buenos recubrimientos como capa restauradora y protectora.
- Depósito de cualquier tipo de material, metálico o no metálico, sobre las superficies de sustratos.
- Suministro de materiales de aporte que pueden ser encontrados comercialmente como polvos, alambres o barras, que han sido técnicamente desarrollados para proveer propiedades físicas y mecánicas de buenas condiciones.
- Proceso versátil que puede ser empleado en pequeños y grandes componentes, con baja emisión de calor para el sustrato, lo cual evita su oxidación, y mejora la adherencia de la capa.
- Bajos costos para la manufactura de componentes sólidos con altos requerimientos de resistencia en la superficie, ya que permite la posibilidad de manufacturar piezas en núcleos de materiales de menores propiedades con superficies recubiertas por materiales de propiedades de alta resistencia.
- Portabilidad de equipos para trabajos en campo

Los procesos de proyección térmica, pueden ser clasificados de acuerdo a la fuente de energía en forma de calor para fundir el material de aporte.

**Figura 1-5:** Clasificación de los procesos de proyección térmica de acuerdo a la fuente térmica [11]



Esta clasificación, da paso a la agrupación de las técnicas de proyección térmica de la siguiente forma: [2]

- a) Grupo I: De combustión
  - Llama
  - HVOF (High Velocity Oxy-Fuel)
  - Detonación
  
- b) Grupo II: Eléctrico:
  - Arco eléctrico
  - Arco eléctrico con propulsión (Jet)
  
- c) Grupo III: Plasma:
  - Plasma de arco no- transferido (PSP o Plasma Spray)
  - Plasma de arco transferido (PTA, Plasma Transferred Arc)

#### **1.1.4 Proyección térmica por combustión**

Técnica en la que se emplean gases combustibles como fuente de energía térmica para la fusión del material de aporte y que a su vez imparten energía cinética a las partículas fundidas. Algunos gases como hidrógeno, propano y gas natural son usados para el proceso, pero dada la temperatura de la llama de combustión que genera la mezcla de los gases oxígeno y acetileno, son éstos los que comúnmente se usan para el proceso. [14].

Su principio de operación se basa en una antorcha convencional, donde se produce la combustión de los gases dando origen a la llama en la boquilla de la antorcha. El material de aporte es conducido a través de la boquilla para entrar en contacto con la mezcla carburante, y finalmente con la llama, en donde alcanza la temperatura de fusión y se divide en pequeñas partículas que continúan siendo transportadas por la corriente de gases hacia el sustrato. [11] Al depositarse sobre el sustrato, las partículas se solidifican por efecto de la diferencia de la temperatura y se acumulan para lograr la estructura de capas superpuestas. Con el fin de producir la energía cinética necesaria para conducir

las partículas hasta el sustrato, se utiliza una boquilla con reducción en la sección transversal, de modo que los chorros de gas sean capaces de calentar y acelerar las partículas antes de ir al exterior de la antorcha. [2]

### **1.1.5 Proyección térmica por llama**

En los procesos de proyección térmica por llama se utiliza la energía química de combustión de un gas con oxígeno para fundir el material de aporte en varilla o polvo que luego es transportado hacia el sustrato por un flujo de aire comprimido. [15] En este flujo se produce una aceleración de las partículas que incrementa su energía cinética, para que al momento de impactar el sustrato, genere una deformación de las mismas y un entramamiento mecánico, en algunos casos, con difusión. [2]

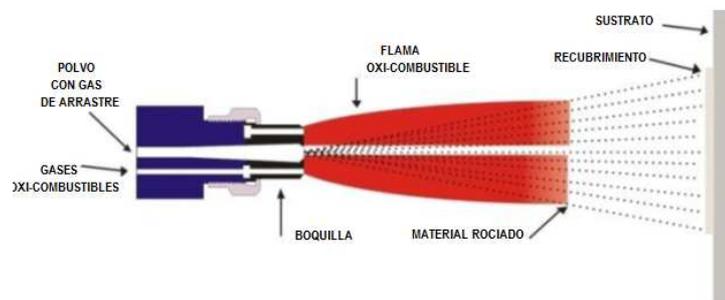
En la proyección de polvos, éstos se introducen a temperatura ambiente en la llama acetilénica, donde se produce una transferencia de calor de la llama a las partículas las cuales se calientan progresivamente hasta plastificarse o fundirse. [2] Luego son fuertemente aceleradas por la expansión de los gases de combustión y conducidas hacia el sustrato, donde impactan la superficie y se deforman adaptándose a la rugosidad con que se ha preparado previamente la pieza, generando un entramamiento mecánico. Si la energía térmica y cinética son lo suficientemente altas, se puede producir una difusión metalúrgica entre la base y el recubrimiento, mejorando la adhesión de la capa de revestimiento al sustrato. [11]

En el proceso de proyección por llama, la relación de los flujos de los gases es un factor importante, debido a que de esta relación depende obtener la llama deseada, cuya temperatura se encuentra sobre los 2600°C, [11] y que puede variar en el proceso entre 2700°C y 3100°C [2]. La relación del flujo de los gases de combustión establece el estado de la llama como oxidante o carburante, el cual tiene efectos en el proceso, esencialmente durante la fusión del material de aporte. En la práctica se busca que la llama sea de tipo carburante (mayor presencia del gas combustible, acetileno), en especial para la aplicación de materiales metálicos, con el fin de evitar la oxidación durante la fusión, la cual puede causar contaminación y baja adherencia de la capa de revestimiento. [11] Asimismo, la relación de los flujos de los gases también incide en la

velocidad de la técnica, donde se pueden obtener flujos de gas hasta de 100 m/s para lograr velocidad de las partículas fundidas entre 80 y 100 m/s. [11].

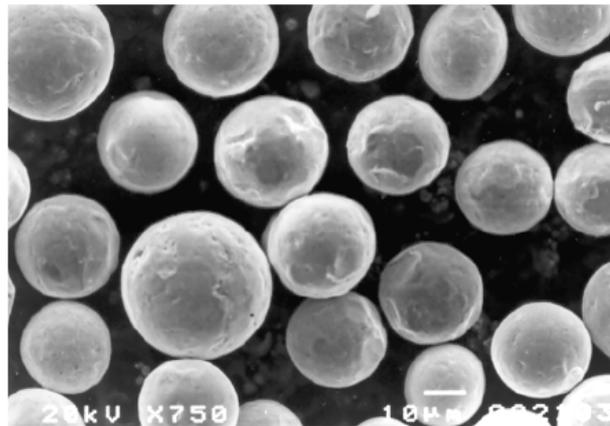
El mecanismo de la proyección de polvos consiste en la mezcla del material de aporte con una corriente de gases. El material se alimenta en un inyector central, rodeado por un orificio anular por donde se alimenta la mezcla de gases, que generan una llama de ignición en el soplete y dan paso al polvo a través de la llama. El gas de transporte (aire comprimido para la mayoría de los casos), se alimenta por orificios anulares que rodean los orificios de los gases de combustión. Un aumento de la salida de polvo se puede lograr por una multiplicidad de conductos en el inyector, rodeado por un casco externo que forma un espacio anular a través del cual el gas propulsor fluye. El polvo puede ser alimentado axial o verticalmente por gravedad y la tasa de alimentación puede variar de los 50g/min a 100 g/min. [2].

**Figura 1-6:** Proyección térmica por llama de polvos [15]



Tanto el tamaño como la forma de las partículas son variables que pueden ser controladas mediante el proceso de fabricación del material de aporte, y constituyen los parámetros más importantes que determinan la calidad de una aleación micro pulverizada [2]. Con una fuente de energía de alto poder calorífico, una partícula de diámetro inferior al requerido, implica excesiva transferencia de calor por unidad de área superficial, generando oxidación por alta temperatura. Si por el contrario, la partícula posee un diámetro superior al requerido, no absorberá suficiente calor y no logrará plastificarse, y menos aún, fundirse, haciendo pobre la adherencia del recubrimiento al sustrato. [17]

**Figura 1-7:** Partículas de material de aporte en polvo [2]



Los polvos fusibles o auto fundentes, son una variedad de materiales de aporte que se caracterizan por tener un bajo punto de fusión, debido a la presencia de elementos como el boro y el silicio, que se comportan como agentes fusibles. [2] En su mayoría, son elaborados a base de níquel o cobalto, y son aplicados en dos procesos: procesos de un paso, donde el material se deposita y se funde simultáneamente debido al pequeño tamaño de partícula, produciendo recubrimientos densos y de muy buena adherencia; y proceso de dos pasos, donde el material primero se deposita completamente sobre la superficie y luego se funde, utilizando una llama o un horno. Para llevar a cabo cualquiera de estos dos procesos, es importante que la pieza se encuentre precalentada por lo menos a 300°C. [17]

Dentro de la proyección térmica, se encuentra una técnica denominada proyección en frío, que consiste en la deposición de recubrimientos con alta energía cinética. Se basa en el incremento de la velocidad y la reducción de la temperatura a niveles extremos, de modo que no hay fusión de las partículas, por lo cual, éstas impactan contra el sustrato en estado sólido, produciendo altas deformaciones que generan esfuerzos de compresión. Los recubrimientos que se obtienen son de materiales dúctiles, composición exacta a la del material de aporte y buena adherencia por la baja oxidación de las partículas y el sustrato. [18].

Los recubrimientos producidos por proyección por llama generan una capa laminar densa y homogénea, adherida principalmente por acción mecánica, con presencia de poros y óxidos entre las láminas. [6] Como técnica de recubrimiento, favorece las aplicaciones

donde se requieren mejores propiedades en la superficie, y puede ser usada como técnica de protección y como técnica de reparación.

- **Proyección térmica de polvos autofundentes**

Dentro de la proyección térmica por llama, se encuentra la técnica de deposición de materiales autofundentes, [2] los cuales se constituyen como materiales metálicos de base níquel o cobalto, y que contienen adiciones de silicio y boro, o una combinación de ellos, mayor al 1.5%, además de la presencia de hierro y carbono, y en algunos casos cromo, para aumentar la resistencia a la corrosión y al desgaste. [11]. Estos elementos reaccionan con el oxígeno, produciendo óxidos que mejoran la densidad y la adherencia de la capa de revestimiento. Particularmente, el boro actúa como un endurecedor, y su interacción con el silicio hace que el punto de fusión del material, esté por debajo varios grados de temperatura. [11]

Estos materiales pueden ser aplicados por dos técnicas: aspersion en un paso y aspersion en dos pasos. [2] La aspersion de un paso, contempla que el material se aplica y se funde simultáneamente, formando capas densas de unión metalúrgica, debido al pequeño tamaño de partícula del material de aporte, depositado a una corta distancia de proyección del sustrato. Su aplicación más común está en requerimientos de desgaste excesivo. [2]. La aspersion en dos pasos contempla la deposición del recubrimiento y su posterior fusión a una temperatura aproximada de 1010°C por medio de una llama o un horno [11]. Para esta técnica, pueden ocurrir alteraciones por el tratamiento térmico generado durante la fusión, que resultan en la difusión de la capa de revestimiento en el sustrato, lo cual se traduce en buena adherencia y porosidad del recubrimiento, menor al 10%. [2]

Dentro de las características de los recubrimientos obtenidos por materiales autofundentes se enuncian las siguientes: [11]

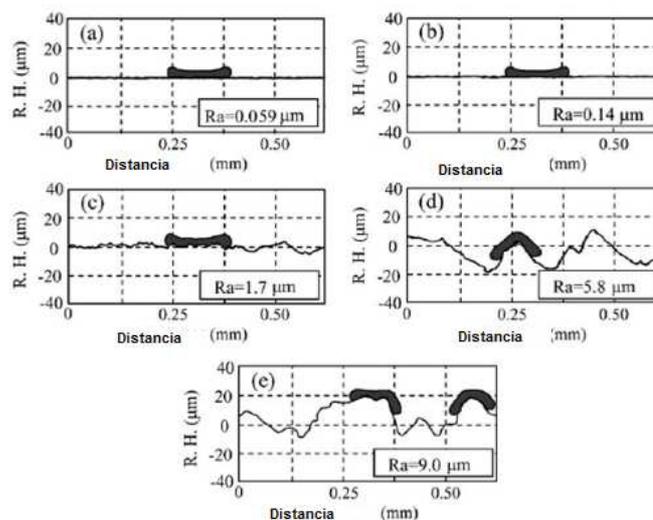
- Alta densidad, baja permeabilidad y unión metalúrgica del recubrimiento con el sustrato
- Alta dureza con rangos entre los 20 y 70 HRC, que depende del contenido de boro y carbono.

- Buena resistencia al impacto
- Buena resistencia a la corrosión y alta dureza en caliente
- Contracción del recubrimiento del 10% al 20%
- Buenos acabados superficiales

### 1.1.6 Preparación de la superficie

La adherencia del recubrimiento al sustrato, depende en buena parte de la preparación de la superficie antes de la aplicación del recubrimiento, ya que las uniones que se producen generalmente en el proceso son de carácter mecánico [3]. La adherencia de las capas depositadas por proyección térmica, se relaciona con una serie de factores entre los que se encuentran la temperatura del sustrato, la rugosidad de la superficie, la limpieza del sustrato y la preparación con capas de enlace [2], los cuales determinan un enlazamiento mecánico de las partículas y, en algunos casos difusión localizada. Sin embargo, la rugosidad del sustrato juega un papel predominante. Perfiles con mayores variaciones entre sus crestas mínimas y máximas, favorecen el anclaje de las partículas en estado fundido e incluso, semifundido, mientras, que superficies con perfiles lisos y sin variaciones, permitirán adhesiones temporales y altamente dependientes de la temperatura del proceso [19]

**Figura 1-8:** Esquema del anclaje de las partículas fundidas "splats" en función de la rugosidad del sustrato [19]



La preparación consiste básicamente en la limpieza y adecuación de la rugosidad de la superficie. No obstante, se realizan otras acciones para garantizar una buena adherencia. La limpieza se debe hacer con el propósito de retirar las impurezas que se encuentren sobre la superficie, como humedad, capas de grasa o aceite, óxidos o pinturas. Una vez sea ejecutada, debe evitarse el contacto de la superficie con el aire hasta cuando se realice el proceso de adecuación de rugosidad superficial y la deposición del recubrimiento. Por tanto, debe llevarse a cabo sólo cuando se encuentre próximo el proceso de proyección. [2]

En esta primera etapa de preparación, la limpieza puede realizarse de dos formas: limpieza química y limpieza mecánica [3] La limpieza química se hace por medio de detergentes, desengrasantes y decapado ácido. La limpieza mecánica, se basa en el principio de abrasión, donde se utilizan partículas de mayor dureza para retirar las capas de impureza que pudieran quedar.

Para realizar la limpieza química se puede utilizar una o varias de las alternativas que se presentan a continuación [2]

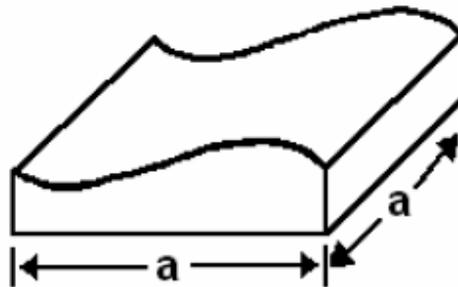
- Soluciones alcalinas formadas por fosfatos, carbonatos, hidróxidos y silicatos que pueden remover grasa, aceites, partículas metálicas sueltas y polvo.
- Disolventes en caliente para casos especiales de remoción de grasa. Puede hacerse desengrase de la superficie por vapor o por inmersión en disolvente caliente.
- Decapado ácido: utiliza ácidos inorgánicos para la remoción de óxidos, como ácido sulfúrico, clorhídrico o fosfórico. Esta limpieza presenta la desventaja de generar corrosión sobre la superficie, por lo cual debe efectuarse un proceso de pasivación luego del decapado.

La limpieza mecánica se realiza para remover capas orgánicas o inorgánicas por la acción mecánica de un material de mayor dureza que el de la superficie. La técnica más común es la limpieza con chorro abrasivo, donde las partículas de un material más duro son impactadas sobre la superficie a través de aire comprimido. El tamaño de estas partículas de abrasivo debe seleccionarse cuidadosamente, con el fin de evitar distorsiones o cambios dimensionales en el sustrato. Otro tipo de limpieza mecánica se

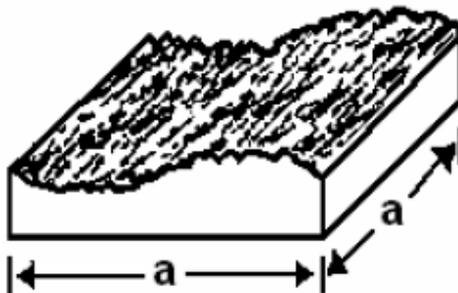
logra al utilizar una herramienta de disco abrasivo, con la cual se remuevan las impurezas de la superficie, por el contacto de ésta con un disco rotando a alta velocidad. [7]

La rugosidad es una de las principales características que determina la adherencia del recubrimiento al sustrato. Específicamente las características microgeométricas influyen la adhesión de la capa, dado por el mecanismo de entramamiento que producen las irregularidades de la superficie. El mecanismo de adherencia por acción mecánica se atribuye a la rugosidad superficial, y en particular a los picos y valles dentro del perfil, que generan la verdadera área superficial. [2] En la figura 1-9 se observa que el área superficial es el producto de  $a \times a$ , mientras que en la figura 1-10 se observa que la verdadera área superficial es mucho mayor que la anterior si se contempla que todos los picos y valles se estiran hasta quedar en el mismo plano.

**Figura 1-9:** Área superficial  $a \times a$  [2]



**Figura 1-10:** Verdadera área superficial [2]



La rugosidad superficial puede ser lograda por diferentes métodos, como por ejemplo los maquinados convencionales: torno, fresa y rectificadora, y en otros casos, por el chorro abrasivo con partículas de alta dureza, capaces de deformar la superficie de otros materiales. [11] El sandblasting (chorreo con arena) o el granallado (chorreo con limadura de hierro) o alúmina son los procesos usados generalmente en la preparación superficial de los sustratos, y se realizan con el objetivo de limpiar la superficie de la pieza y darle la rugosidad superficial adecuada para favorecer la adherencia del recubrimiento al sustrato. La rugosidad superficial que se obtiene es función del abrasivo que se emplea y de la presión del aire comprimido. Finalmente, el chorro por abrasivo requiere siempre un desengrase previo para eliminar totalmente sustancias inorgánicas que no pueden retirarse por completo con la limpieza mecánica. [2]

En su artículo "Effect of substrate roughness induced by grit blasting upon adhesion of WC-17%Co thermal sprayed coatings" [20], los autores, realizaron un estudio sobre el efecto de la rugosidad al someter muestras de acero al carbono a ensayos de indentación y tensión mecánica. Encontraron que la influencia del endurecimiento del sustrato debido al blasting y al tratamiento térmico está relacionada con los resultados de adhesión. Concluyeron que la influencia del espesor de la capa de revestimiento en la fuerza de adhesión, es eliminada por los mayores valores de presión del chorro de blasting. Los valores de rugosidad media superficial, producidos por blasting con alúmina # 20, cuyo tamaño de partícula está entre los 425 $\mu\text{m}$  y 850 $\mu\text{m}$ , en el acero 1020, varían entre 9,74 y 12,57 $\mu\text{m}$ .

En otro estudio realizado por M. Mellali, P. Fauchais, A. Grimaud,[21] también determinaron la rugosidad media superficial de cuatro diferentes sustratos: aleación de aluminio, fundición de hierro, acero de medio carbono y aleación de titanio-aluminio, al ser sometidos al chorro de blasting por alúmina con tres diferentes tamaños de partícula 0.5, 1.0 y 1.4 mm, para la posterior deposición de un recubrimiento de alúmina. Los valores de rugosidad superficial para el acero y la fundición variaron entre 6 y 21 $\mu\text{m}$  con la partícula más pequeña a la más grande respectivamente, mientras que para las aleaciones de aluminio variaron entre 8 y 25 $\mu\text{m}$ .

Estos dos estudios, también tuvieron en cuenta el efecto del precalentamiento, el cual es un tratamiento alternativo previo a la deposición del recubrimiento. El incremento de

temperatura en el sustrato, se recomienda para eliminar la humedad superficial y mejorar la adherencia del recubrimiento. Las temperaturas aconsejadas para el precalentamiento varían entre los 100°C y 300°C y deben hacerse de manera homogénea sobre toda la superficie, para evitar tensiones residuales localizadas que causen fractura del recubrimiento y su desprendimiento. [2]

### 1.1.7 Recubrimientos base níquel

Las aleaciones de níquel se caracterizan por su buen comportamiento a la corrosión y al desgaste, por su adecuada resistencia a sollicitaciones de baja y alta temperatura y por poseer un amplio rango de propiedades magnéticas y electrónicas. Se usan comúnmente en aplicaciones que requieran protección por temperatura. Aleaciones de níquel con cobalto y hierro, aumentan la resistencia mecánica, mientras que la adición de cromo, logra formar una aleación de alta y probada resistencia a la corrosión. [11]

Dentro de los aceros, la presencia de hierro, níquel y cromo, da origen a la reconocida serie de los aceros inoxidable, y en particular a los aceros inoxidable austeníticos, caracterizados principalmente por la presencia de níquel que le proporciona la cualidad magnética y que lo diferencia de los aceros inoxidable ferríticos y martensíticos [22]

Las aleaciones de níquel, con presencia de una pequeña cantidad de carbono, tienden a formar compuestos denominados carburos con otros elementos, que aumentan la dureza de la aleación y su resistencia al desgaste a elevadas temperaturas. [2]

- **Recubrimiento Nitec**

Aleación de níquel con adiciones de hierro, boro y silicio ideal para la protección por capas en aplicaciones en metales tales como aceros, fundiciones de hierro y aleaciones de níquel. El depósito es fusible y pertenece a la línea de los llamados autofundentes debido a la presencia de boro y silicio en su composición química. Es fácilmente mecanizable con herramientas estándar, y debido a su bajo coeficiente de fricción, es ideal para la protección de piezas metálicas en contacto con otros metales. Posee excelente resistencia al desgaste, a la corrosión y a altas temperaturas. Su uso se

encuentra destinado a labores de mantenimiento de ingeniería, con las cuales se busca aumentar la confiabilidad de las piezas tratadas. También se emplea en tareas de rectificado de superficies y en corrección de defectos de colada de piezas fundidas. La técnica de proyección térmica para la deposición de este recubrimiento, proporciona resultados muy superiores a los procesos de reparación convencionales, y un ahorro significativo en los costos de reparación, incluyendo los procesos de mecanizado. La presencia de níquel como elemento predominante, proporciona buena resistencia a la corrosión en medios salinos como el agua de mar. [23]

**Tabla 1-1:** Características del recubrimiento Nitec [24]

<b>Composición química</b>	Ni+ 4%Fe, B, Si
<b>Dureza (HV30)</b>	200-240
<b>Temperatura de fusión °C</b>	1050 -1280
<b>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</b>	8.1
<b>Temperatura de estabilización °C</b>	Hasta 600
<b>Propiedad de fricción metal-metal</b>	Excelente
<b>Resistencia a la corrosión</b>	Muy buena
<b>Maquinabilidad</b>	Excelente, con herramientas de corte en buen estado
<b>Materiales base recomendados</b>	Aceros, fundiciones, aleaciones de níquel
<b>Gases</b>	Oxígeno y acetileno
<b>Antorcha recomendada</b>	Superjet Eutalloy

- **Recubrimiento Metaceram**

Aleación de matriz metálica base níquel con agregado cerámico de carburo de tungsteno y cobalto que proporcionan buena resistencia a sollicitaciones de erosión corrosión. Posee un buen comportamiento como recubrimiento de barrera térmica y permite ser maquinado por herramientas estándar. Pese a su carácter cerámico, está configurado como un polvo fusible para ser depositado por la técnica de proyección en dos pasos. Su uso está destinado al recubrimiento de superficies con fuertes exigencias en su resistencia al desgaste en medios erosivos y corrosivos, y por tanto puede ser empleado en la manufactura de componentes como técnica de acabado superficial o en tareas de reparación. Se emplea con frecuencia en superficies de aspas de ventiladores industriales, separadores de ceniza y equipos de bombeo con presencia de sólidos [23]

**Tabla 1-2:** Características del recubrimiento Metaceram 23075 [25]

<b>Composición química</b>	44Ni + 40WC/Co + 9.3Cr + 1.9B 2.1Fe + 2.3Si + 0.4C
<b>Dureza (HV)</b>	690
<b>Resistencia al desgaste por erosión abrasión</b>	Excelente
<b>Resistencia a la corrosión</b>	Muy buena
<b>Maquinabilidad</b>	Buena, con herramientas de corte en buen estado
<b>Materiales base recomendados</b>	Aceros, aleaciones de níquel y fundiciones de hierro gris
<b>Gases</b>	Oxígeno y acetileno
<b>Antorcha recomendada</b>	Superjet Eutalloy

## 1.2 Corrosión

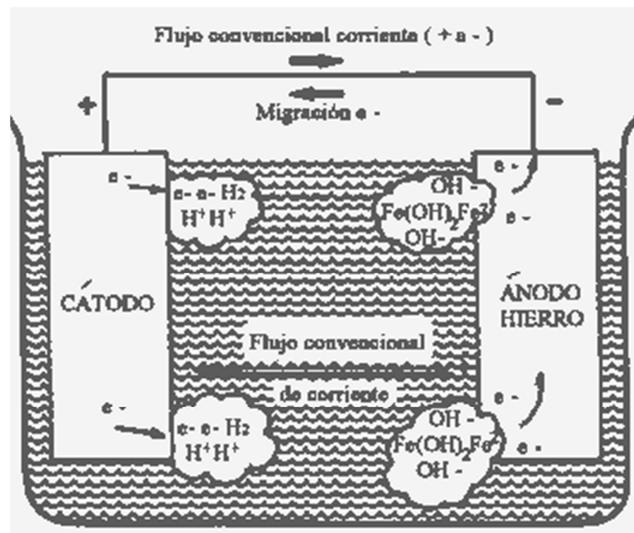
La definición de corrosión está asociada al fenómeno de destrucción de cualquier cuerpo metálico, causada por el progresivo deterioro ocasionado por ocasionado por la interacción que ocurre con el medio al cual se encuentran expuestos dichos elementos metálicos. Esta interacción produce una reacción que origina los productos de corrosión, los cuales corresponden a aquellos elementos que fueron extraídos del metal durante el proceso metalúrgico de su elaboración [26]. Esto significa, que los metales en su estado natural, excepto el oro y el platino, se encuentran en forma de compuestos como óxidos, sulfuros, carbonatos y otros, en su estado de mínima energía, cumpliendo con la ley de la termodinámica al presentar el mínimo nivel de energía libre de Gibbs. Al ser procesados para lograr su obtención como metales puros, se altera el sistema incrementando energía, y una vez se detiene el proceso de obtención, los metales tienden a regresar a su estado de mínima energía formando los compuestos en los que se encontraban en su estado natural, por lo cual reaccionan con el medio y generan el fenómeno de corrosión. [27]

### 1.2.1 Corrosión electroquímica

La reacción de corrosión se denomina electroquímica, porque ocurre en un medio acuoso denominado electrolito. Para que el fenómeno de corrosión ocurra, necesariamente deben encontrarse presentes e interactuando ánodo, cátodo y el mencionado electrolito, que genera la ionización del metal, lo que significa que un átomo que pierde electrones queda con exceso de cargas positivas. Así, se presentan los tres elementos propios de una reacción electroquímica: el electrolito, el ión positivo (catión) y el ión negativo (anión) [28]. Estas reacciones pueden ser de oxidación, cuando el metal pierde electrones y los cede al electrolito, y de reducción, cuando la solución se deposita sobre el metal. Ocurren simultáneamente y al encontrarse fuera del equilibrio, generan el fenómeno de corrosión.

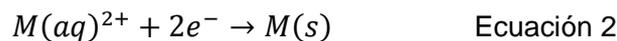
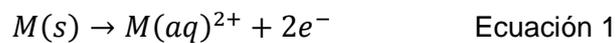
Debido a la inminente presencia del fenómeno de desgaste en elementos mecánicos y a la constante necesidad de disminuir las interrupciones durante la operación de equipos en la industria, la ciencia de los materiales se ha convertido en una poderosa herramienta en el desarrollo de técnicas enfocadas a la prevención y tratamiento del desgaste. [8]

Figura 1-11: Reacción electroquímica [28]



### 1.2.2 Termodinámica de la corrosión

Dado que la reacción electroquímica se ha descrito como un intercambio de cargas, se debe tener en cuenta el cambio en la valencia que experimentan los elementos, traducido en las reacciones de oxidación y reducción. La oxidación consiste en la migración de los electrones de los átomos, lo que significa un incremento en el valor de la valencia, mientras que la reducción consiste en el adición de electrones de los átomos, lo que resulta en un decremento de la valencia. [29]. Estas reacciones pueden presentarse por definición, en términos de los elementos de la reacción, tal como se presentan en las ecuaciones 1 y 2 que corresponden a las reacciones de oxidación y reducción, respectivamente. Estas reacciones ocurren de forma simultánea.



En estas reacciones de oxidación –reducción, interactúan especies del electrolito con la superficie del metal, haciendo que esta última se cargue con la solución, lo cual se determina como potencial del electrodo. [30] Los iones presentes en la solución, pueden estar cargados positiva y negativamente

Muchos casos de corrosión se producen en medios acuosos, haciendo que tal medio acuoso, denominado electrolito, reaccione con la superficie del metal, denominado electrodo, determinando el potencial del electrodo. Estas reacciones generan un interfaz entre el electrodo y el electrolito, cuya carga produce en un campo eléctrico. Los iones del electrolito se encuentran cargados positivamente debido a la pérdida de electrones que migran hacia el electrodo, y se denominan cationes, en tanto que los iones del electrodo, se cargan negativamente, y se denominan aniones.

Con el fin de determinar si la reacción puede ocurrir en forma espontánea bajo ciertas condiciones, se deben conocer los cambios energéticos de la reacción, estableciendo el nivel de energía del metal antes y después de ocurrir el proceso de corrosión. La termodinámica en electroquímica, permiten conocer si la reacción puede ocurrir o no ocurrir sin entrada de energía externa.

Para ello se emplean las leyes de la termodinámica, que buscan establecer el equilibrio químico con las fuerzas que manejan las reacciones químicas. La primera ley, enuncia que la variación en la energía interna de un sistema durante un proceso se encuentra determinada por el calor absorbido  $Q$  y el trabajo realizado  $W$ .

$$dU = Q - W \quad \text{Ecuación 3}$$

La entalpía, concebida como el balance del efecto de la energía interna con el efecto de la probabilidad, se define como el número de vías en el cual las partículas microscópicas pueden ser distribuidas entre estados de accesibilidad. [29] La propiedad termodinámica que expresa la entalpía de una sustancia y su probabilidad se presenta, se denomina energía libre (Energía de Gibbs) y se presenta en la Ecuación 4

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde

$\Delta G$ : Cambio de la energía libre

$\Delta H$ : Cambio en la entalpía

$T$ : temperatura absoluta

$\Delta S$ : Cambio en la entropía

La energía libre de Gibbs, puede tomar valores mayores o menores que cero, lo que significa que cuando  $\Delta G > 0$  el metal no reacciona con el medio y no experimenta corrosión. Por el contrario,  $\Delta G \leq 0$ , significa que el metal se encuentra activo y tiene alta probabilidad de corroerse. Si no se presenta corrosión, entonces el metal está experimentando el fenómeno de pasivación, por el cual se produce una capa protectora como resultado de la interacción iónica, con iones cargados en la interfaz del electrolito que se comportan como una barrera para el electrolítico al no reaccionar más.

Si las reacciones se encuentran en equilibrio, se tienen que la energía libre de Gibbs se define como

$$\Delta G^\circ = RT \ln K_{eq} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde

$\Delta G^\circ$ : Cambio de la energía libre en condiciones estándar

R: constante de los gases

T: Temperatura absoluta

$K_{eq}$ : Constante de equilibrio

La energía disipada en una celda electroquímica, se mantiene constante si se considera que la celda opera en condiciones reversibles y con reacciones considerablemente pequeñas que no afectan las actividades de los reactantes y los productos. Así se muestra en la Ecuación 6

$$|\Delta G| = nF |E| \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde

$\Delta G$ : Energía disipada en la celda

n: número de electrones por átomo de las especies de la reacción

F: carga de 1 mol de electrones

E: potencial de la celda

Si esta reacción ocurre en condiciones estándar, empleando la Ecuación 5

$$\Delta G^\circ = nFE^\circ \quad \text{Ecuación 7}$$

Reemplazando y ordenando Ecuación 7 con los términos de la Ecuación 5 se tiene que

$$\ln K_{eq} = \frac{-nFE^\circ}{RT} \quad \text{Ecuación 8}$$

La ecuación de Nerst [30], relaciona la energía libre de Gibbs con el potencial de la celda, tal como la muestra la Ecuación 9

$$E = E^0 + \frac{RT}{\eta F} * \text{Ln} \left( \frac{Ox}{Re} \right) \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde

E: Potencial de la celda en equilibrio

E°: Potencial estándar

R: Constante de los gases

T: Temperatura absoluta

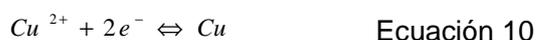
F: Constante de Faraday

Ox: Concentración de especies oxidadas

Re: Concentración de especies reducidas

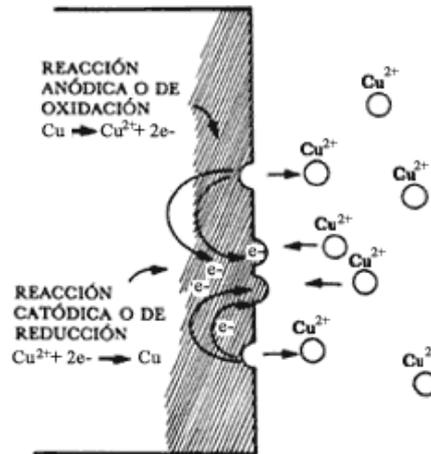
### 1.2.3 Cinética de la corrosión

Para establecer la velocidad a la que se produce la reacción de corrosión cuando  $\Delta G \leq 0$ , por medio del estudio de la cinética de corrosión se determina la cantidad de metal que se disuelve en el medio por unidad de tiempo. La forma más elemental de analizar este fenómeno, es tomando un sistema conformado por un metal que no se corroe, para este caso particular, el cobre, expuesto en una solución de sus propias sales en ausencia de oxígeno. El modelo de este sistema se representa en la ecuación 10.



Aunque el sistema se encuentra en equilibrio, ocurren una serie de reacciones de oxidación por las cuales se disuelve cobre en la solución, y de reducción en donde el cobre en solución se deposita como metal. Estas reacciones ocurren continua y simultáneamente, siendo iguales en la magnitud de la carga transferida, aunque en sentido contrario. La velocidad con que se disuelve el cobre de la pieza es igual a la velocidad con que el cobre en solución se deposita [28]

**Figura 1-12:** Reacciones en equilibrio del metal cobre en una solución de sales de cobre [2]



La ecuación 11 representa el fenómeno presentado en la figura 1-12

$$\vec{i} = \vec{i} = i_0 \quad \text{Ecuación 11}$$

Donde

$\vec{i}$  Corriente anódica

$\vec{i}$  Corriente catódica

$i_0$  Corriente de equilibrio

La corriente es la magnitud que es posible determinar en el proceso de intercambio de cargas. La densidad de corriente de intercambio  $y_0$ , es el flujo de cargas negativas que se generan en el proceso de oxidación y que se consumen en la reacción de reducción en la interfaz del metal con la solución. Es característica de cada metal en equilibrio su magnitud está asociada a la capacidad de transferencia de carga. Mayor magnitud de  $y_0$  indica mayor facilidad de transferencia de carga y menor magnitud indica dificultad de transferencia de carga. Dado que las reacciones de oxidación y reducción son de igual magnitud, pero signo opuesto, el flujo de electrones será igual a cero.

La concentración de las especies determina la probabilidad de que una molécula o ión reaccione en la superficie. Se ha mencionado previamente, que el potencial estándar se

relaciona con la concentración de las especies, por lo cual, la disolución del metal se produce cuando el potencial se encuentra fuera del potencial estándar [30] Así lo muestra la Ecuación 12

$$E = E^0 + \eta \quad \text{Ecuación 12}$$

Donde

E: Potencial de corrosión

E°: Potencial estándar

$\eta$ : sobre potencial

Para establecer qué tan lejos se encuentra la reacción de su potencial de equilibrio, se utiliza el elemento  $\eta$  denominado sobre potencial. La energía de los aniones y cationes producen barreras, cuya magnitud controla la relación de la concentración de las especies. Este valor se determina por medio de la ecuación de Arrhenius, mostrada en la Ecuación 13

$$p = A^{(\Delta\bar{G}/RT)} \quad \text{Ecuación 13}$$

Donde el valor de  $p$  se presenta como corriente eléctrica considerando el transporte de cargas anódicas o catódicas.

El intercambio de electrones genera una perturbación del potencial estándar de la celda, produciendo el fenómeno de polarización. [34] Utilizando la expresión de la Ecuación 8 y aplicando el logaritmo natural, se tiene que

$$i = K^{(\Delta\bar{G}/RT)} = k^{(nFE/RT)} \quad \text{Ecuación 14}$$

#### 1.2.4 Polarización

La polarización es el producto de las reacciones electroquímicas que perturban el potencial de equilibrio o estándar, y está concebido como voltaje externo de producción espontánea o, adicionado por una fuente. El sobre potencial determina la variación del potencial de equilibrio hacia valores más positivos o más negativos, por lo que es posible

denominar una superficie polarizada anódicamente cuando el sobre potencial  $\eta$  causa que el potencial  $E^\circ$  tenga valores más positivos; y que la superficie se encuentre polarizada catódicamente, cuando el sobre potencial  $\eta$  causa que el potencial  $E^\circ$  tenga valores más negativos.

Así, la transferencia de carga anódica o catódica controla la tasa de corrosión de un metal cualquiera. Es posible hacer el análisis de estas reacciones, usando los elementos del proceso electroquímico, controlando que al aplicar un potencial eléctrico a un electrolito, es decir, permitiendo que fluya corriente a través de él, se produzca una variación de potencial en el electrodo, y por lo tanto una corriente resultante.

Particularmente, para el caso de polarización anódica se sigue la Ecuación de Butle-Volmer [31].

$$i = i_0 \left( \exp \left( \beta \frac{nF}{RT} \eta \right) - \exp \left( -(1 - \beta) \frac{nF}{RT} \eta \right) \right) \quad \text{Ecuación 15}$$

Donde

$i$  Corriente de la reacción

$i_0$  Corriente de equilibrio

$\beta$  Constante de simetría

$\eta$  Sobre potencial

$F$  Constante de Faraday

$R$  Constante de los gases

$T$  Temperatura absoluta

$n$  Número de electrones de la reacción

Empleando la Ecuación 12, se puede establecer que cuando  $\eta > 0$ , la corriente de polarización se denomina catódica y la Ecuación de Volmer queda expresada como

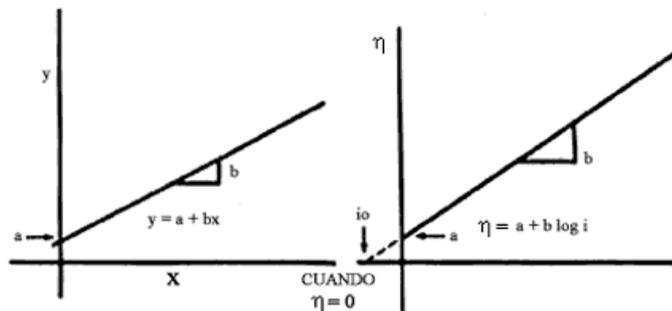
$$i_a = i_0 \left[ \exp \left( \beta \frac{nF}{RT} \eta \right) \right] \quad \text{Ecuación 16}$$

Esta expresión, coincide en forma con la expresión de una línea recta, por lo cual es posible expresarla de manera análoga como

$$\eta_a = b_a \log \left( \frac{i_a}{i_o} \right) \quad \text{Ecuación 17}$$

Donde  $b_a$  es el coeficiente de Tafel, el cual es obtenido de graficar la Ecuación 17 como una línea recta, en la que el sobre potencial  $\eta$  es función del logaritmo de la corriente.

**Figura 1-13:** Gráfica para la estimación de  $b_a$ , pendiente de la ecuación de Tafel [28]



Para la polarización anódica, el valor del coeficiente de Tafel queda definido a partir de la Ecuación 17 como

$$b_a = \frac{2.303RT}{\beta nF} \quad \text{Ecuación 18}$$

En tanto que para la polarización catódica, que ocurre en el sentido contrario, el coeficiente de Tafel queda definido como

$$b_c = \frac{-2.303RT}{(1-\beta)nF} \quad \text{Ecuación 19}$$

De la gráfica de la figura 1-13, se tiene que el valor de la constante " a " se encuentra asociado a la velocidad a la que ocurren las reacciones en condiciones de equilibrio, es decir, cuando  $\eta = 0$ .

Tomando nuevamente al cobre como ejemplo, se presenta la reacción anódica de este metal, entre el sobre potencial y el logaritmo de la corriente. Se observa que el potencial de equilibrio experimenta un incremento en la dirección positiva (+ $\eta$ ) en el cuadrante

superior derecho. Se observa que al incrementar la desviación en la dirección anódica, se estimula la velocidad de disolución de Cu ( $\log i$ ).

**Figura 1-14:** Desviación del potencial electroquímico para una lámina de cobre [28]



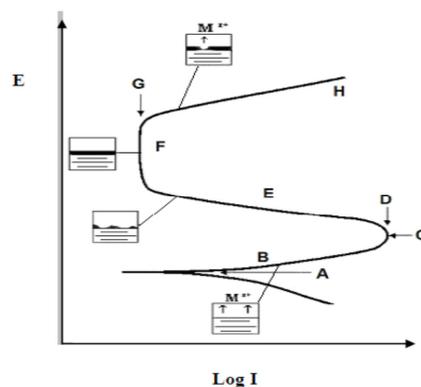
El potencial de corrosión depende del sobrepotencial de activación y concentración; estos procesos son llamados polarización por concentración y polarización por activación [28].

### 1.2.5 Pruebas electroquímicas para identificar la corrosión

- **Extrapolación de Tafel o Polarización potenciodinámica**

La técnica de Tafel permite obtener información sobre el comportamiento del material, en términos de corriente en función del sobre potencial aplicado, determinando la capacidad del material para experimentar el fenómeno de pasivación. La gráfica de la figura 1-15 muestra las áreas de análisis de esta técnica.

**Figura 1-15:** Curva de polarización potenciodinámica [33]



Donde

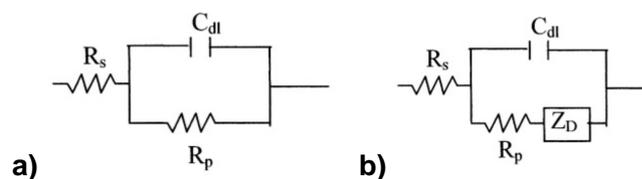
- A. Potencial de corrosión.
- B. Zona activa (incremento de sobre potencial, aumento de velocidad de corrosión)
- C. Potencial de pasivación
- D. Corriente crítica (inicio etapa de pasivación)
- E. Zona activa-pasiva.
- F. Zona pasiva velocidad de corrosión constante, incremento de sobre potencial formación de productos de corrosión)
- G. Corriente de pasivación

#### ▪ Espectroscopía de impedancia electroquímica

Técnica que emplea una señal de perturbación sinusoidal de voltaje o corriente, aplicada a una frecuencia determinada en un electrodo de prueba, cuya respuesta es analizada en términos de la corriente resultante. Para el presente caso en particular, la respuesta está basada en un circuito equivalente para la interface solución-electrodo, y es posible analizarla por la función de transferencia debido a una pequeña amplitud en el potencial de excitación a diferentes señales de barrido. Entonces, el potencial de excitación resulta en una respuesta en la corriente y viceversa.

La información obtenida por medio de esta técnica, se puede interpretar con el uso de modelos de circuitos eléctricos equivalentes, que permiten determinar el mecanismo de corrosión y la resistencia a la corrosión. Circuitos eléctricos equivalentes se presentan en la figura 1-16

**Figura 1-16:** Circuitos electroquímicos equivalentes a) transferencia de carga, b) control de difusión [29]



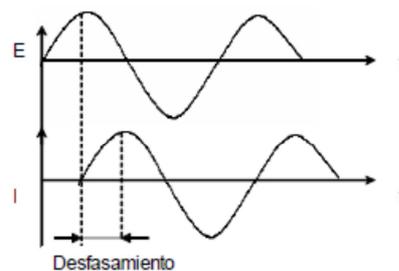
El análisis de circuitos eléctricos, se realiza por medio de la expresión más simple, utilizando la ley de Ohm

$$V = IR \quad \text{Ecuación 20}$$

Sin embargo, dado que el proceso corrosivo no tiene la configuración de un elemento resistor ideal, debido a la existencia de una interfaz entre el electrolito y el electrodo, no cumple la ley de Ohm. Para analizar entonces este circuito se recurre al concepto de impedancia, definida como la capacidad de los elementos de un circuito a resistir el flujo de una corriente eléctrica.

Graficando la señal de perturbación en función del tiempo, se tiene la figura 1-17

**Figura 1-17:** Respuesta sinusoidal en corriente para un sistema lineal, como respuesta a la aplicación de una señal en potencial [34]



La ecuación asociada a la gráfica anterior, se muestra a continuación

$$E_t = E_0 \text{sen}(\omega t) \quad \text{Ecuación 21}$$

Donde

E (t): potencial al tiempo t

E0: amplitud de la señal

$\Omega$ : frecuencia angular

La relación entre la frecuencia radial  $\omega$  (Expresada en radianes/segundo), y la frecuencia f (expresada en Hertz), está dada por

$$\omega = 2\pi f \quad \text{Ecuación 22}$$

Dado que la respuesta está en términos de corriente, y que en un sistema lineal esta señal se encuentra desfasada ( $\phi$ ), y posee una amplitud diferente,  $I_0$  está dada por

$$I_t = I_0 \text{sen}(\omega t + \phi) \quad \text{Ecuación 23}$$

Empleando las expresiones previas en la Ecuación 20 y considerando la relación entre impedancia, se tiene que

$$Z = \frac{E}{I} = \left(\frac{V_0}{I_0}\right) \left(\frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \phi)}\right) \quad \text{Ecuación 24}$$

La impedancia se expresa en términos de la magnitud  $Z_0$  y un ángulo de fase,  $\phi$ , y es considerada un magnitud compleja. Para poder expresarla en su forma matemática, se recurre primero a la relación de Euler, como se muestra en la Ecuación 25

$$\exp(j\phi) = \cos\phi + j\text{sen}\phi \quad \text{Ecuación 25}$$

Adicionalmente el potencial y la corriente se expresan de acuerdo a las Ecuaciones 26 y 27, respectivamente.

$$E(t) = E_0 \exp(j\omega t) \quad \text{Ecuación 26}$$

$$I(t) = I_0 \exp(j\omega t - j\phi) \quad \text{Ecuación 27}$$

La impedancia en términos de un número complejo está dada por la expresión de la Ecuación 28

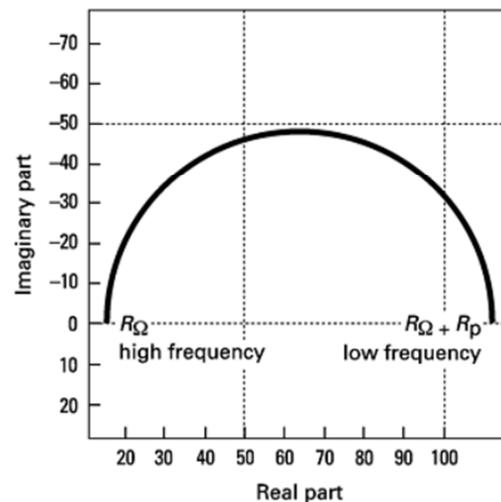
$$Z = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0(\cos\phi + j\text{sen}\phi) \quad \text{Ecuación 28}$$

Gráficamente, la impedancia se representa en los diagramas de Nyquist y Bode [35], utilizando las componentes real e imaginaria de la Ecuación 28. La impedancia real  $Z'$  se grafica en el eje X en tanto, que la impedancia imaginaria  $Z''$  se grafica en el eje Y. Tomando como referencia el circuito de la figura 1-16, se tiene que el diagrama de Nyquist puede representar la impedancia de dicho circuito.

La parte real relaciona al elemento  $R_s$  del circuito de la figura 1-16, y su equivalente en el diagrama de Nyquist es el elemento  $R\Omega$ ., debido a que a altas frecuencias los capacitores se comportan como un corto. La parte imaginaria relaciona a  $R_p$  y  $C_{dl}$ . En el

caso contrario, en el que las frecuencias son bajas, el elemento capacitor hace que el circuito se mantenga abierto, y por lo tanto, alcance el máximo valor de impedancia del circuito, denominada como  $R_{\Omega} + R_p$ . La gráfica de la figura 1-18 representa un comportamiento ideal, sin embargo en la práctica no es posible obtener este semicírculo, por lo cual se recurre al diagrama de Bode.

**Figura 1-18:** Diagrama de Nyquist para un circuito equivalente [35]



Para poder ajustar las gráficas de los diagramas de Nyquist que se obtienen en la práctica, y empleando circuitos equivalentes, se hace uso de un análisis matemático de un elemento de fase constante, denominado CPE y el cual representa a varios elementos de un circuito eléctrico. La impedancia de un CPE está dada por la ecuación 29 [43]

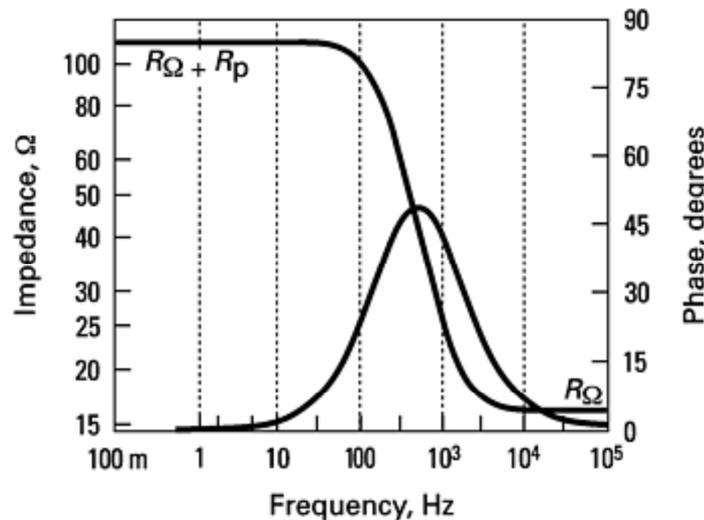
$$Z_{CPE} = Z_0(j\omega)^n \quad \text{Ecuación 29}$$

De acuerdo a esta expresión, cuando  $n = 0$ , el CPE se comporta como un resistor donde:  $R = Z_0$ . Si  $n = 1$ , el CPE se comporta como un capacitor con  $C = Z_0^{-1}$ . Para efectos prácticos, se considera que: cuando  $n > 0.8$  el CPE se comporta como un capacitor [33]

El diagrama de Bode relaciona los parámetros de la impedancia en función de la frecuencia, por lo cual resulta más práctico realizar análisis del comportamiento de la impedancia con respecto al tiempo. Básicamente, el diagrama de Bode está compuesto por dos gráficas: la primera de ellas relaciona la variación logarítmica del valor absoluto

de la impedancia con el logaritmo de la frecuencia, y la segunda gráfica relaciona la variación del ángulo de fase con el logaritmo de la frecuencia.

**Figura 1-19:** Diagrama de Bode - Impedancia  $|Z|$  y ángulo de fase vs. Logaritmo de la frecuencia [34]



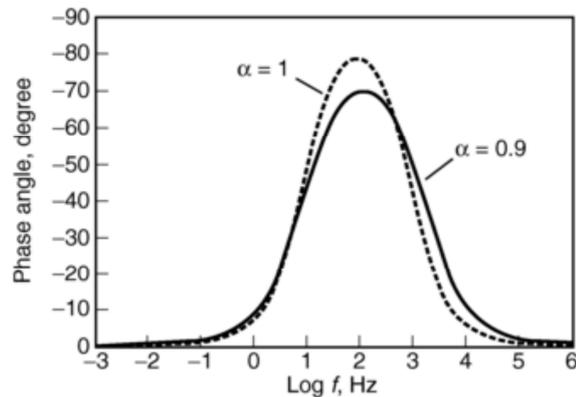
Con este diagrama es posible determinar los valores de impedancia a diferentes valores de frecuencia. Como se mencionó previamente en la descripción del diagrama de Nyquist, a altas frecuencias se determina la resistencia de la solución,  $R_{\Omega}$  asociada al comportamiento del elemento capacitor que establece un corto. A bajas frecuencias, el elemento capacitor establece un circuito abierto, por lo cual el valor de impedancia se determina como  $R_{\Omega} + R_p$ .

La porción de pendiente cero de la curva que representa el valor de impedancia versus el logaritmo de la frecuencia en el diagrama de Bode, indica que hay presencia de elementos de comportamiento resistivo, ya que estos elementos no alteran su valor con respecto a la variación de frecuencia. La prolongación de la curva con una pendiente negativa, representa un proceso de difusión, conocido como difusión de Warbug [29]

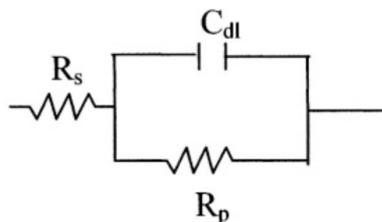
En el diagrama de fase se pueden establecer las frecuencias de formación de capacitores y puntos de relajación, los cuales representan el momento en que se rompe la protección debido a la probable penetración de electrolito y la consecuente disolución del recubrimiento. Esto significa que si en la gráfica de ángulo de fase sólo se representa

un pico en un determinado valor de frecuencia, el sistema puede ser asociado a un circuito RC. Así, el diagrama de Bode para ángulo de fase y el circuito RC asociados a esta descripción, se muestran en las figuras 1-20 y 1-21.

**Figura 1-20:** Diagrama de Bode - Impedancia  $|Z|$  y ángulo de fase vs. Logaritmo de la frecuencia [34]



**Figura 1-21:** Circuito equivalente RC [29]

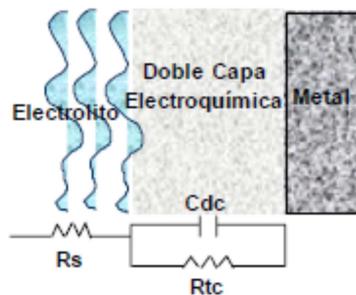


El coeficiente  $\alpha$ , indica la presencia de un capacitor ideal el cual no tiene fugas y tiene un valor igual a 1. Dado que en la práctica no ocurren procesos ideales, y específicamente para el fenómeno de corrosión en que el electrolito de la interactúa con la muestra se presenta una pérdida de la capacitancia en el sistema y por lo tanto el valor de  $\alpha$  disminuye o no es igual a 1. Un valor para el ángulo de 90 representa un capacitor perfecto ya que este elemento eléctrico presenta un desfaseamiento entre las señales de corriente y voltaje sinusoidales. Conforme menor sea el ángulo, la capacidad del capacitor será reducida formando una capa no perfecta con penetración de electrolito [29]

Los circuitos equivalentes están constituidos por elementos de circuitos eléctricos que permiten realizar el análisis de celdas electroquímicas. Dado que durante el proceso de corrosión existe transferencia de carga, la simulación por medio de circuitos es útil al poder representar por medio de resistencias, capacitores y otros elementos, el comportamiento de los elementos de la celda.

Así, por medio del circuito equivalente más común, el circuito Randless, es posible determinar que la resistencia del electrolito es representado por  $R_s$ , la cual se encuentra en serie con un circuito paralelo formado por un capacitor  $C_{dc}$  y un elemento resistor  $R_{tc}$ , que representan la interfaz que experimenta corrosión. El capacitor, debido a su configuración de elemento de almacenamiento de cargas positivas y negativas, se asocia a la capa que se forma durante el ordenamiento de los iones positivos y negativos desprendidos durante la reacción, y  $R_{tc}$  es la resistencia asociada a la transferencia de carga.

**Figura 1-22:** Circuito equivalente de impedancia Randless [47]



El elemento resistor  $R_{tc}$ , está definido por la Ecuación 30

$$R_{tc} = \frac{\beta_c}{i_c} = \frac{b_c}{2.3i_c} \quad \text{Ecuación 30}$$

Donde

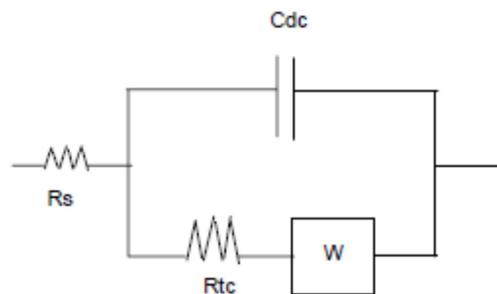
$i$  Densidad de corriente catódica

$\beta_c$  Coeficiente exponencial de Tafel

$b_c$  Pendiente de Tafel

Sin embargo, el circuito Randless, no contempla que durante el fenómeno de corrosión en la celda electroquímica pueden existir procesos de difusión. Para ello, es necesario recurrir a otro circuito equivalente que contiene un elemento denominado impedancia de Warbug [44]. Este elemento se coloca en serie con el elemento  $R_{tc}$  y describe la impedancia relacionada al proceso de difusión que es causado por un gradiente de concentración. Así se muestra en la figura 1-23.

**Figura 1-23:** Circuito equivalente que simula los fenómenos de difusión [47]

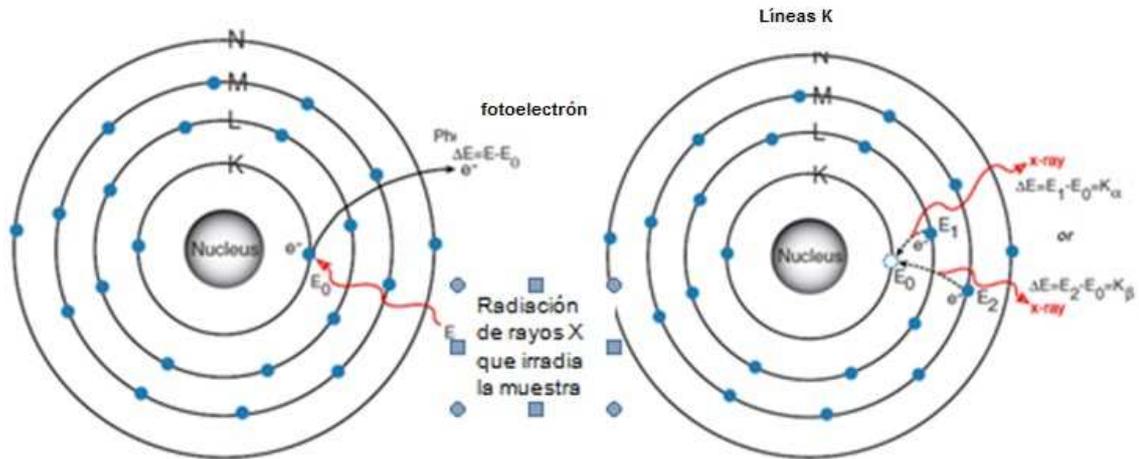


## 1.3 Técnicas de caracterización microestructural

### 1.3.1 Espectroscopía de fluorescencia de rayos X

Técnica no destructiva en la cual se hace incidir un rayo X sobre el material. Este rayo incidente en un átomo del material, puede hacer que sea absorbido o dispersado. Si es absorbido, el átomo afectado transfiere su energía a un electrón de la capa interna, haciendo que por el alto valor de energía aportado, el electrón sea eyectado. El desequilibrio ocasionado por la eyección del electrón, hace que electrones de otras capas ocupen el lugar de vacancia que éste ha dejado, generando un rayo X característico. Dado que cada elemento existente tiene niveles de energía únicos, los rayos X emitidos también tienen energías únicas que permiten detectar el elemento. Las capas k y l son comúnmente analizadas por medio de esta técnica, y a excepción de los elementos livianos H, C, Li, Be, B, N y O y los elementos transuránicos, todos los demás elementos pueden ser determinados. [50] El principio de esta técnica se presenta en la figura 1-24

**Figura 1-24:** Principio de fluorescencia de rayos X [50]



### 1.3.2 Difracción de rayos X

Técnica no destructiva regida por la ley de Bragg, la cual proporciona información sobre las estructuras cristalinas de los materiales, las fases presentes, el tamaño del cristal, microtensiones y macrotensiones, parámetro de red, y distancia entre planos. Bragg, quien observó que las sustancias cristalinas dan lugar a patrones de rayos X reflejados muy característicos y con picos intensos, consideró que rayos X incidentes sobre una muestra cristalina producirán difracción de estos en dos planos, los cuales se encuentran separados una distancia  $d$ , que determina la diferencia de fase de los campos eléctricos y la posibilidad de obtener interferencia constructiva. Cuando se cumple con la Ecuación 31.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Ecuación 31}$$

Donde,

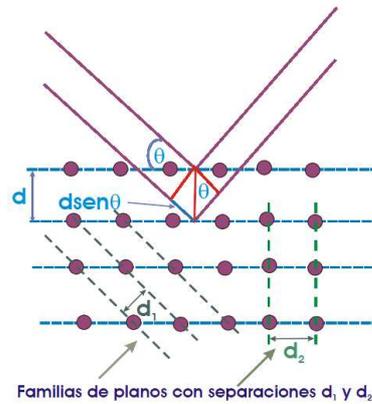
$\lambda$  es la longitud de onda de los Rayos X,

$\theta$  es el ángulo de difracción (medido con respecto a los planos de difracción)

$d$  es la separación entre planos

$n$  es el orden de reflexión

**Figura 1-25:** Esquema de Difracción de Rayos X en los planos cristalinos de un sólido [38]



### 1.3.3 Microscopía electrónica de barrido

Esta es otra de las técnicas no destructivas. Gracias a la emisión de un haz de electrones es posible obtener imágenes aumentadas cientos de veces con excelente resolución. [52] En el microscopio de barrido electrónico, se emiten electrones desde el cátodo por efecto de la emisión de campo y termoiónica, los cuales son acelerados por medio de una diferencia de potencial que varía entre los 0.5 y -30 KV, generando un rayo entre el cátodo y el ánodo. Este rayo o haz de electrones es focalizado por lentes magnéticas instaladas en el equipo que se encargan de controlar la distancia focal en un rango entre los 5 y 30 nm, garantizando que las diferentes señales producidas por la interacción la muestra sean detectadas. La amplificación de las imágenes es posible gracias a una serie de lentes que forman una imagen sobre una placa fotográfica que es transmitida al software del equipo. Comúnmente la técnica SEM estudia la señal producida por electrones secundarios de baja energía y de electrones primarios de alta energía [54].

El microscopio de barrido electrónico está configurado como una columna en la que se aloja el cañón de electrones, lentes condensadoras, bobinas de deflexión, lentes objetivos y aperturas. La cámara en la que se coloca la muestra posee detectores para las diferentes señales generadas por interacción de los electrones con la muestra. Su operación es posible gracias a un sistema de vacío en la cámara, donde la presión tiene un valor próximo a los  $10E-4$  Pa, permitiendo que los electrones se desplacen sin interrupción alguna. La consola de control eléctrica permite el manejo de las lentes del microscopio y del voltaje con el que son acelerados los electrones.

Entre los componentes básicos de un SEM están el cañón de electrones, el cual proporciona una fuente estable de electrones usados para formar el haz de electrones de sección transversal, dos o más sistemas de lentes (condensadoras y objetiva) encargadas de focalizar el haz, y tubos de rayos catódicos utilizados para el registro y visualización de la imagen

Figura 1-26: Principio de operación del SEM [54]

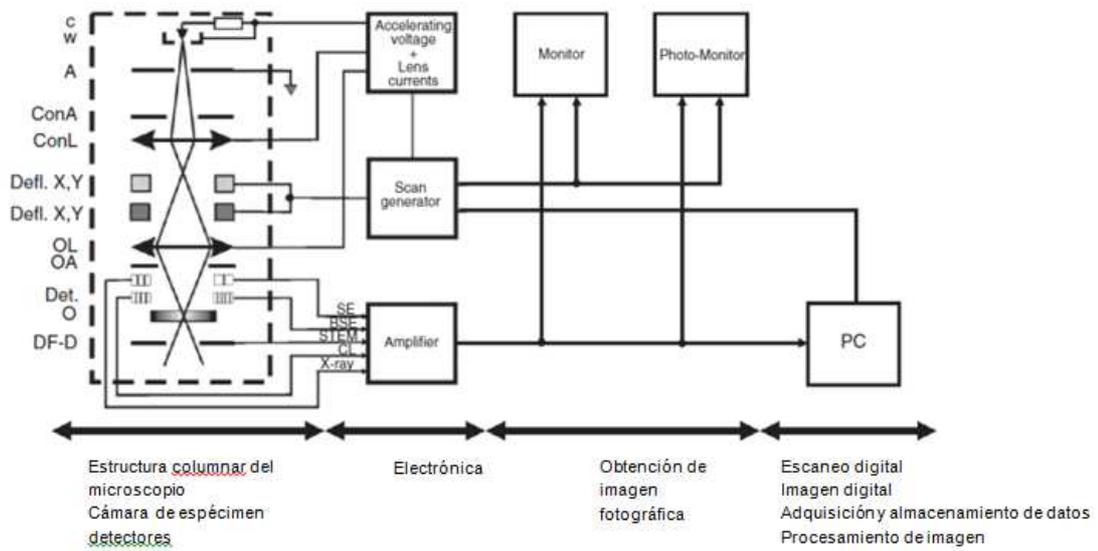
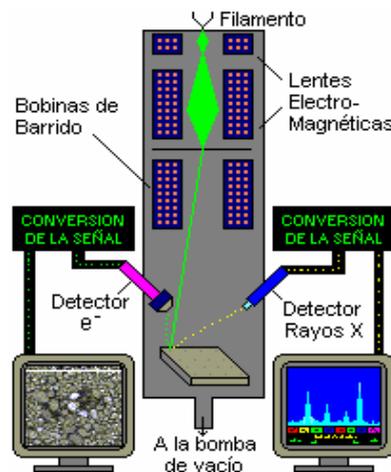


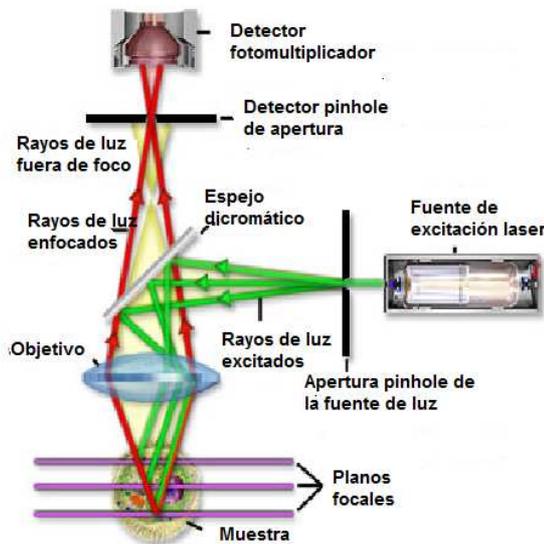
Figura 1-27: Elementos que conforman un Microscopio Electrónico de Barrido SEM [56]



### 1.3.4 Microscopía láser confocal

Técnica no destructiva en la que un rayo x es enfocado en el plano XY y cuya interacción física es medida entre la luz del láser y el objeto punto a punto, permitiendo la detección de la señal emitida pixel a pixel. Para obtener la información completa, es necesario mover el láser a través de toda el área que se desea analizar, acción denominada barrido.

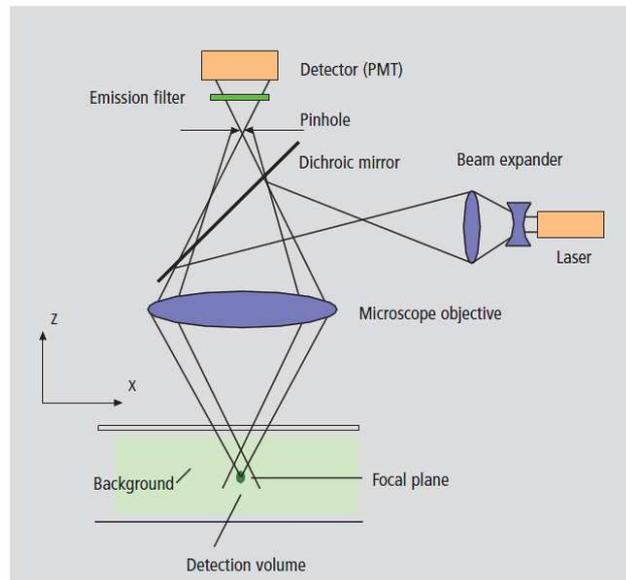
**Figura 1-28:** Principio de operación del microscopio láser confocal [57]



En la figura 1-28, se presenta el recorrido del rayo láser es focalizado en el microscopio por medio de un objetivo, el cual incide sobre la muestra donde hay una excitación de fluorescencia. El elemento "pinhole" es el encargado de permitir el paso de la luz reflejada en un solo plano, por lo cual es posible hacer análisis punto a punto, ya que el punto iluminado y el punto observado se encuentran enfocados al estar en un plano conjugado. [57]

La generación de imágenes en dos dimensiones contempla un barrido línea a línea de la muestra con un haz láser deflecionado en el plano X, Y, la detección pixel a pixel de la fluorescencia emitida por la muestra por medio de un tubo fotomultiplicador (PMT) y la digitalización de la información contenida en la señal eléctrica provista por el PMT.

**Figura 1-29:** Principio de operación del microscopio láser confocal [57]



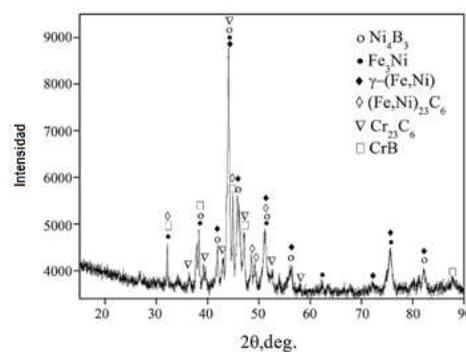


## 2. Antecedentes

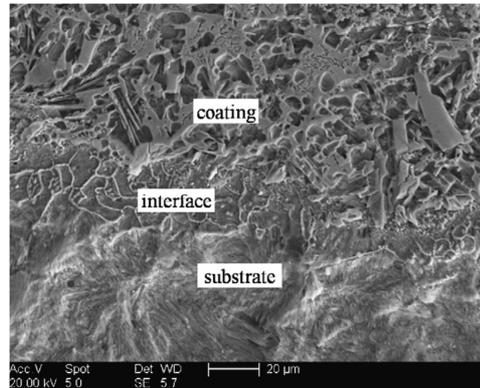
### 2.1 Antecedentes del recubrimiento Ni + Fe, B, Si

- Zhenyu Zhanga, Zhiping Wang, Bunv Lianga, en China, [59] depositaron una aleación de Ni–Cr–B–Si–Fe, sobre un sustrato de acero, y determinaron la resistencia al desgaste del recubrimiento. La preparación de la superficie del acero 1045, se realizó por blasting con arena, y la proyección térmica se realizó en atmósfera de argón. Las capas obtenidas alcanzaron espesor de 1mm, y su morfología evidencia una zona de difusión entre el recubrimiento y el sustrato. El análisis por XRD, reveló diferentes fases de los elementos de la aleación del material de aporte, como  $\text{Fe}_3\text{Ni}$ ,  $\gamma\text{-(Fe,Ni)}$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{CrB}$ ,  $(\text{Fe,Ni})_{23}\text{C}_6$  y  $\text{Ni}_4\text{B}_3$ . La evaluación de la resistencia al desgaste, se hizo realizando un ensayo de desgaste por movimiento relativo (deslizante) el cual fue reportado como una tasa de desgaste de  $\text{mm}^3/\text{min}$ , y que mostró que esta tasa aumenta con el incremento de carga mientras que el coeficiente de fricción disminuye. Morfológicamente, el recubrimiento presenta signos de oxidación debido al contacto relativo en presencia de oxígeno y al desprendimiento gradual del material de la capa depositada.

**Figura 2-1:** Difracción de rayos X del patrón de la aleación Ni Cr B Si Fe [59]



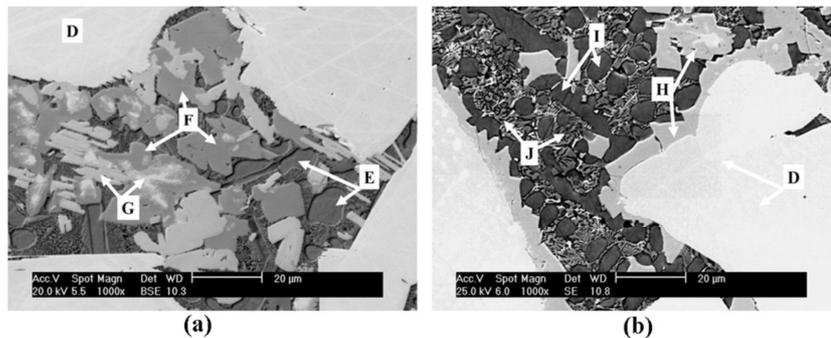
**Figura 2-2:** Vista de la sección longitudinal del recubrimiento de aleación Ni Cr B Si Fe [59]



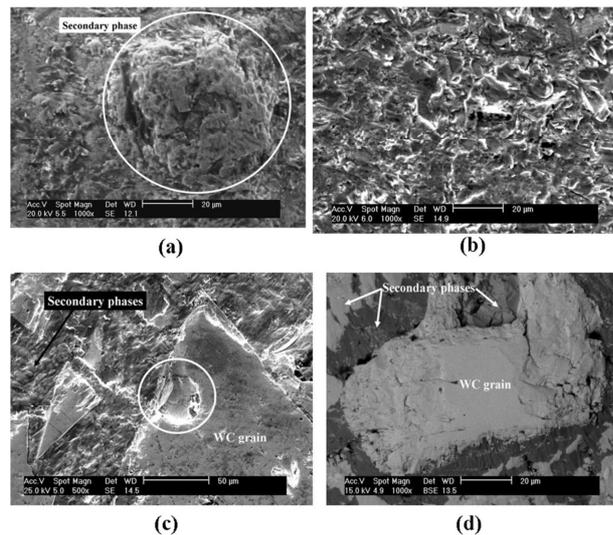
- Juan. F. Flores, A. Neville, N. Kapur, A. Gnanavelu, [60] presentaron un artículo en el cual se evalúa la resistencia de materiales compuestos de matriz metálica bajo condiciones de erosión corrosión. Para ello emplearon la técnica de plasma de arco transferido para depositar un recubrimiento compuesto de matriz metálica base Ni con adiciones de Cr, Fe, B, Si y W y un recubrimiento no reforzado de base Fe con adición de Cr, C, Ni y Si. El ensayo de resistencia a la erosión corrosión, se realizó utilizando un sistema con recirculación de chorro sumergido incidente, utilizando como medio agua recirculada de la industria minera cuyo contenido de cloro era aproximadamente 1000ppm y pH de 8.5, el cual fue ajustado con una solución salina. En el agua del medio fueron adicionadas partículas de arena Ottawa para producir el fenómeno de erosión y las variables que controlaron en el ensayo fueron la velocidad, la temperatura y el contenido de sólidos. Sobre la técnica de deposición concluyeron que la microestructura obtenida para el recubrimiento compuesto, mostró diferentes áreas las cuales corresponden a la formación de WC, a la precipitación de una fase rica en Ni, y a fases secundarias de W, Ni, Mo, Cr. Como resultado del ensayo de erosión corrosión, encontraron que el recubrimiento compuesto presenta menores pérdidas de masa con respecto al recubrimiento de matriz no reforzada. También encontraron, que al realizar una evaluación del comportamiento frente a incrementos de temperatura, el recubrimiento de matriz no reforzada presenta pequeñas variaciones en el porcentaje de pérdida de masa, mientras que en el recubrimiento compuesto, estas pérdidas aumentan

hasta un 40%. También presentan como resultado la mejora de la resistencia a la erosión corrosión con la adición de WC, que significa un aumento de esta resistencia en valores superiores al 200% para los dos recubrimientos. Concluyen que la velocidad, temperatura y cantidad de sólidos generan diferentes valores de pérdida de material, los cuales se traducen en que a menor velocidad, temperatura y presencia de sólidos, la resistencia es más alta, en tanto que al incrementarse cualquiera de estas tres variables, la resistencia disminuye considerablemente.

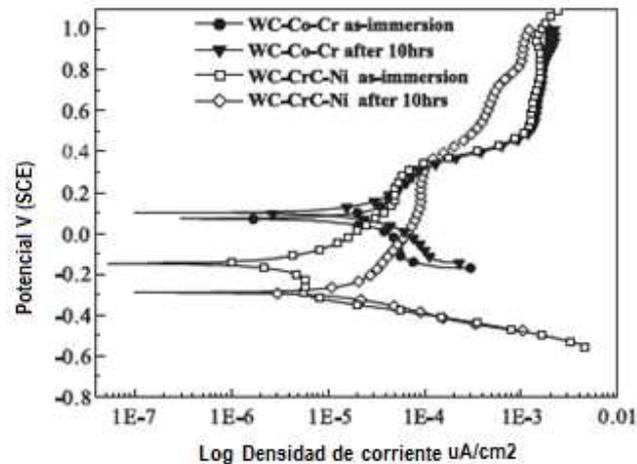
**Figura 2-3:** Micrografía SEM mostrando constitutivos de la microestructura general de matriz metálicas con refuerzo cerámico a) W Ni y b) W Fe [60]



**Figura 2-4:** Superficies desgastadas luego de un test de pérdida de masa a) C Ni b) C Fe c) W Ni d) W Fe [60]



**Figura 2-5:** Comparación de polarización potenciodinámica del recubrimiento WC Co Cr y WC CrC Ni, luego de la inmersión y después de 10 horas de inmersión [60]



Un posterior análisis de las imágenes de la superficie de cada uno de los recubrimientos mencionados WC-Co, WC-Co-Cr, WC-CrC-Ni y WC Ni, después de ser sometidos a inmersión en la solución ácida por 120 horas, reveló que para los recubrimientos WC-Co y WC-Ni se presentó desprendimiento de partículas de WC atribuido a la disolución del Co y del Ni en la solución, dando paso a tal desprendimiento. Para el recubrimiento WC-CrC-Ni, el desprendimiento de la capa se atribuyó a la penetración del ácido por las zonas porosas y microgrietas del recubrimiento. En comparación a estos tres comportamientos, la capa de WC-Co-Cr, permaneció íntegra y en buenas condiciones. [60]

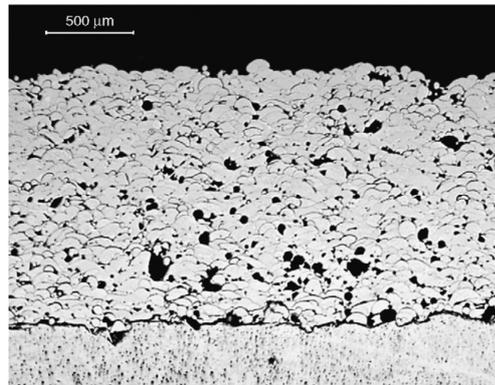
- Susumu Uozato, Kazuhiro Nakata y Masao Ushio, en Japón, [61] realizaron un estudio sobre muestras de aluminio en las que fue depositada una nueva aleación en polvo Fe-C-Ni-Cr-Cu-V-B, con la técnica de proyección térmica por plasma en atmósfera abierta, y la superficie del sustrato fue preparada con blasting de alúmina y titanio. Los resultados obtenidos por la técnica y acorde con la composición del recubrimiento, reportaron espesor entre los 250 y 300  $\mu\text{m}$ , con una capa homogénea y bien adherida a la superficie del sustrato, porosidad menor al 2%. El análisis de dureza en la sección transversal de la muestra, con lecturas tomadas desde la superficie hacia el interior, reveló mayores valores para

mediciones tomadas en la superficie y una reducción significativa con mediciones hacia el interior de la sección transversal. La resistencia a la corrosión fue evaluada por el % de pérdida de material de la capa superficial, al ser expuesta en una solución de agua y ácido sulfúrico al 20% por un período de 95 horas, tras el cual fue comparada la pérdida de peso entre los materiales propios de la fundición de aluminio con el del recubrimiento, observando un valor considerablemente menor para el recubrimiento del 2%, contra el 8% y 9% de pérdida de material de la fundición de aluminio.

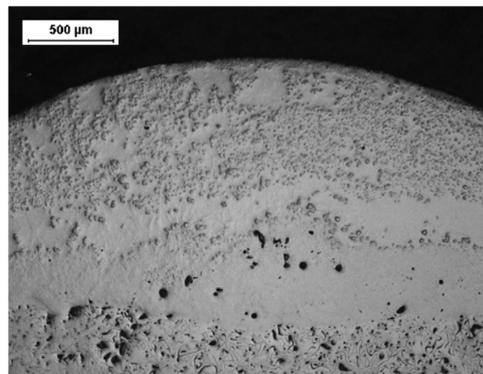
- R. González, M. Cadenas R. Fernández, J.L. Cortizo, E. Rodríguez, [62] de la Universidad de Oviedo en España, realizaron análisis de un recubrimiento de composición Ni+CrBSi depositado por la técnica de proyección térmica por llama sobre un sustrato de fundición de gris, y del cual se estudiaron los efectos de un post tratamiento de “remelting”. Para desarrollar el estudio en mención, realizaron la limpieza del sustrato con blasting de acero al carbono para eliminar las impurezas de la superficie. Como equipo de proyección térmica, emplearon una pistola PB7-G METCO, con presión de gases de 1.7bar para el oxígeno y 1 bar para el acetileno. La distancia de proyección se mantuvo en un rango entre los 125 y 150mm, y para asegurar la aplicación homogénea de la capa, utilizaron un montaje en torno de la pieza a recubrir. Para el post tratamiento de “remelting”, hicieron uso de dos modalidades: la primera, con la llama oxiacetilénica de la pistola directamente sobre el depósito hasta alcanzar como temperatura de fusión 1025°C; la segunda, con láser para fundir la capa termo-rocida. Previo al post tratamiento de “remelting”, se analizó el recubrimiento. La capa depositada alcanzó un espesor de 1.3 mm y su microestructura mostró una configuración laminar con adherencia netamente mecánica en la interfaz con el sustrato. Resaltaron la presencia de porosidades y óxidos entre las láminas de la capa depositada. Luego realizaron el análisis de las imágenes del recubrimiento con las dos modalidades de “remelting”. Para la primera modalidad, encontraron que la fusión de la capa sólo se produce en el área próxima a la superficie y no alcanza a generar la interacción metalúrgica en la interfaz del recubrimiento y del sustrato. Por el contrario, la segunda modalidad de post tratamiento, generó una fusión total de la capa depositada y una reacción metalúrgica entre el sustrato y el recubrimiento. Para los dos casos de post tratamiento, se evidenció disminución

de la porosidad y mejora en la homogeneidad del recubrimiento. Un análisis de microdureza, reveló que el valor en la superficie disminuye con los post tratamientos en contraste con el recubrimiento tal cual fue depositado. Sin embargo, hacia el interior de la capa, el valor de microdureza de los post tratamientos aumenta hasta alcanzar el valor obtenido en el recubrimiento sin "remelting".

**Figura 2-6:** Estructura del recubrimiento Ni Cr B Si "as sprayed" [62]



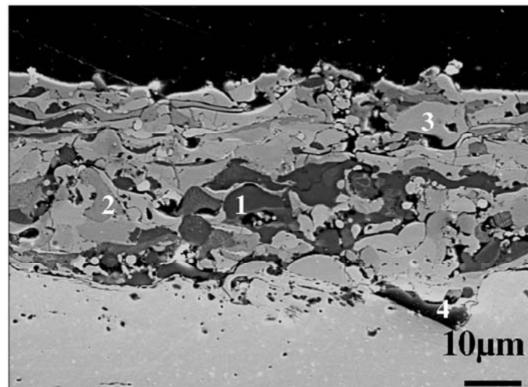
**Figura 2-7:** Estructura del recubrimiento Ni Cr B Si fundido por láser [62]



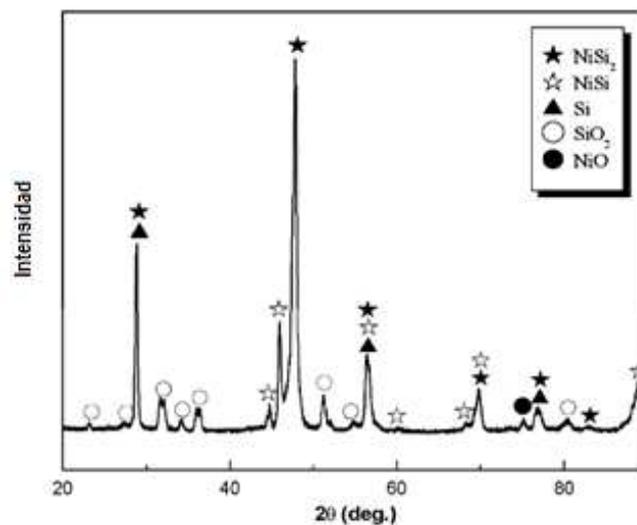
- Yingna N. Wua, Yuzo Kawaharab, Kazuya Kurokawac en Japón [63] realizaron un estudio sobre un recubrimiento de composición química NiSi depositado por proyección térmica por plasma. Para ello, prepararon la superficie del sustrato por medio de blasting con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y depositaron el material de aporte en polvo hasta fundirlo completamente. El análisis XRD de la capa reveló la presencia de fases de NiSi y  $\text{NiSi}_2$  y de óxidos producto de la técnica de aplicación del recubrimiento. La sección transversal de la capa, mostró configuración laminar, propia de la

deposición por proyección térmica, como acumulación de “splats” o láminas con presencia de poros y óxidos entre ellas. Sobre el recubrimiento se realizó un ensayo de oxidación por temperatura, obteniendo como resultado la presencia predominante de la fase  $\text{SiO}_2$  ya que permaneció en la capa del recubrimiento después de 100 horas de exposición a la atmósfera oxidante lograda con temperaturas entre los  $500^\circ\text{C}$  y  $800^\circ\text{C}$ . A diferencia de este óxido, el  $\text{NiO}$  desapareció después de alcanzar la temperatura de  $500^\circ\text{C}$ . La sección transversal de la capa oxidada muestra otros óxidos creados a temperatura de  $700^\circ\text{C}$ , como  $\text{CO}/\text{CO}_2$  y  $\text{FeO}$  generados por la composición química del sustrato.

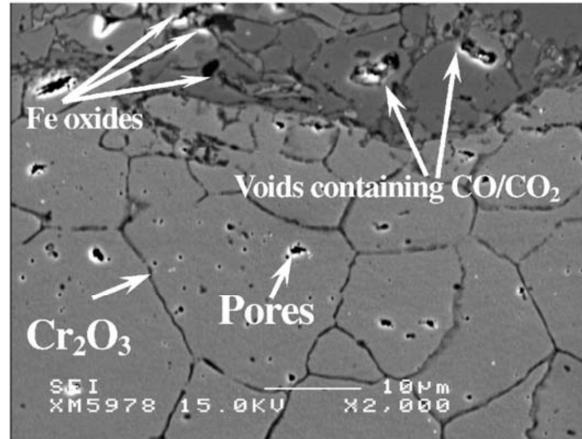
**Figura 2-8:** Morfología de la sección transversal del recubrimiento Ni Si 1: Si, 2:  $\text{NiSi}_2$ , 3:  $\text{NiSi}$ , 4:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . [63]



**Figura 2-9:** Patrón de rayos X del recubrimiento Ni Si [63]



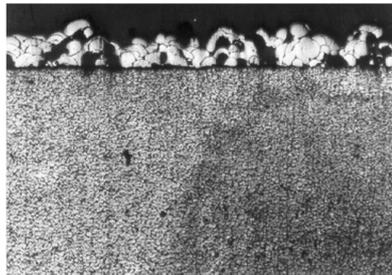
**Figura 2-10:** Morfología de la sección transversal del recubrimiento y su interfaz luego de oxidación por 100 h a 700°C [63]



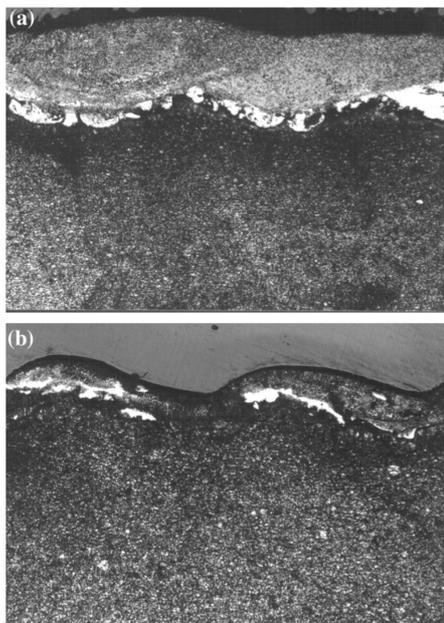
- K.F. Tam, F.T. Cheng,, H.C. Man [64] presentaron en su artículo de “Enhancement of cavitation erosion and corrosion resistance of brass by laser surface alloying with Ni–Cr–Si–B” la justificación de utilizar un recubrimiento metálico de buena resistencia al desgaste y a la corrosión sobre un sustrato como el bronce, que pese a presentar muy buenas características de resistencia a la corrosión por lo cual es ampliamente usado en la industria marina, su baja dureza lo hace un material de baja resistencia al desgaste, especialmente a fenómenos de erosión y cavitación. Por ello, decidieron modificar con láser la superficie de un recubrimiento de Ni-Cr-Al-Mo aplicado por la técnica de proyección térmica. Para garantizar una buena adherencia de la capa de Ni, el sustrato de cobre fue sometido a una limpieza por blasting. El uso de la aleación de Ni como capa de revestimiento para el cobre fue justificado, mencionando que el punto de fusión de dicha aleación es de 1050°C, temperatura cercana al punto de fusión de la aleación 38%CuZn del sustrato. La aplicación del recubrimiento se realizó utilizando una pistola SPH-2yh, de Shanghai Cutting Tool Works, manejando llama neutra y depositando material de aporte hasta lograr una capa de espesor entre los 200 y 600 µm. Para mejorar la adherencia del recubrimiento al sustrato, se realizó un post tratamiento con haz de láser, al cual se le varió la potencia para lograr fundir el recubrimiento de manera localizada. La modificación por láser mejora considerablemente la microestructura, lo cual fue revelado por las micrografías de la sección transversal, que comparan el recubrimiento después del depósito con proyección con llama y después del post tratamiento con el haz

de láser. En el análisis de los resultados se determinó que una capa con espesor de capa de 350  $\mu\text{m}$ . tratada con láser a una potencia de 212W/mm<sup>2</sup> y enfriada rápidamente presenta una mejor microestructura y mejor comportamiento de resistencia a la corrosión, luego de ser sometida a un ensayo polarización potenciodinámica, luego de estabilizar la muestra por 10 minutos en una solución de NaCl al 3.5%. Para este ensayo se utilizó un electrodo de referencia de calomel y dos alambres de grafito como conductores de corriente.

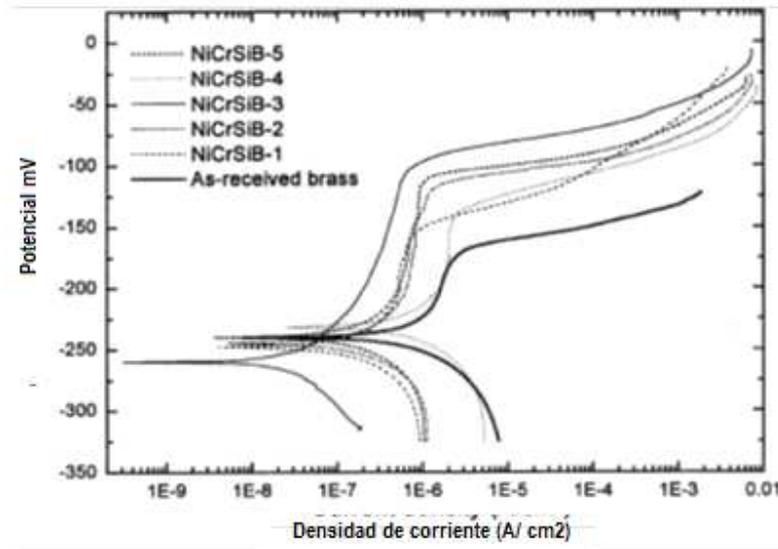
**Figura 2-11:** Sección transversal de la muestra "as sprayed" a 20X[64]



**Figura 2-12:** Sección transversal de la muestra modificada por láser a 40 x a) espesor de capa 400um b) espesor de capa 200um [64]



**Figura 2-13:** Polarización potenciodinámica para los diferentes tipos de post tratamiento con láser y variación del espesor de capa [64]



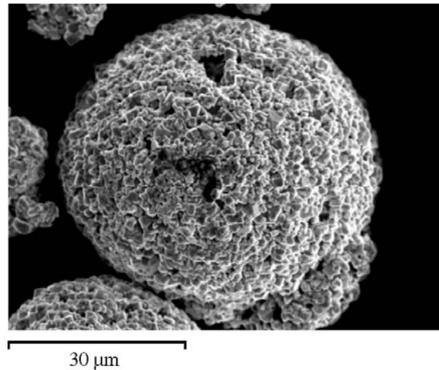
## 2.2 Antecedentes del recubrimiento Ni + WC/Co

- V.A.D. Souza, A. Neville, University of Leeds,[65] realizaron un estudio de la resistencia a la erosión promovida por corrosión, en dos recubrimientos de composición química similar WC-Co-Cr, depositados por la técnica proyección térmica por llama, en las modalidades de HVOF y Denotation gun. El efecto de erosión debido a la corrosión, denominado sinergia, fue evaluado por medio de la medición de pérdida de material en %, para lo que se observó que el recubrimiento depositado con HVOF, presenta mayores porcentajes de pérdida que el depositado con Denotation gun. Para ello, primero se evaluó la resistencia a la corrosión con variación de temperatura en ambos recubrimientos y se determinó que la tasa de corrosión es mayor en el recubrimiento depositado por HVOF, lo cual explica que la erosión promovida por corrosión, también sea mayor en el recubrimiento con la técnica HVOF que con la técnica de Detonation gun. Este fenómeno se atribuye a mayor presencia del elemento Cr, en la composición química del recubrimiento aplicado por D-Gun, y que induce a una mayor

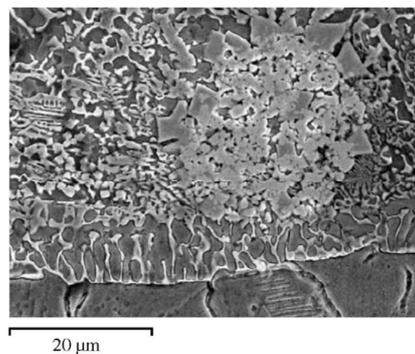
pasivación de la capa y aumentar en espesor. Adicionalmente, el comportamiento frente a los fenómenos de erosión y corrosión está fuertemente influenciado por la microestructura de los recubrimientos, que varían de acuerdo a la técnica empleada.

- M.J. Tobar , C. Álvarez, J.M. Amado, G. Rodríguez, A. Yáñez [66] realizaron una caracterización de una aleación en polvo base níquel de composición química Ni + 4% Cr, Fe, B, Si a la cual fue adicionada una aleación de WC en diferentes proporciones. La combinación de las aleaciones fue depositada por la técnica de revestimiento por láser sobre un sustrato de acero inoxidable. Este artículo resalta el uso de la aleación base níquel en aplicaciones que requieren mejorar la calidad de la superficie de componentes expuestos a condiciones de desgaste y corrosión especialmente a altas temperaturas y la posibilidad de combinarse con partículas cerámicas para mejorar su comportamiento. Sobre el WC destacan el hecho de ser una aleación cerámica que se combina fácilmente con otras aleaciones para incrementar la dureza, dar cierta plasticidad y soportar condiciones húmedas. Mencionan la deposición de esta combinación de aleaciones por la técnica de proyección térmica, indicando que los recubrimientos que se obtienen presentan generalmente porosidades y que la adhesión al sustrato no es lo suficientemente alta. Los resultados de este estudio muestran que la aleación base níquel que presenta buena resistencia a la corrosión y al desgaste, mejora significativamente su comportamiento de resistencia al desgaste con pequeñas adiciones de WC las cuales se distribuyen uniformemente en la capa del revestimiento. La adición se hace progresivamente, con sólo adicionar un 5 % en volumen de WC a la aleación base níquel es suficiente para reducir 10 veces el factor de desgaste. De otra parte, una adición mayor del 45% WC sólo conduce a producir recubrimientos porosos y de baja adhesión a la superficie. Esto se debe a la inestabilidad de la aleación para llegar al punto de fusión, por lo cual se presentan partículas semifundidas y agrietadas que disminuyen la resistencia al desgaste del revestimiento. El artículo relata también la importancia de los parámetros de proceso, los cuales determinan la fusión adecuada de la aleación combinada. Finalmente, encuentran que una proporción de 75% de la aleación de Ni y un 25% de la aleación de WC, es la combinación que proporciona mejores resultados frente al desgaste.

**Figura 2-14:** Morfología de una partícula del polvo WOKA 3303[66]



**Figura 2-15:** Partícula de WC en el sustrato con 75% Ni Cr B Si, WC 25%[66]

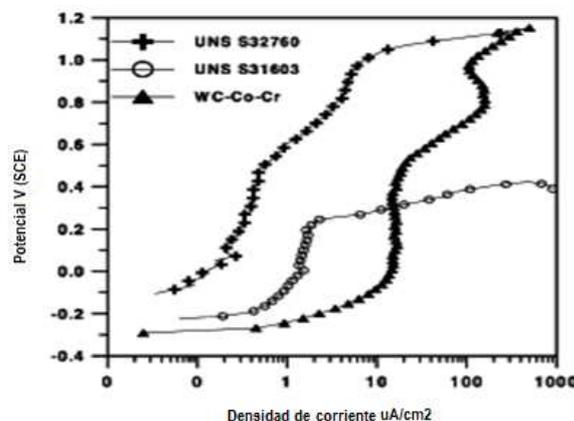


- V.A. de Souza, A. Neville, de Heriot-Watt University, [67] desarrollaron un artículo en cual presentan los mecanismos de daños por erosión y corrosión de recubrimientos cermets WC-Co-Cr, aplicados por la técnica de proyección térmica por detonación. Para ello, emplearon un sistema re circulante de chorro líquido con presencia de sólidos a velocidad y temperatura constantes. El líquido correspondía a una solución de 3.5% NaCl para el cual se varió la cantidad de sólidos de arena en 200 y 500 mg/L. Para realizar el ensayo de erosión, el ángulo de ataque del chorro fue de 90°. El ensayo de corrosión fue llevado a cabo usando una celda electroquímica, configurada por la muestras a analizar como electrodo de trabajo, y por un electrodo auxiliar y otro de referencia. Estas pruebas se realizaron sobre el recubrimiento y sobre sustratos de acero inoxidable superdúplex e inoxidable austenítico. Los primeros resultados, se obtuvieron haciendo un análisis del fenómeno de corrosión en condiciones estáticas. La polarización anódica muestra que hay similitud en el comportamiento de los inoxidables y el recubrimiento. Sin embargo, destacan el hecho de que

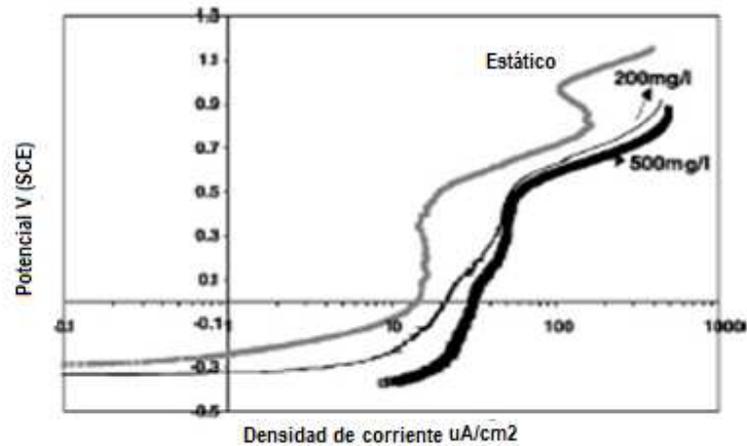
para el valor de  $E_{corr}$  los aceros inoxidable no presentan un incremento significativo en la densidad de corriente, en tanto que para el recubrimiento se presentan dos puntos donde se favorece la corrosión y se incrementa el valor de esta densidad de corriente de manera significativa. Esto significa que los aceros inoxidable tienen un comportamiento pasivante mientras que el recubrimiento tiende a presentar actividad de corrosión. Luego de esto, presentaron los resultados del comportamiento a la corrosión del recubrimiento cerámico expuesto a la presencia de sólidos. El análisis mostró que hay un gran efecto de la presencia de sólidos en valor de la densidad de corriente de corrosión, el cual se incrementa tanto en la polarización anódica como en la polarización catódica.

Por lo general, las referencias bibliográficas correspondientes a los anteriores números, se listan al final del documento en orden de aparición o en orden alfabético. Otras normas de citación incluyen el apellido del autor y el año de la referencia, por ejemplo: 1) “...énfasis en elementos ligados al ámbito ingenieril que se enfocan en el manejo de datos e información estructurada y que según Kostoff (1997) ha atraído la atención de investigadores dado el advenimiento de TIC..”, 2) “...Dicha afirmación coincide con los planteamientos de Snarch (1998), citado por Castellanos (2007), quien comenta que el manejo...” y 3) “...el futuro del sistema para argumentar los procesos de toma de decisiones y el desarrollo de ideas innovadoras (Nosella *et al.*, 2008)...”.

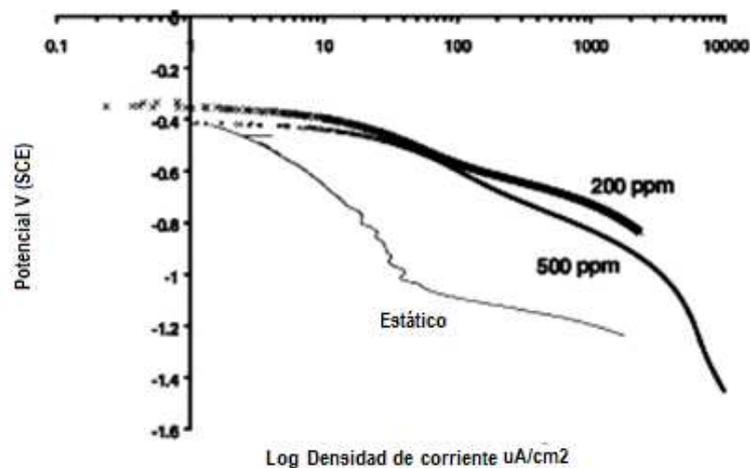
**Figura 2-16:** Curva de polarización anódica en un recubrimiento WC-Co-Cr en condiciones estáticas, comparado con un acero inoxidable dúplex UNS S32760 y un acero inoxidable austenítico 316[67]



**Figura 2-17:** Polarización anódica bajo la exposición a una solución de 3.5% NaCl en condiciones estáticas y de impacto de partículas erosivas [67]



**Figura 2-18:** Polarización catódica medida en condiciones estáticas y de impacto de partículas erosivas [67]



Luego de este análisis, realizaron el estudio del comportamiento del recubrimiento y los sustratos de inoxidables frente a la erosión corrosión. Como lo esperaban, la pérdida de material en los inoxidables fue considerablemente mayor que en el recubrimiento cerámico. Finalmente, concluyeron, que a en condiciones cercanas a la condición estática con baja presencia de sólidos, el fenómeno predominante de daño es la corrosión, pero en condiciones de contacto con fluido en

movimiento y con presencia de sólidos, el fenómeno predominante de daño es la erosión. [67]

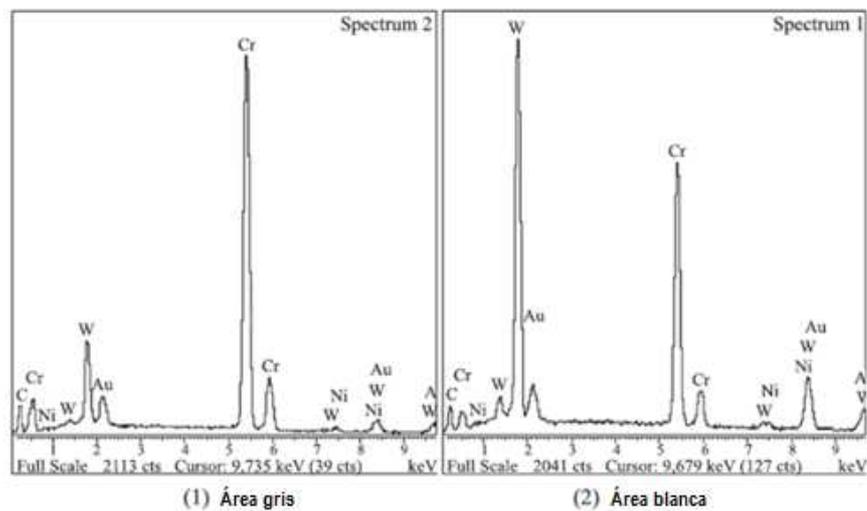
- Guozhi Xie, Xiaoyan Lin, Keyu Wang, Xiangyin Mo, Dongjie Zhang, Pinghua Lin [68] publicaron sus resultados para el estudio de las características de corrosión de recubrimientos de Ni + WC depositados con la técnica de proyección por plasma con diferentes post tratamientos. El recubrimiento utilizado fue una aleación en polvo de composición química en peso de 20% Ni, 1.5% impurezas y el balance en WC depositado sobre un acero al carbón, el cual fue desengrasado con acetona y limpiado con blasting de  $Al_2O_3$ . En la presentación de este estudio, destacan la ventaja de la técnica de proyección por plasma, pues permite alcanzar altas temperaturas para la fusión del recubrimiento y disminuir considerablemente la formación de óxidos, y mencionan la desventaja que presenta la alta temperatura sobre el sustrato y la baja adherencia y homogeneidad de la capa depositada. Como post tratamientos emplearon recocido al vacío y láser. La microestructura de los recubrimientos fue analizada antes y después del post tratamiento, encontrando que para los recubrimientos con post tratamiento de recocido al vacío se produce una difusión en la fase del níquel del tungsteno que se encontraba localizado en la deposición por plasma. Por otra parte, para el post tratamiento con láser, se observó la alta presencia de níquel distribuida uniformemente en el recubrimiento, producto de la oxidación en la primera etapa de la deposición con plasma y del post tratamiento con láser. Después de realizar este análisis, centraron la atención en una zona porosa del recubrimiento depositado con plasma, e identificaron la misma zona con los post tratamientos. Las imágenes revelaron una disminución de la porosidad con los post tratamientos, en especial, con el uso del láser. De igual forma, se comportó la microdureza en la interfaz del sustrato con el recubrimiento, donde se presentó el mayor valor de microdureza para el recubrimiento con post tratamiento de láser. Para el ensayo de corrosión, se utilizó el test de Salt spray, consistente en exponer la muestra a una neblina producida por una solución de 5% NaCl con pH entre el 6.5 y 7.2. por un período máximo de 400 horas. Los resultados mostraron que la superficie del recubrimiento tal cual fue depositada presentaba, grandes grietas y fisuras, comúnmente conocidas como corrosión por pitting. La superficie con tratamiento de recocido por vacío muestra los típicos signos de fractura frágil

con micro grietas y secciones astilladas. En el documento se hace énfasis en los efectos del tratamiento térmico mencionando que no sólo altera las fases presentes del recubrimiento, sino que también afecta los esfuerzos residuales que pueden originar las microgrietas como consecuencia de la diferencia entre los factores de dilatación térmica del recubrimiento y el sustrato. En este documento se explica detalladamente el proceso de corrosión que experimentan esta clase de recubrimientos así: “El primer paso en el proceso de corrosión corresponde a la penetración de los iones del electrolito a través de las irregularidades o defectos del recubrimiento, la prolongación de la penetración depende del número de tales defectos en el recubrimiento. El segundo paso corresponde al proceso de corrosión que ocurre después de la penetración del electrolito. El sustrato comienza a corroerse por picadura, formando principalmente óxidos e hidróxidos los cuales se acumulan en la interfaz entre el recubrimiento y el sustrato. Como consecuencia, los productos de la corrosión desprenden el recubrimiento dejando una protuberancia sobre la picadura. La acumulación de los productos de corrosión constituyen una barrera para la penetración del electrolito y retardan corrosión en el futuro. Esto debe ocurrir en la formación temprana de la picadura. Su duración depende de la capacidad del recubrimiento de soportar el crecimiento de la protuberancia sin promover la extensión del astillamiento del recubrimiento. Para muchos lugares del recubrimiento, bloquear los canales de penetración se hará irreversible y la corrosión cesará, equivalente a la terminación de la picadura. Para otros casos, el bloqueo no ocurrirá de modo que el recubrimiento será removido parcialmente.” Finalmente concluyen que el mecanismo de corrosión es del recubrimiento sin post tratamiento está controlado en parte por las partículas del carburo y en parte por las partículas de la matriz de níquel, mientras que en el post tratamiento de recocido por vacío está controlado principalmente por las partículas del carburo y en el post tratamiento con láser, por la matriz metálica de níquel.

- J.E. Cho, S.Y. Hwang, K.Y. Kim en Corea, [69] realizaron un estudio sobre el comportamiento de la corrosión de recubrimientos cermet de WC con diferentes elementos metálicos como ligadura depositados por la técnica de proyección térmica HVOF: Para ello, emplearon cuatro recubrimientos: WC-Co, WC-Co-Cr, WC-CrC-Ni y WC-Ni que se depositaron sobre un sustrato de acero al carbono

S45C. Los recubrimientos con contenido de Cr también fueron depositados sobre un acero inoxidable 316. Las imágenes obtenidas con un analizador Leica Q550MW, presentan recubrimientos homogéneos, de estructura laminar bien adheridos a la superficie del sustrato. El análisis por XRD del recubrimiento WC-CrC-Ni se presenta a continuación, mostrando las diferentes fases que se originan en la deposición y que en las imágenes magnificadas se presentan como zonas grises y blancas.

**Figura 2-19:** Perfil EDS de las áreas blancas y grises de la capa de recubrimiento WC-CrC-Ni[69]

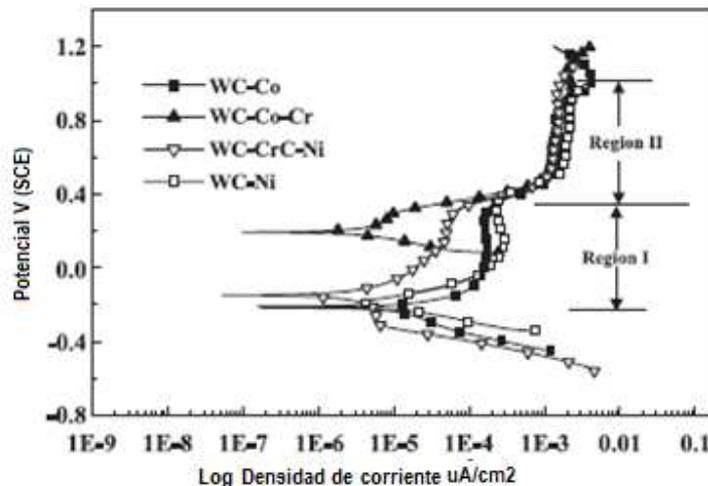


Para determinar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos, se realizaron ensayos electroquímicos con un potenciostato-galvanostato, al sumergir las muestras en una solución de 5% de  $H_2SO_4$  por 30 minutos. Los resultados mostraron que el recubrimiento WC-Co-Cr presentaba el mejor comportamiento debido a la capa pasivante formada por efecto de la presencia del Cr. Los resultados de la polarización potenciodinámica muestran un incremento gradual en el valor de la densidad de corriente de los revestimientos con contenido de Cr, indicando un mejor comportamiento de resistencia a la corrosión. Los autores presentan dos regiones en la curva de polarización potenciodinámica de los recubrimientos, determinando que para la región I el comportamiento a la

corrosión está relacionado con los elementos ligantes, mientras que para la región II, el comportamiento a la corrosión está relacionado con la oxidación del WC.

Adicionalmente, realizaron ensayos de polarización potenciodinámica para evaluar el efecto de las microgrietas en la resistencia a la corrosión sumergiendo las muestras en la solución ácida por 10 horas. Los resultados que obtuvieron mostraron que el recubrimiento WC-Co-Cr no presentó variaciones significativas en su comportamiento mientras que para el recubrimiento WC-CrC-Ni el potencial de corrosión disminuyó y los signos de corrosión fueron más evidentes. La corrosión de este recubrimiento se atribuyó a la aceleración de la corrosión del sustrato asociada a la filtración de la solución hacia la interfaz del sustrato y la capa del recubrimiento. [69].

**Figura 2-20:** Polarización potenciodinámica de las capas de recubrimiento en un solución aireada de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [69]

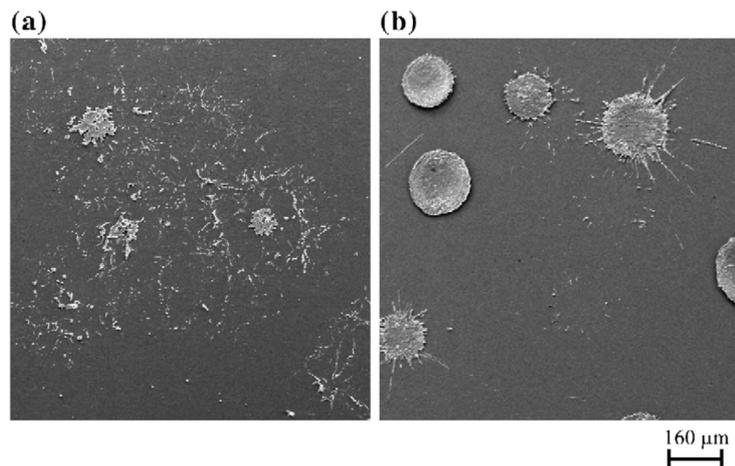


## 2.3 De la proyección térmica a la llama en caliente

- Rajeev Dhiman, André G. McDonald, Sanjeev Chandra, [70] enfocaron el estudio de la técnica de proyección térmica al efecto de la formación de splats, influenciado por el tamaño de partícula, la velocidad de proyección, la temperatura del sustrato, y que tienen alta incidencia en las propiedades físicas del sustrato y del recubrimiento. Para ello, determinaron un parámetro

adimensional de solidificación asociado a las variables mencionadas, y más exactamente al diámetro de la partícula, velocidad de impacto, temperatura del sustrato y una relación denominada resistencia térmica de contacto entre el recubrimiento y el sustrato. En este trabajo se destaca la gran influencia de la temperatura del sustrato, anotando que a temperatura ambiente, existe una baja interacción entre las partículas fundidas y el sustrato, por lo cual se tienen splats fragmentados y hasta cierto punto, desintegrados. Por el contrario, temperaturas del sustrato entre los 200°C y 300° favorecen la formación de splats circulares, que favorecen las propiedades del sustrato y generan capas más homogéneas.

**Figura 2-21:** Splats de partículas de Ni formados sobre un acero inoxidable pulido a espejo a a) 27°C y b) 340°C[70]





## **3. Metodología**

### **3.1 Detalles experimentales de la producción de recubrimientos**

#### **3.1.1 Elementos empleados durante la producción de recubrimientos**

Para la deposición de los recubrimientos por la técnica de proyección térmica por llama, se emplearon los siguientes elementos

- Soplete Superjet Eutalloy
- Cilindro de acetileno con manguera de conexión y medidor de presión
- Cilindro de oxígeno con manguera de conexión y medidor de presión
- Sustratos de fundición y bronce de dimensiones diámetro 20 mm, espesor 5mm
- Material de aporte en polvo Nitec
- Material de aporte en polvo Metaceram 23075
- Pulidora
- Granalla gruesa
- Arena fina
- Pulidora
- Equipo de blasting
- Medidor láser de temperatura
- Encendedor

#### **3.1.2 Preparación de la superficie**

La preparación de la superficie de los sustratos se realizó empleando los métodos de preparación superficial por disco abrasivo (pulidora), arena fina y granalla gruesa.

- Disco abrasivo: Disco abrasivo de 4" de diámetro, de pulidora de mano Black and Decker
- Arena fina: Arena comercial, tamaño de partícula de 200  $\mu\text{m}$  aproximadamente, dirigida sobre la superficie de los sustratos con presión de 100 psi por un lapso de 15 segundos
- Granalla gruesa: Alúmina con tamaño de partícula de 500  $\mu\text{m}$ , dirigida sobre la superficie de los sustratos por un lapso de 15 segundos

### 3.1.3 Deposición de los recubrimientos

Previo a la preparación de las superficies de los sustratos, fue ensamblado el equipo Superjet Eutalloy, utilizando la lanza estándar B3 y realizando las conexiones a las mangueras de alimentación de los gases de oxígeno y acetileno. Se instaló el módulo de alimentación del polvo de aporte y se verificó el paso de gas a través de la lanza.

La secuencia para la preparación de los recubrimientos fue constituida por las siguientes etapas:

- Preparación de la superficie por los diferentes métodos
- Ignición de la llama en la boquilla de la lanza
- Ajuste de la llama a estado carburante (tonalidad azul) con los reguladores de paso de gases
- Precalentamiento del sustrato con medición de temperatura (Bronce 450°C, Fundición 600°C)
- Apertura de la válvula de alimentación del material de aporte
- Verificación del paso de material de aporte por la boquilla de la lanza
- Colocación de la lanza en posición perpendicular al sustrato
- Aspersión del material de aporte por accionamiento del gatillo
- Distribución del material de aporte por medio de pasadas de izquierda a derecha, y de derecha a izquierda hasta obtener capa de espesor detectable a la vista y tonalidad grisácea de los recubrimientos

- Fusión de la capa depositada, por medio de contacto localizado de llama carburante con superficie del recubrimiento (este paso sólo fue empleado en la deposición de los recubrimientos sobre el sustrato de fundición)
- Post tratamiento de la capa depositada con llama carburante, realizando control de temperatura (Bronce 380°C, Fundición 500°C)

Los parámetros empleados durante la proyección, se han consignado en la tabla 3-1.

**Tabla 3-1:** Parámetros de proyección para la deposición de recubrimientos base níquel

PARÁMETRO	Nitec	Metaceram 23075
Presión de oxígeno [bar]	2	2
Presión de acetileno [bar]	0.5	0.5
Distancia de proyección [mm]	70mm	200mm

- **Deposición de recubrimientos sobre el sustrato de bronce**

Luego de preparar la superficie de las muestras del sustrato de bronce por los diferentes métodos de disco abrasivo, arena fina y granalla gruesa, se realizó un precalentamiento de cada probeta con la llama de la lanza hasta alcanzar una temperatura de 450°C, controlando el calentamiento del sustrato, no sólo por medición directa de la temperatura, sino también por visualización del color del bronce, el cual fue llevado al rojo vivo, sin permitir su deformación o fusión parcial. El depósito de los materiales de aporte Nitec y Metaceram se realizó por medio de aspersion sobre la superficie precalentada y las capas depositadas fueron tratadas con post tratamiento por temperatura hasta 380°C.

- **Deposición de recubrimientos sobre el sustrato de fundición**

Luego de preparar la superficie de las muestras del sustrato de fundición por los diferentes métodos de disco abrasivo, arena fina y granalla gruesa, se realizó un precalentamiento de cada probeta hasta alcanzar una temperatura de 600°C, con la llama de la lanza, controlando el calentamiento del sustrato, no sólo por medición directa de la temperatura, sino también por visualización del color al cual fue llevado al rojo vivo, sin permitir su deformación o fusión

### 3.2 Detalles experimentales de la producción de recubrimientos

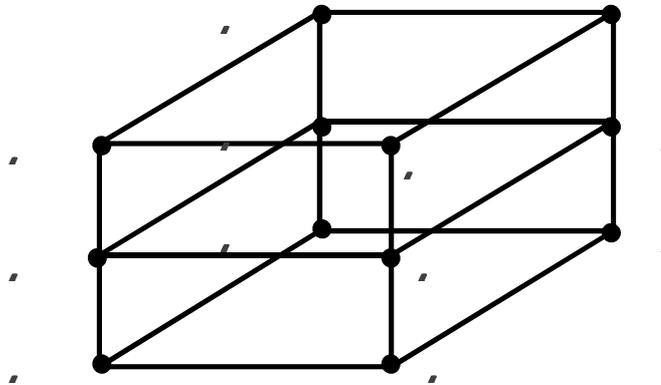
El diseño experimental es un diseño factorial con tres factores, sustrato, recubrimiento y método, donde cada factor tiene a, b y c niveles respectivamente, de manera que se tienen  $a*b*c$  combinaciones o posibles tratamientos y n observaciones para cada tratamiento.

**Tabla 3-2:** Factores y niveles del diseño de experimentos Parámetros de proyección para la deposición de recubrimientos base níquel

FACTOR	NIVEL
Sustratos	Fundición gris, Bronce fosforado
Recubrimiento	Nitec, Metaceram 23075
Método	1,2 y 3

Gráficamente esta nomenclatura es representada de la siguiente manera:

**Figura 3-1:** Representación gráfica del diseño de experimentos



Por medio de la siguiente expresión de la ecuación 32, se determinarán los valores de las propiedades a estudiar

$$Y_{ijkl} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \tau_k + (\alpha\beta)_{ij} + (\alpha\tau)_{ik} + (\beta\tau)_{jk} + (\alpha\beta\tau)_{ijk} + \varepsilon_{ijkl} \quad \text{Ecuación 32}$$

para  $i = 1 \dots a$ ,  $j = 1 \dots b$ ,  $k = 1 \dots c$ ,  $n$  donde:

$\mu$  es el efecto medio global.

$\alpha_i$  es el efecto incremental sobre la media causado por el nivel  $i$  del sustrato.

$\beta_j$  es el efecto incremental sobre la media causado por el nivel j del recubrimiento.

$\tau_k$  es el efecto incremental sobre la media causado por el nivel k del método.

$(\alpha\beta)_{ij}$  el efecto incremental sobre la media causado por la interacción del nivel i del sustrato y el nivel j del recubrimiento.

$(\alpha\tau)_{ik}$  el efecto incremental sobre la media causado por la interacción del nivel i del sustrato y el nivel k del método.

$(\beta\tau)_{jk}$  el efecto incremental sobre la media causado por la interacción del nivel j del recubrimiento y el nivel k del método.

$(\alpha\beta\tau)_{ijk}$  el efecto incremental sobre la media causado por la interacción del nivel j del recubrimiento con el nivel del i del sustrato y el nivel k del método.

$\varepsilon_{ijk}$  el término de error

Donde se supondrá que:

$$\sum_{i=1}^a \alpha_i = \sum_{j=1}^b \beta_j = \sum_{i=1}^a (\beta\alpha)_{ij} = \sum_{j=1}^b (\beta\alpha)_{ij} = 0 \quad \text{Ecuación 33}$$

$$\varepsilon_{ijk} \sim N(0, \sigma^2) \quad \text{Ecuación 34}$$

Las hipótesis que se desean probar son:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \mu_4 \quad \text{Ecuación 35}$$

$$H_1: \mu \neq \mu_i \text{ Para algún } i \quad \text{Ecuación 36}$$

El número de réplicas necesario está influido primordialmente por cuatro factores que se requieren para los cálculos:

- la varianza ( $\sigma^2$ )
- el tamaño de la diferencia (que tiene un significado físico) entre las dos medias ( $\delta$ )
- el nivel de significancia de la prueba ( $\alpha$ ), o la probabilidad del error tipo 1
- la potencia de la prueba  $1 - \beta$ , o la probabilidad de detectar  $\delta$ , donde  $\beta$  es la probabilidad del error tipo 2.

El número de réplicas necesario para cada grupo en tratamiento,  $r$ , para alternativas bilaterales se estima mediante la ecuación 37

$$r \geq 2 \left[ Z_{\frac{\alpha}{2}} + Z_{\beta} \right]^2 \left( \frac{\sigma}{\delta} \right)^2 \quad \text{Ecuación 37}$$

Por lo común, es difícil estimar  $\sigma^2$ , pero si se dispone de resultados de experimentos anteriores similares al que se considera, entonces pueden emplearse las estimaciones de la varianza para lograr valores razonables.

### 3.3 Caracterización de recubrimientos

#### 3.3.1 Espectroscopía de fluorescencia de rayos X

Para el análisis de composición química de los recubrimientos depositados fue empleado un espectrómetro de fluorescencia de rayos X, MagixPro PW - 2440 Philips equipado con un tubo de Rodio, con una potencia máxima de 4 KW. Este equipo tiene una sensibilidad de 200ppm (0.02%) en la detección de elementos pesados metálicos y pese a que en esta técnica no se cuantifican elementos con un número atómico inferior al Flúor (9), el software IQ del equipo, permitió incorporar Nitrógeno para los análisis.

#### 3.3.2 Difracción de rayos X

El análisis micro estructural de las fases presentes fue realizado utilizando el equipo de difracción de rayos X (XRD) X-pertPro Panalytical en el modo Bragg-Brentano. Los picos fueron hallados empleando el software origin y su descripción utilizando las cartas del software del equipo X-pert. Las mediciones de XRD fueron realizadas con línea monocromática  $K\alpha$  del cobre, longitud de onda de 1.540998 Å, intensidad de corriente de 40 mA y una diferencia de potencial de 45 kV. El rango de barrido fue de 20° a 90°, con tamaño de paso de 0.02° en modo continuo.

#### 3.3.3 Microscopía de barrido electrónico SEM

El análisis de morfología de los recubrimientos depositados antes y después de ser sometidos a las pruebas electroquímicas, fue realizado con un microscopio electrónico de barrido SEM FEI QUANTA 200, el cual consta de un cañón de electrones con su óptica, cámara de muestras, circuito de vacío, electrónica de detección y registro de imagen.

Cuenta con un programa con el cual se toman las micrografías “xT microscope control” versión 2.01. No fue posible estimar la composición química por a un daño existente en el sistema de vacío. En este equipo se obtuvieron imágenes desde los 50X hasta los 5000X. Se realizaron micrografías en el modo de electrones secundarios y retro-dispersados, en alto vacío y con voltaje de 30KV.

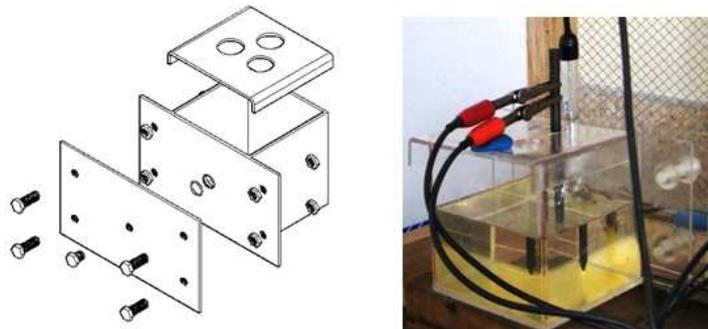
### 3.3.4 Microscopía láser confocal

El análisis de morfología de los recubrimientos depositados luego de las pruebas electroquímicas, fue realizado con un microscopio laser confocal marca Zeiss referencia LSM 700 con un poder de resolución máximo de 250 nm, proporcionando imágenes con un aumento máximo de 100X.

## 3.4 Pruebas electroquímicas

Para el desarrollo de las pruebas electroquímicas, fue empleado un potenciostato marca GAMRY reference 600 y el procedimiento para los ensayos se realizó siguiendo las recomendaciones de la norma ASTM G5. Fue empleada una celda de acrílico en la que se disponía un área efectiva de la muestra a la solución del electrolito, dentro de la cual también se encontraba un electrodo de referencia de calomel saturado y un contraelectrodo de grafito. La figura 3-2, presenta la celda en mención durante su uso en otros proyectos.

**Figura 3-2:** Celda y montaje empleado para las pruebas electroquímicas [93]



Las condiciones experimentales para el desarrollo del experimento fueron las siguientes:

- Solución a temperatura ambiente de NaCl al 3%.
- Potencial inicial (Ei): -0.3 (v).
- Potencial final (Ef): 0.4 (v).
- Velocidad de barrido: 0.5 (mV/s).
- Área de la muestra expuesta a la solución: 0.196 (cm<sup>2</sup>).
- En todos los ensayos se permitió un tiempo de estabilización de la solución de 45 minutos después de la inmersión de la muestra
- Para el ensayo de espectroscopía de impedancia electroquímica, las mediciones se realizaron en los intervalos de tiempo de 1 hora, 24 horas, 48 horas y 168 horas (1 semana) de estar inmersa la muestra en la solución.

## 4. Análisis y discusión de resultados

### 4.1 Sustratos

#### 4.1.1 Análisis de composición química

El análisis de composición química de los sustratos de bronce y fundición fue realizado por medio de emisión óptica, el cual reveló la presencia y cantidad de los elementos que conforman el material de cada uno de los sustratos de este estudio. Las tablas 4-1 y 4-3, muestran el análisis promedio de los valores de cada elemento, confirmando que los sustratos corresponden a una fundición de hierro gris y a una aleación de bronce, comúnmente denominada bronce latón, al ser comparados con composiciones químicas comerciales de estos materiales.

**Tabla 4-1:** Composición química sustrato Fundición

Elemento	Fe	C	Si	Mn	Cr	S	Cu	P	Ni	Sn	Mo	Mg
%	92.70	3.56	2.64	0.37	0.11	0.19	0.16	0.09	0.06	0.05	0.02	< 0.002

**Tabla 4-2:** Composición química de fundición gris comercial [71]

Grade	Carbon	Silicon	Manganese	Sulfur, max	Phosphorus, max	Approximate Carbon Equivalent
G1800	3.40–3.70	2.30–2.80	0.50–0.80	0.15	0.25	4.25–4.5
G2500	3.20–3.50	2.00–2.40	0.60–0.90	0.15	0.20	4.0–4.25
G3000	3.10–3.40	1.90–2.30	0.60–0.90	0.15	0.15	3.9–4.15
G3500	3.00–3.30	1.80–2.20	0.60–0.90	0.15	0.12	3.7–3.9
G4000	3.00–3.30	1.80–2.10	0.70–1.00	0.15	0.10	3.7–3.9 (usually alloyed)

**Tabla 4-3:** Composición química sustrato Bronce

Elemento	Cu	Zn	Pb	Ni	Fe	Si	Al	Sn	Mn
%	92.70	3.56	2.64	0.37	0.11	0.19	0.16	0.09	0.06

**Tabla 4-4:** Composición química sustrato Bronce

	Cu	Al	Sb	Fe	Pb	Ni	P	Si	S	Sn	Zn
Min./Max.	86.0-90.0	.005	.25	.25	1.0-2.0	1.0	.05	.005	.05	5.5-6.5	3.0-5.0
Nominal	88.0				1.5					6.0	4.5

### 4.1.2 Morfología de la superficie

Para determinar las características de las superficies de los sustratos luego de ser sometidas a los diferentes métodos de preparación superficial, se realizaron mediciones con rugosímetro y se analizó la morfología de los sustratos por medio de imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido.

Las mediciones de rugosidad media superficial obtenidas con las preparaciones de granalla, arena y pulidora, se presentan como el valor promedio de 5 lecturas, y se muestran en la tabla 4-5 tanto para el sustrato de bronce como el sustrato de fundición.

**Tabla 4-5:** Rugosidad media superficial de los sustratos de bronce y fundición con las preparaciones por granalla, arena y pulidora

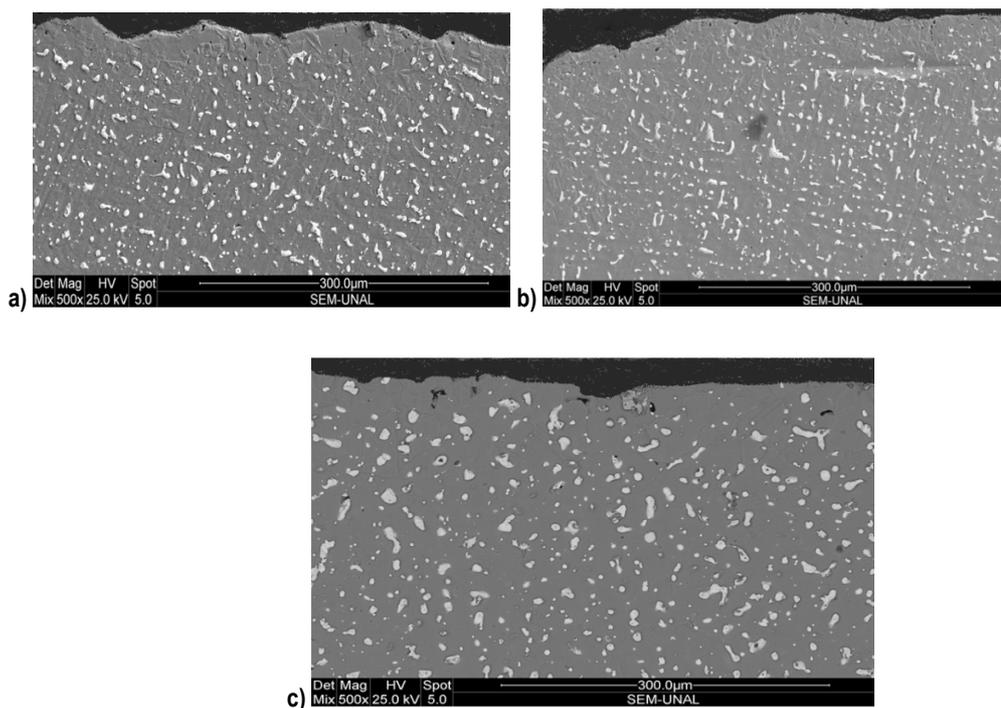
Sustrato	Rugosidad media superficial [ $\mu\text{m}$ ]		
	Granalla	Arena	Pulidora
Bronce	15.78	10.12	6,85
Desviación estándar	0.28	0.25	0.26
Fundición	10.47	7.93	4,37
Desviación estándar	0.22	0.23	0.19

Los valores de la tabla 4-5 indican que la superficie preparada con granalla, posee mayor rugosidad que las superficies preparadas con arena y pulidora para los dos sustratos de este estudio. De acuerdo a la teoría [2], la rugosidad media superficial está definida como la media de los valores de los picos de un perfil de anclaje, lo cual sugiere, que la preparación con granalla, posee un perfil con picos de mayor magnitud, y por ende un mejor perfil de anclaje.

El análisis realizado por medio de microscopía electrónica de barrido, muestra las imágenes de la sección transversal de los sustratos. En ellas se observa la superficie preparada con pulidora, arena y granalla. De acuerdo a las imágenes, la preparación con granalla proporciona una superficie con variaciones en su perfil, lo cual se traduce en mayor capacidad de anclaje para el recubrimiento a ser depositado. El procedimiento de preparación con arena, también produce variaciones en el perfil, pero menores que las producidas por la granalla. Por su parte, la preparación con pulidora no genera variaciones significativas en el perfil de la superficie, y muestra una textura lisa y poco rugosa.

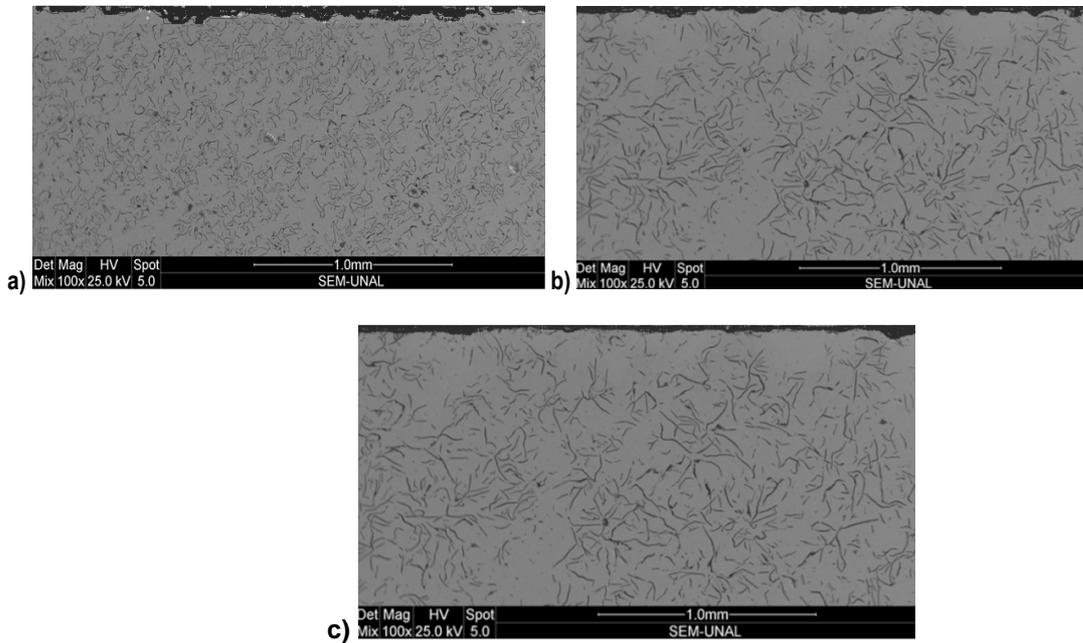
El perfil de rugosidad para el sustrato de bronce con las preparaciones de granalla, arena y pulidora se muestra en la figura 4-1

**Figura 4-1:** Morfología de la superficie del sustrato de bronce con las preparaciones por a) granalla b) arena c) pulidora



El perfil de rugosidad para el sustrato de fundición con las preparaciones de granalla, arena y pulidora se muestra en la figura 4-2.

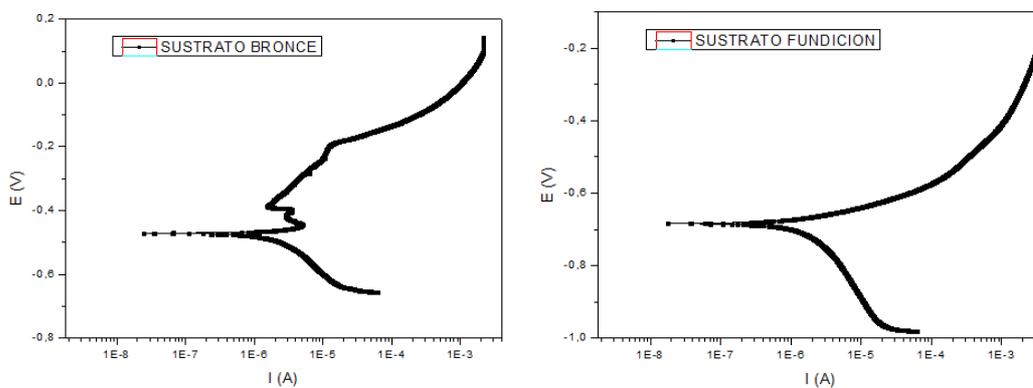
**Figura 4-2:** Morfología de la superficie del sustrato de fundición con las preparaciones por a) granalla b) arena c) pulidora



### 4.1.3 Análisis de corrosión electroquímica

Los sustratos de fundición y bronce latón, fueron sometidos a pruebas electroquímicas Tafel y Espectroscopía de impedancia, bajo las mismas condiciones experimentales a que fueron sometidos los recubrimientos. Los resultados de la prueba Tafel para los sustratos se presentan en la figura 4-3.

**Figura 4-3:** Polarización potenciodinámica de los sustratos Bronce y fundición

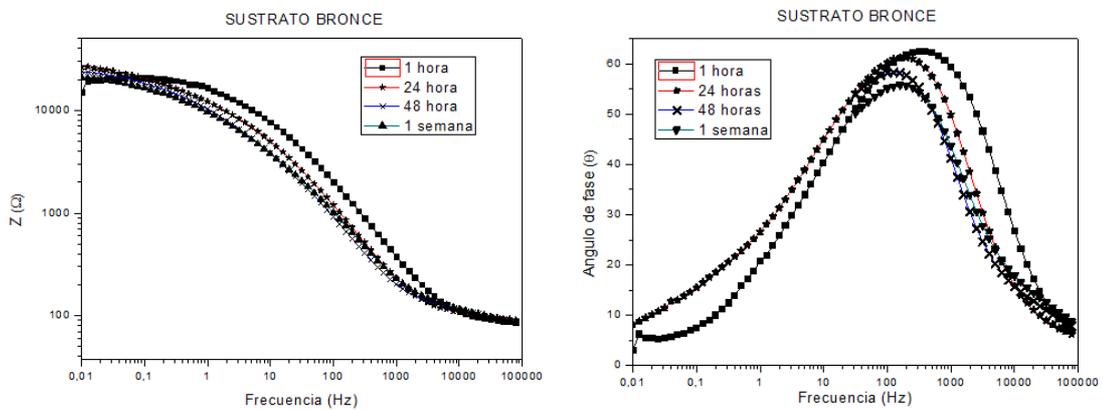


**Tabla 4-6:** Rugosidad media superficial de los sustratos de bronce y fundición con las preparaciones por granalla, arena y pulidora

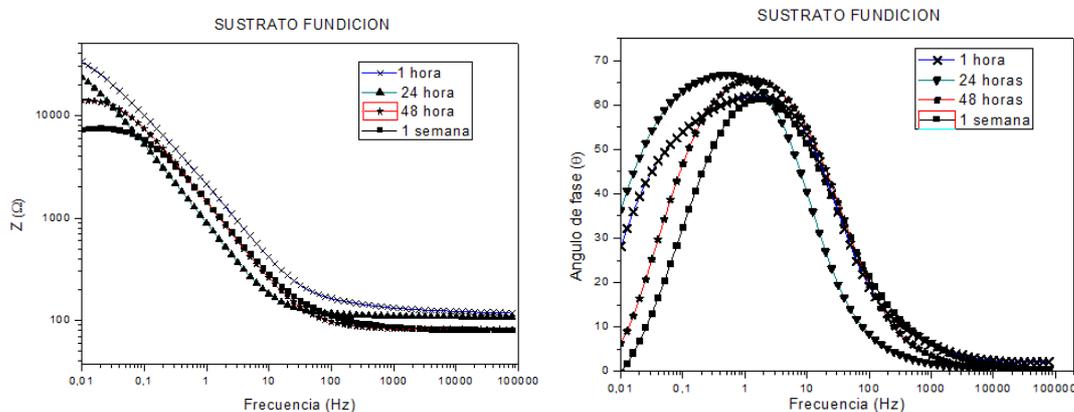
Sustrato	E corr (V)	I corr (A)
Bronce	-5.38E-01	9.75E-06
Fundición	-7.84E-01	8.51E-07

Los resultados muestran que la resistencia del bronce a la corrosión, es mayor que la presentada por el sustrato de fundición. Esto se debe a que el bronce es una aleación de base cobre, el cual es uno de los elementos que mejor comportamiento presenta ante el fenómeno de transferencia de cargas al encontrarse expuesto a un medio electrolítico. Por su parte, la fundición muestra que la aplicación de corriente en el tiempo altera su comportamiento, aumentando la transferencia de carga hacia el interior de su estructura. Como se verá más adelante, los valores obtenidos en estas pruebas electroquímicas son considerablemente más bajos que los valores obtenidos durante las pruebas de los recubrimientos, induciendo a determinar el buen carácter de resistencia a la corrosión de las capas depositadas.

**Figura 4-4:** Diagrama de Impedancia vs. Frecuencia y Diagrama de ángulo de fase vs. Frecuencia para el sustrato Bronce



**Figura 4-5:** Diagrama de Impedancia vs. Frecuencia y Diagrama de ángulo de fase vs. Frecuencia para el sustrato Fundición



Las figuras 4-4 y 4-5 presentan los resultados de espectroscopía de impedancia electroquímica. En ellas se observa que su comportamiento del cobre, en función del tiempo, tiene una tendencia a aumentar ligeramente su módulo de impedancia, en tanto que el comportamiento de la fundición presenta un decremento la magnitud de su módulo de impedancia. Esto sugiere, que el cobre desarrolla una capa protectora que mejora la resistencia a la corrosión, en tanto que la fundición, en el período de tiempo de experimentación de 1 semana, no disminuye su resistencia a la corrosión. El ángulo de fase, para los dos casos, presenta un solo tiempo de relajación.

## 4.2 Recubrimiento Metaceram 23075

### 4.2.1 Análisis de composición química por fluorescencia

Los resultados obtenidos por medio del análisis de espectroscopía de emisión óptica por fluorescencia, permitieron identificar plenamente la composición química del recubrimiento Metaceram 23075. La tabla 4-7 presenta el resultado del análisis del recubrimiento Metaceram 23075 depositado sobre el sustrato de bronce. Se observa, que los valores de mayor magnitud corresponden a los elementos Cu y Pb, principales componentes de la aleación bronce del sustrato. Esto indica que en durante la prueba, el rayo X incidente alcanzó el sustrato, probablemente por la porosidad del recubrimiento,

detectable a simple vista, lo que habría facilitado la penetración del rayo hasta contactar puntos del sustrato. En orden de magnitud, luego del Cu y el Pb, aparecen el W y el Ni, elementos propios del polvo Metaceram 23075, descrito comercialmente en el capítulo de marco teórico.

**Tabla 4-7:** Análisis químico del recubrimiento Metaceram 23075 depositado sobre sustrato de bronce

Elemento	Cu	Pb	W	Ni	Sn	Cr	Co	Zn	Al	Fe	Si	Rb	Nb	P
%	34.320	20.723	17.992	13.960	3.380	2.589	2.366	2.004	1.397	0.698	0.384	0.043	0.025	0.019

La tabla 4-8 presenta el resultado del análisis del recubrimiento, ahora depositado sobre el sustrato de fundición. A diferencia del resultado previamente descrito, se puede determinar que los valores de mayor magnitud en esta ocasión, corresponden al Ni y W, principales componentes del polvo de aporte Metaceram 23075. Adicionalmente, aparecen elementos como el Cr y el Co, también participantes de la aleación del recubrimiento.

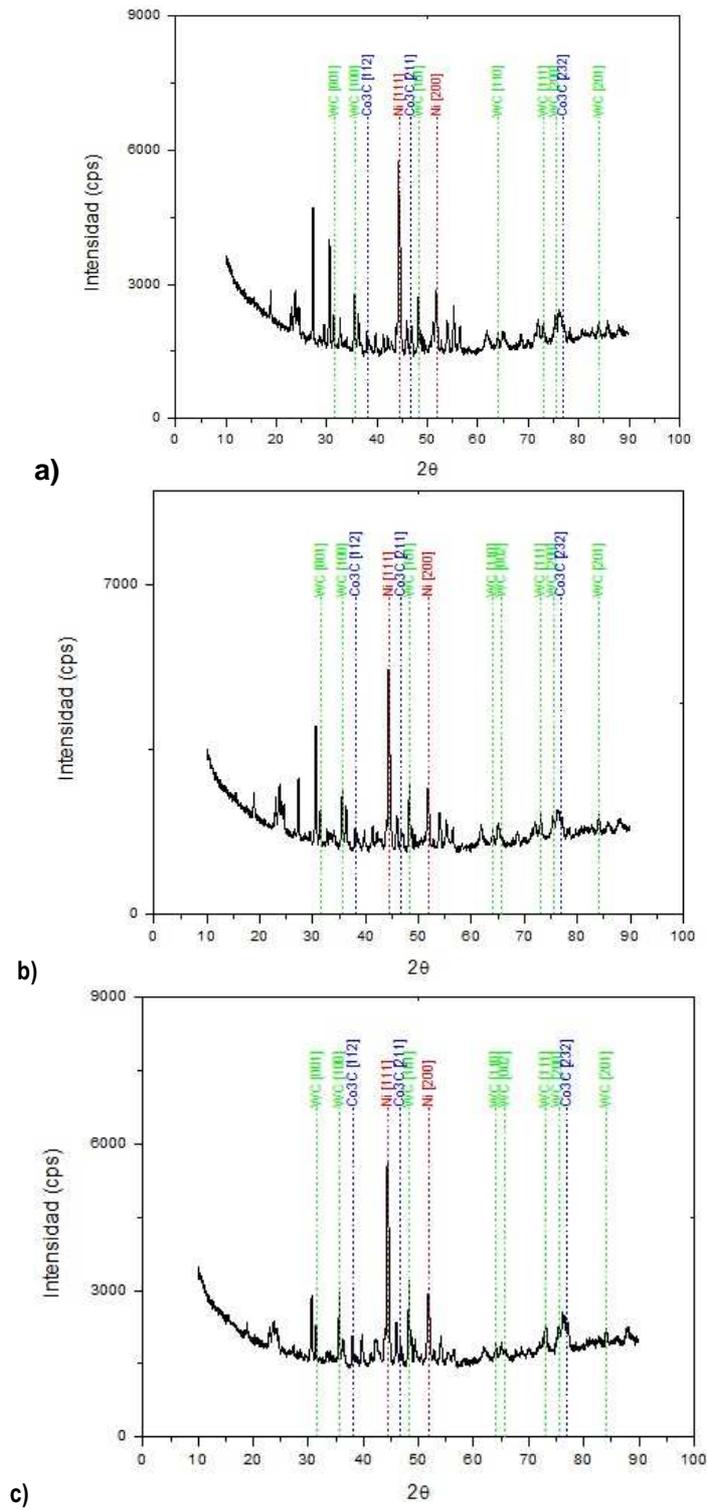
**Tabla 4-8:** Análisis químico del recubrimiento Metaceram 23075 depositado sobre sustrato de fundición

Elemento	Ni	W	Cr	Fe	Co	Si	Al	F	Na	S	Ti
%	38.416	36.891	12.262	4.715	4.321	1.896	0.920	0.428	0.085	0.037	0.029

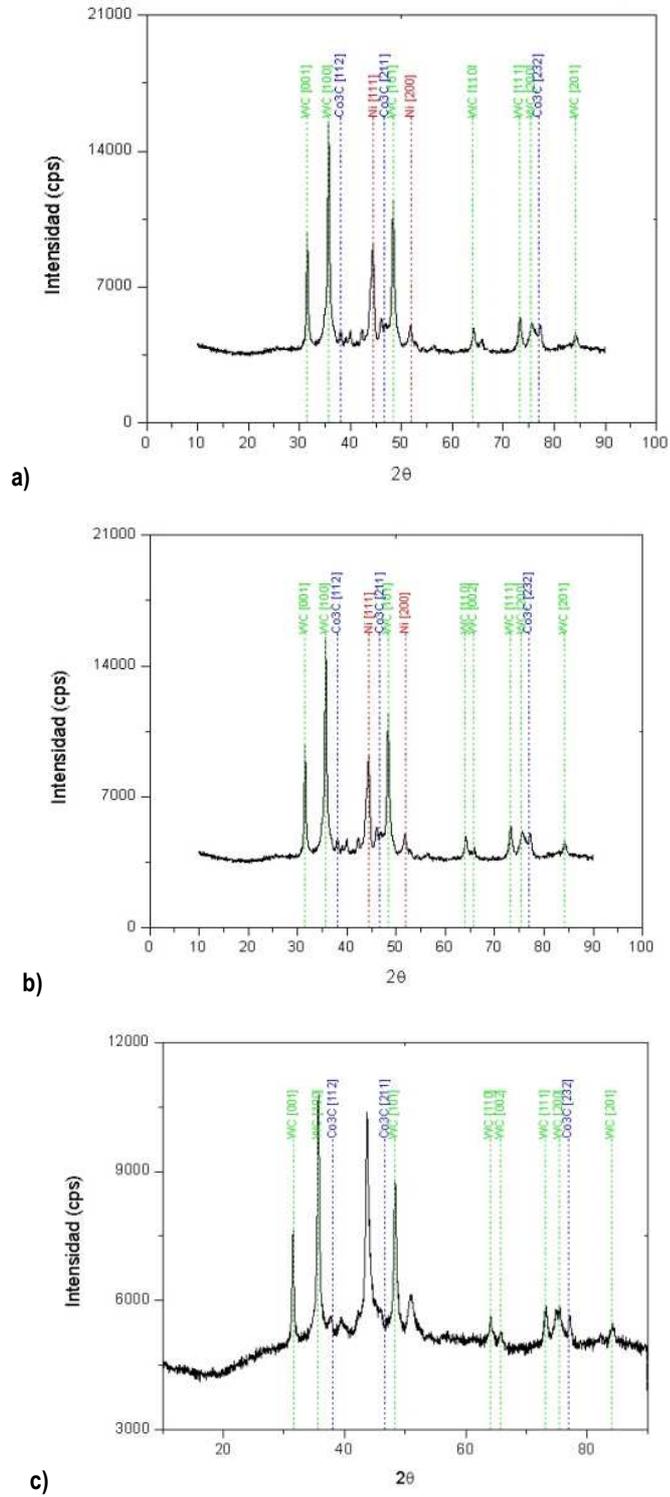
## 4.2.2 Análisis microestructural

El análisis de difracción de rayos X, del recubrimiento Metaceram 23075 depositado sobre los sustratos de bronce y fundición, se muestra en las figura 4-6 y 4-7. Dado que esta prueba toma información de la capa de la superficie y no alcanza a tomar información del sustrato, no se encontraron mayores variaciones entre los resultados obtenidos para el bronce y para la fundición. Por el contrario, se destaca el hecho de que para las dos aplicaciones, los resultados fueron coincidentes y revelaron la presencia de fases de los elementos constituyentes de la aleación del recubrimiento.

**Figura 4-6:** Espectro XRD del recubrimiento Metaceram 23075 depositado sobre sustrato de bronce con preparaciones de a) Pulidora b) Arena c) Granalla



**Figura 4-7:** Espectro XRD del recubrimiento Metaceram 23075 depositado sobre sustrato de bronce con preparaciones de a) Pulidora b) Arena c) Granalla



Particularmente, fueron encontradas fases del elemento Ni y de los compuestos WC Co<sub>3</sub>C, los cuales coinciden con la descripción técnica comercial del recubrimiento. El elemento Ni se ubica en las posiciones 44.497° y 53.851°, con estructura atómica BCC y parámetro de red a 3.5238 Å, en las direcciones [1 1 1] y [2 0 0], de acuerdo a la carta 01-087-0712 [73]. Para el compuesto WC, los picos característicos se ubican en las siguientes posiciones con sus respectivas direcciones: 31.512° y [0 0 1], 35.642° y [1 0 0], 48.297° y [1 0 1], 64.024° y [1 1 0], 65.758° y [0 0 2], 73.106° y [1 1 1], 75.480° y [2 2 0], 84.070° y [2 0 1], de acuerdo a la carta 00-051-0939. [74] Su estructura atómica es hexagonal, y los parámetros de su red están definidos como a=b=2.9063 Å y c=2.8375 Å: Por su parte, el compuesto de Co<sub>3</sub>C, se identifica por la posición 52.113 y dirección [2 0 0] La presencia de estos elementos, coincide con los resultados obtenidos otros estudios, como el presentado por Y. Wang y Z. Xu,[76] quienes realizaron un estudio de recubrimientos de composición similar a la del Metaceram 23075, pero depositados por la técnica de deposición electroforética sobre sustratos de acero inoxidable. Igualmente, el estudio de M. Stroumbouli y compañía [77] presenta resultados comparables en el análisis micro estructural.

### 4.2.3 Morfología del recubrimiento producido

#### ▪ Rugosidad del recubrimiento

Los valores de medición de rugosidad sobre el recubrimiento, se presentan en la tabla 4-9. Dichos valores fueron obtenidos por medio de lecturas con un rugosímetro Mitutoyo.

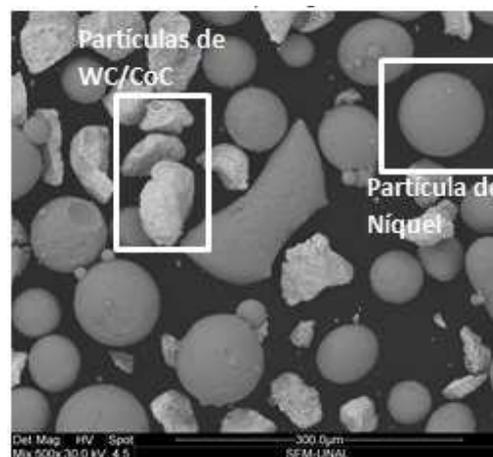
**Tabla 4-9:** Rugosidad media superficial del Metaceram 23075 depositado sobre bronce y fundición con preparaciones superficiales de granalla, arena y pulidora

Metaceram 23075			
Sustrato	Rugosidad media superficial [um]		
	Granalla	Arena	Pulidora
Bronce	17.04	17.67	19.38
Fundición	1.72	2.33	1.71

- **Morfología del material de aporte y recubrimiento producido**

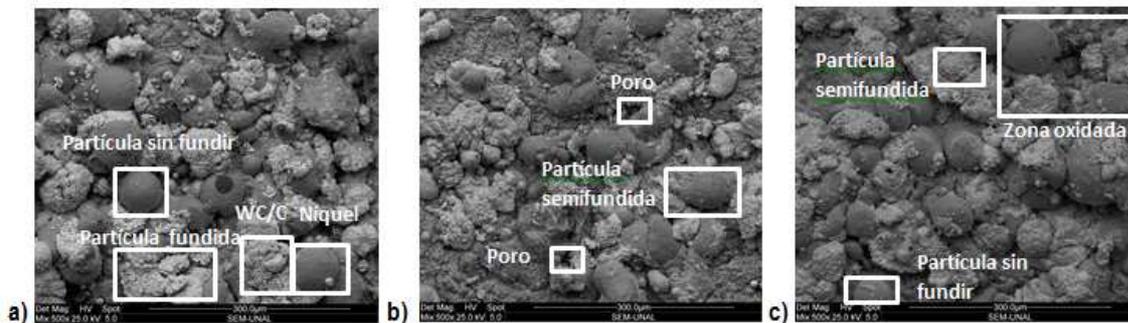
Por medio de la microscopía electrónica, ha sido posible determinar la morfología del material de aporte y del recubrimiento producido por éste. La figura 4-8 presenta el polvo Metaceram 23075, donde es posible apreciar su calidad de compuesto, identificando las partículas de tonalidad gris oscura como Ni, y las de tonalidad gris clara como WC/Co, haciendo referencia al estudio de las propiedades de recubrimientos de WC/Co con capa liga de Ni, realizado por Tong Yul Cho y compañía. [79]

**Figura 4-8:** Morfología del polvo de aporte Metaceram 23075 a 300X



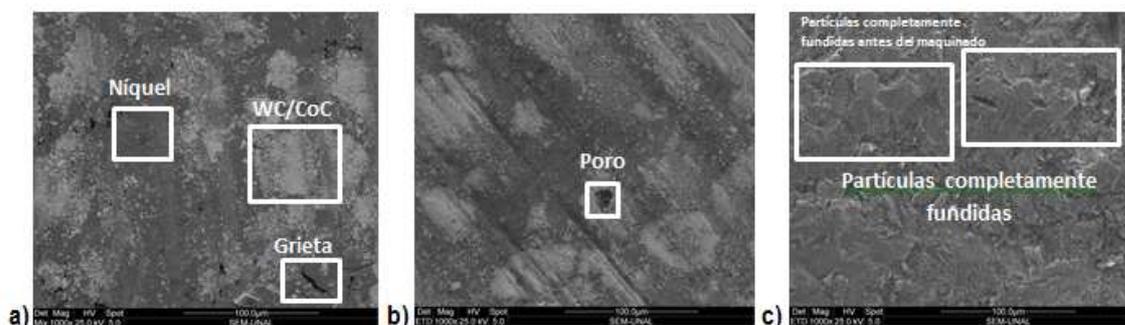
Una vez depositado el polvo de aporte sobre el sustrato de bronce, y considerando que para este par no se realizó la etapa de fusión del recubrimiento como lo sugiere la técnica de proyección térmica en dos pasos, se obtuvieron capas de recubrimiento como las mostradas en la figura 4-9. El análisis de microscopía electrónica permite identificar los elementos característicos de un recubrimiento obtenido por proyección térmica de una etapa, notándose claramente las partículas superpuestas en estado fundido, semifundido y sin fundir, así como poros y otros defectos como grietas y óxidos. Nuevamente, se revelan los dos componentes del polvo de aporte: Ni y WC/Co, cuya forma conserva su estado original. Este resultado se atribuye a la falta de fusión del material de aporte, justificada por la diferencia en los puntos de fusión del sustrato de bronce y el recubrimiento de carácter cerámico. La apariencia de la capa con los tres métodos de preparación de superficie granalla, arena y pulidora, no presenta variaciones significativas en la morfología del recubrimiento.

**Figura 4-9:** Micrografías SEM a 500X: Sustrato bronce, Recubrimiento Metaceram 23075 a) Preparación con granalla b) Preparación con arena c) Preparación con pulidora



La figura 4-10 presenta el análisis morfológico de la capa de recubrimiento Metaceram 23075 depositada sobre el sustrato de fundición. Dado que para esta aplicación fue posible realizar los dos pasos de la técnica de aplicación en caliente, la deposición y posterior fusión del recubrimiento, los resultados obtenidos muestran una capa completamente homogénea. En las figuras 4-10 a y 4-10 b, la superficie de las muestras fue mecanizada por rectificado para facilitar el análisis de la muestra en otros ensayos de este proyecto. Pese a estar maquinada, es posible identificar de nuevo la matriz de Ní y el agregado de WC/Co. Adicionalmente, con el maquinado, se revelaron defectos de la capa como poros y grietas. Por su parte la figura 4-10 c, muestra el recubrimiento en el estado “as sprayed” [62], definición que previamente fue presentada en los resultados de González y compañía en el estudio del comportamiento a la corrosión de un recubrimiento base Ní.

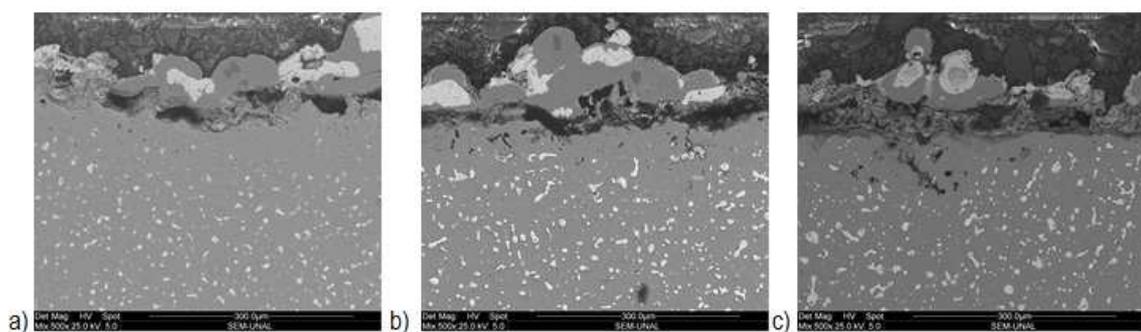
**Figura 4-10:** Micrografías SEM a 500X: Sustrato Fundición, Recubrimiento Metaceram 23075 a) Preparación con granalla b) Preparación con arena c) Preparación con pulidora



Las figuras 4-11 y 4-12 presentan las secciones transversales del recubrimiento Metaceram 23075 depositado sobre los sustratos de bronce y fundición respectivamente. A diferencia de las imágenes previas, aquí es posible apreciar el efecto de la preparación de la superficie del sustrato.

La figura 4-11 a, muestra la capa de recubrimiento Metaceram 23075 depositada en el sustrato de bronce con la preparación de superficie por medio de granalla. Se evidencia que el perfil con variaciones de picos y valles, favorece la adherencia de la capa y pese a no estar completamente en contacto, si presenta puntos de anclaje en las ya mencionadas variaciones del perfil. La figura 4-11 b) presenta el mismo conjunto Metaceram 23075-bronce, pero con preparación de superficie con arena. En esta imagen se nota que existe un perfil de anclaje, de menor variación que el de la figura 4-11 a), lo cual permite identificar que la capa en varios puntos de la sección analizada, no se encuentra completamente en contacto con el sustrato. Finalmente, en la figura 4-11 c) se analiza la capa de Metaceram 23075 sobre bronce, esta vez con preparación de superficie por pulidora. A diferencia de las figuras 4-11 a) y 4-11 b) en las cuales eran fácilmente perceptibles las variaciones del perfil, en esta última se aprecia una superficie con tendencia plana, la cual ha generado pobre adherencia, que se traduce en el desprendimiento del recubrimiento. Todas las imágenes fueron tomadas a 500X.

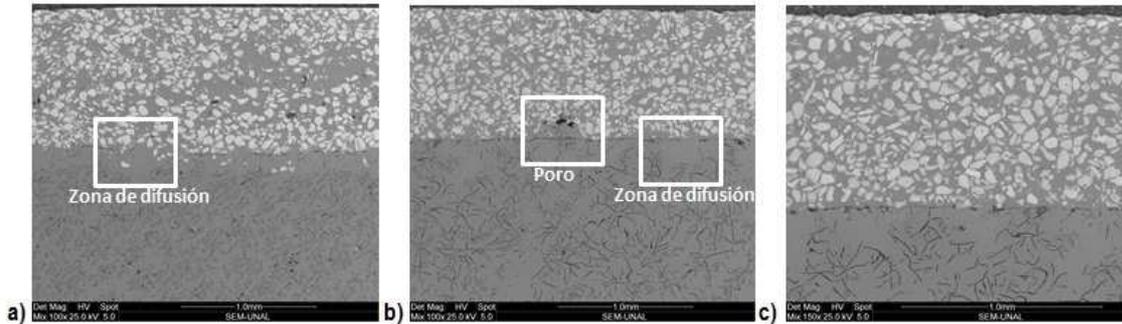
**Figura 4-11:** Micrografías SEM a 500X: Sustrato Bronce, Recubrimiento Metaceram 23075 a) Preparación con granalla b) Preparación con arena c) Preparación con pulidora



En la figura 4-12, se observa el recubrimiento Metaceram 23075 depositado sobre el sustrato de fundición con las diferentes preparaciones de superficie. En ella es posible

apreciar el carácter laminar y porosidades propias del recubrimiento producido por la técnica de proyección térmica.

**Figura 4-12:** Micrografías SEM a 500X: Sustrato Fundición, Recubrimiento Metaceram 23075 a) Preparación con granalla b) Preparación con arena c) Preparación con pulidora



Los resultados de este análisis, en función de la adherencia, difieren claramente con los anteriores mostrados para la combinación Metaceram 23075– Bronce. La fusión de dos etapas de la proyección térmica, propició la fusión del recubrimiento en el sustrato, además de estar favorecida también por la preparación de la superficie. Como se observa en la figura 4-12 a) donde la superficie fue preparada con granalla, la capa está completamente ligada al sustrato a lo largo de la sección analizada mostrando incluso la zona de difusión por efecto de la etapa de fusión. La figura 4-12 b) en la que la preparación superficial fue realizada con arena, muestra una capa similar a la de la figura 4-12 a), y aunque gráficamente se observa que existe una línea divisora entre el recubrimiento y el sustrato, se aprecian también zonas de difusión y de punto de anclaje. La figura 4-12 c) muestra el recubrimiento adherido al sustrato que fue preparado con pulidora. En esta imagen es posible identificar completamente dónde termina el sustrato y dónde comienza el recubrimiento y se observa de forma clara que la línea de interfaz no presenta mayores variaciones en el perfil. Sin embargo, la capa permanece homogénea en toda la sección. y se observa se encuentra bien adherido a la superficie y que debido a la etapa de fusión de la capa luego de ser depositada, se presenta una zona de difusión del recubrimiento en el sustrato. Las figuras 4-12 a) y c) muestran que la difusión es alta y la interfaz se confunde entre la superficie de la fundición y el recubrimiento. La figura 4-12 b) muestra una capa perfectamente homogénea y bien adherida.

Este análisis de sección transversal, se encuentra acorde con resultados de otros estudios realizados para recubrimientos de similar composición. Por ejemplo, J. E Cho, S Hawng y K Kim, [69] publicaron en su artículo “Corrosion behavior of thermal sprayed WC cermet coatings having various metallic binders in strong acidic environment” el análisis morfológico de sus recubrimientos, cuyos análisis se asemejan a los encontrados en este documento. Igualmente, el artículo de M. Magnani [80] y otros autores, denominado “Influence of HVOF parameters on the corrosion and wear resistance of WC-Co coatings sprayed on AA7050 T7” presenta un apartado para el análisis morfológico que coincide con los resultados de Cho y los del presente trabajo.

#### 4.2.4 Análisis de corrosión electroquímica

- **Polarización potenciodinámica**

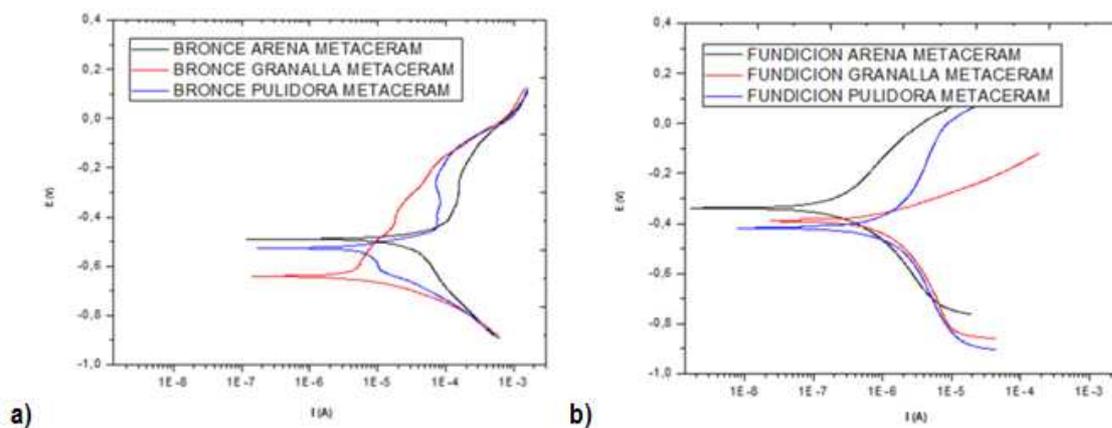
Se presenta a continuación el comportamiento electroquímico del recubrimiento Metaceram 23075 al ser sometido a las pruebas de polarización potenciodinámica.

La figura 4-13 a), presentan el comportamiento de la capa depositada sobre el sustrato de bronce con las tres preparaciones de superficie. De esta imagen es posible determinar que el posicionamiento de las curvas de polarización, se encuentra desplazado hacia un valor de menor densidad de corriente con respecto a la curva obtenida para el sustrato. Comparativamente entre ellas, se muestra que la curva correspondiente a la preparación de superficie con granalla, es la que se localiza en el valor más bajo de densidad de corriente de la gráfica, lo cual indica que es la que mejor se comporta al fenómeno de corrosión. Esto puede explicarse, recurriendo al análisis morfológico de la sección previa, en la que se observó que la capa mejor adherida al bronce, fue aquella depositada luego de la preparación con granalla. Una mayor adherencia se traduce en mayor resistencia a la corrosión, por generar un interfaz de difícil penetración hacia el sustrato. Teniendo esto en cuenta, se anota también como resultado, que para este sustrato de bronce, las preparaciones con arena y pulidora, muestran comportamiento pasivante en la porción

anódica de la curva, lo que puede sugerir que el electrolito haya alcanzado el sustrato a través de las porosidades del recubrimiento y a los espacios generados por la baja adherencia de la capa, produciendo la pasivación del material por la formación de una capa protectora, propia de los bronce. [72]

Por su parte la figura 4-13 b), presenta el comportamiento de la capa depositada sobre el sustrato de fundición. Realizando el mismo análisis comparativo con el comportamiento presentado por el sustrato de bronce en la ya mencionada figura 4-13 a), nuevamente se confirma que el recubrimiento muestra una adecuada resistencia a la corrosión, al disminuir el valor de la densidad de corriente. De igual forma, la comparación entre preparaciones, demuestra esta vez que la preparación por arena fue la que mejor se comportó durante el fenómeno, al localizar su curva en la parte de los valores de menor magnitud de la densidad de corriente. Este resultado, puede ser asociado a la difusión del recubrimiento en el sustrato, como se mostró que ocurría en el análisis morfológico de las secciones transversales preparadas por granalla y por arena. Adicionalmente, puede atribuirse a una mayor densidad de la capa de recubrimiento depositada sobre la superficie con preparada con arena.

**Figura 4-13:** Polarización Tafel de Metaceram 23075 depositado sobre a) bronce y b) fundición con preparaciones de sustrato de pulidora, arena y granalla



Estos resultados permiten inferir que, tal como lo han descrito otros estudios con publicaciones en la literatura científica, los recubrimientos tienen un carácter protector de la superficie y proporcionan mejoras a la resistencia de ciertos fenómenos como la corrosión y el desgaste. Así lo han concluido V.A de Souza y A Neville en sus

publicaciones de resistencia a la corrosión [65] y [65][67]. Neville, junto con Shrestha y T. Hodgkies, también han estudiado el fenómeno, publicando sus resultados en un artículo referente al comportamiento de un recubrimiento autofundente sometido erosión – corrosión. [78]

En general, para esta prueba electroquímica, la resistencia a la corrosión del recubrimiento Metaceram 23075 presentó un buen comportamiento. Así lo revelan los valores de  $I_{corr}$  y  $E_{corr}$  presentados en las tablas 4-10 y 4-11 los cuales también se han comparado con los valores obtenidos para los sustratos. Tal como se mencionó en el análisis de la gráfica, el menor valor de densidad de corriente corresponde a la preparación por granalla, para el sustrato de bronce, y preparación por arena para el sustrato de fundición.

**Tabla 4-10:** Valores de  $I_{corr}$  y  $E_{corr}$  para el recubrimiento Metaceram 23075 depositado sobre el sustrato de bronce y del sustrato de bronce con preparaciones de granalla, arena y pulidora

Superficie analizada	E corr (V)	I corr (A)
Bronce + Granalla+ Metaceram 23075	-6.41E-01	6.42E-06
Bronce + Arena+ Metaceram 23075	-4.90E-01	1.67E-04
Bronce + Pulidora+ Metaceram 23075	-5.26E-01	1.25E-05

**Tabla 4-11:** Valores de  $I_{corr}$  y  $E_{corr}$  para el recubrimiento Metaceram 23075 depositado sobre el sustrato de fundición y del sustrato de fundición con preparaciones de sustrato de granalla, arena y pulidora

Superficie analizada	E corr (V)	I corr (A)
Fundición + Granalla+ Metaceram 23075	-3.90E-01	9.75E-07
Fundición + Arena+ Metaceram 23075	-3.39E-01	3.99E-07
Fundición+ Pulidora+ Metaceram 23075	-4.19E-01	4.04E-05

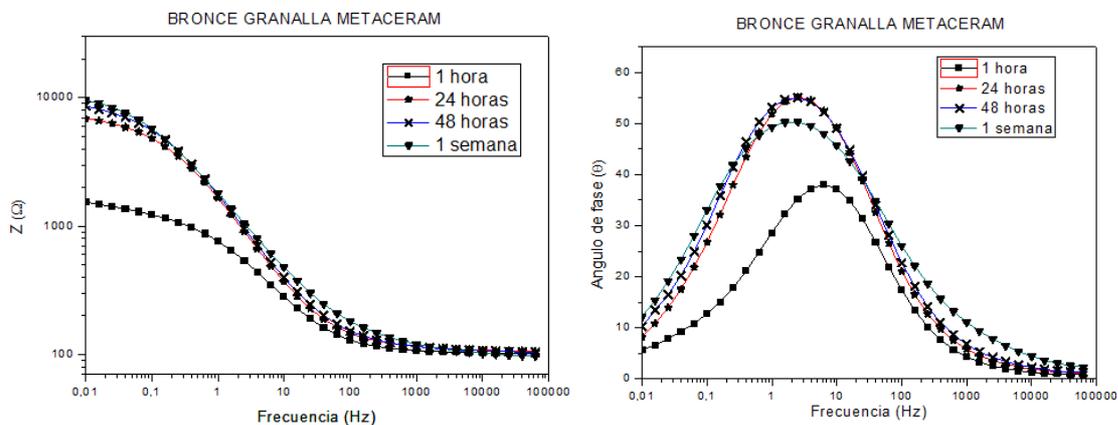
#### ▪ Espectroscopía de impedancia electroquímica

Para el análisis de espectroscopía de impedancia electroquímica, se presentan los resultados obtenidos en la prueba, con tiempos de exposición de 1h, 24h, 48h y 168h del recubrimiento Metaceram 23075 depositado sobre los sustratos de bronce y fundición con las diferentes preparaciones de sustrato, en la solución de 3% NaCl.

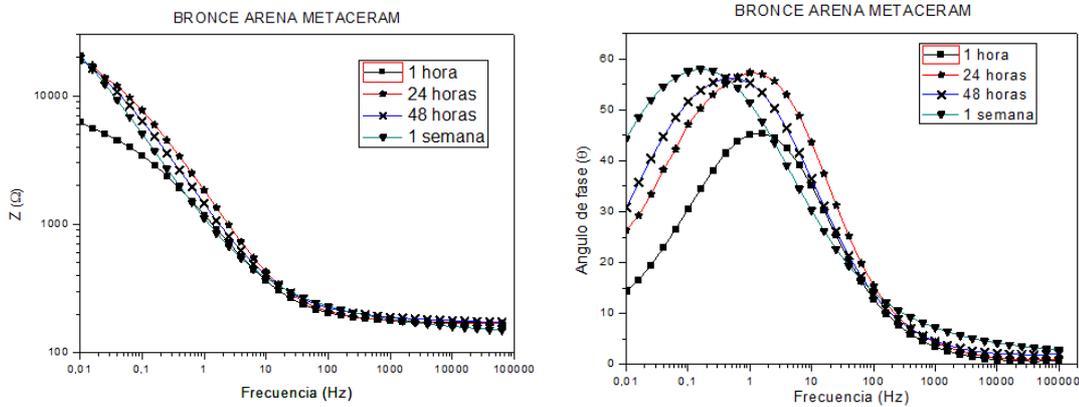
El análisis se realiza por medio del diagrama de Bode, que indica que es posible conocer el valor de impedancia a bajas y altas frecuencias. Para las figuras 4-14 a 4-16, que presentan el análisis del Metaceram 23075 depositado en bronce con preparaciones de sustrato, en función del tiempo de inmersión, se tiene que a bajas frecuencias, el valor de impedancia se incrementa con el paso del tiempo. Este patrón se repite para las tres preparaciones de sustrato.

Por su parte, el diagrama de ángulo de fase, revela la formación de elementos capacitores con presencia de picos a diferentes valores de frecuencia. En las figuras 4-14 a 4-16, se muestra que dada la existencia de un solo pico la interfaz entre el recubrimiento y el sustrato puede ser contempladas como un capacitor, y que la magnitud del ángulo, por aproximarse más a  $90^\circ$  que a  $0^\circ$ , está comportándose como un elemento que almacena, más no, que transfiere carga. Este hecho se traduce en la generación de una capa protectora que retrasa la transferencia de carga del electrolito hacia la superficie de la pieza de trabajo.

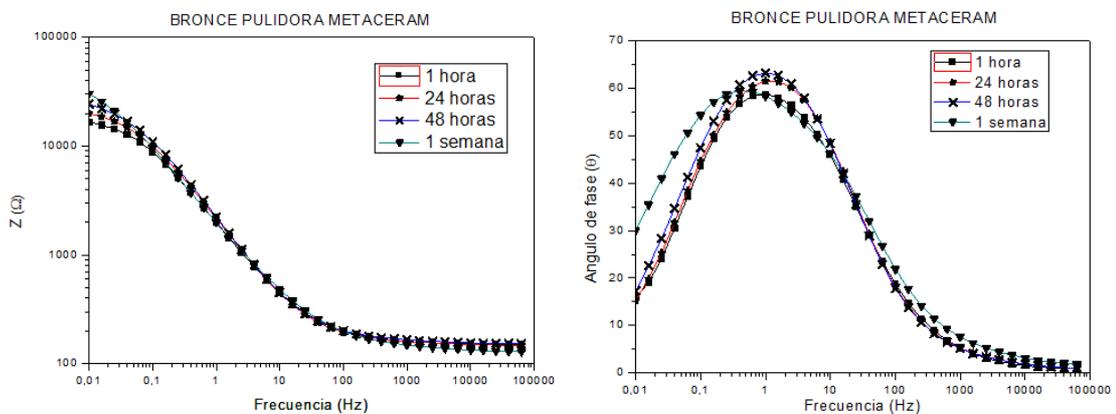
**Figura 4-14:** Diagrama de Impedancia vs. Frecuencia y Diagrama de ángulo de fase vs. Frecuencia para el recubrimiento Metaceram 23075 depositado sobre bronce con preparación de granalla



**Figura 4-15:** Diagrama de Impedancia vs. Frecuencia y Diagrama de ángulo de fase vs. Frecuencia para el recubrimiento Metaceram 23075 depositado sobre bronce con preparación de arena



**Figura 4-16:** Diagrama de Impedancia vs. Frecuencia y Diagrama de ángulo de fase vs. Frecuencia para el recubrimiento Metaceram 23075 depositado sobre bronce con preparación de pulidora



En las imágenes se observa que el valor de la impedancia aumenta conforme se hacen las lecturas en los tiempos mencionados previamente. La medición realizada a 1 hora de exposición, determina la resistencia de la capa de Metaceram 23075 a ser corroída por la solución, cuyo valor es superior a la resistencia del sustrato en el mismo período de tiempo. Conforme al paso de las horas, el valor de la impedancia se incrementa, lo que determina que el recubrimiento está proporcionando una adecuada protección a la superficie del bronce, aumentando la resistencia al paso de la corriente electroquímica

que genera el proceso corrosivo. La medición de la impedancia luego de 168 horas de exposición a la solución, aumenta con respecto a la medición tomada a 1h para los tres métodos de preparación de la superficie. Los valores de impedancia se encuentran en un rango entre los 10000 y los 30000 ohms para las tres preparaciones de sustrato, manteniendo una tendencia de comportamiento.

Realizando un análisis comparativo con respecto a las preparaciones de superficie, se destaca que el mejor comportamiento fue mostrado por la preparación del sustrato con granalla, al presentar mayores valores de impedancia en cada uno de los tiempos de medición durante la prueba. El valor obtenido a 1 hora, se encuentra próximo a los 20000 ohmios y se incrementa de acuerdo al paso del tiempo hasta el final de la prueba a las 168 horas, con un valor cercano a los 40000 ohmios. En contraste, la preparación con pulidora, mostró los menores valores de resistencia a la corrosión, considerablemente más bajos a los obtenidos con la preparación por granalla. Para la preparación con pulidora, la medición a 1 hora presenta un valor de impedancia cercano a los 2000 ohmios, y el máximo logrado corresponde aproximadamente a 10000 ohmios luego de 168 horas de exposición. Al remitirse a la teoría de la proyección térmica donde se plantea que a mayor rugosidad de la superficie de sustrato hay un mayor anclaje de la capa de revestimiento y por tanto mejores propiedades de resistencia a fenómenos como el desgaste y la corrosión [2], se demuestra con estos resultados que los mejores resultados corresponden a la preparación con granalla. Sin embargo, en este caso práctico se han presentado resultados que indican que el recubrimiento aplicado sobre la superficie menos rugosa preparada con pulidora, también se comporta adecuadamente ante el fenómeno de corrosión, y que este hecho puede estar influenciado por otros factores como el precalentamiento de la superficie, el espesor de la capa, menor presencia de óxidos y el post tratamiento. Cabe anotar, que la morfología de este recubrimiento, como se mencionó anteriormente, corresponde a una capa rugosa y con presencia de porosidades, que también pueden haber producido efectos en la realización de esta prueba.

Los resultados obtenidos para la preparación con arena presentaron valores de impedancia intermedios entre los mostrados por las preparaciones de granalla y pulidora. El ensayo realizado sobre este recubrimiento presenta el mayor incremento de impedancia en el tiempo, con valores de 6000 ohmios a 1 hora, hasta 20000 ohmios a las 168 horas.

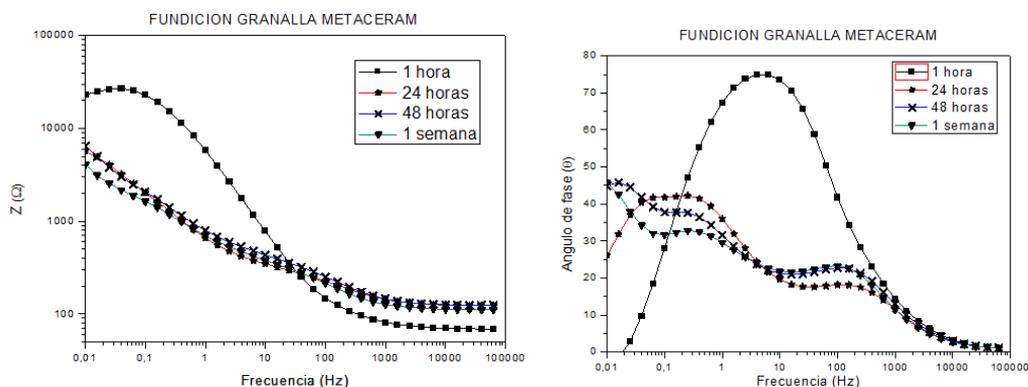
Aún con las variaciones en el comportamiento de los recubrimientos evaluados con respecto a la preparación del sustrato, se resalta la importancia de la mejora de la resistencia a la corrosión en los tres casos, indicando que el perfil de la superficie, en efecto, genera cambios en las propiedades de la capa, pero que este factor, sumado a otros, finalmente produce otras variaciones en el comportamiento de los revestimientos a las diferentes sollicitaciones.

Estudios previos sobre este recubrimiento determinan que su comportamiento mejora considerablemente cuando se somete a condiciones de erosión corrosión, dado su carácter cerámico, que soporta de manera apropiada los fenómenos de desgaste, producidos por partículas en movimiento en un fluido. [69][82][83]

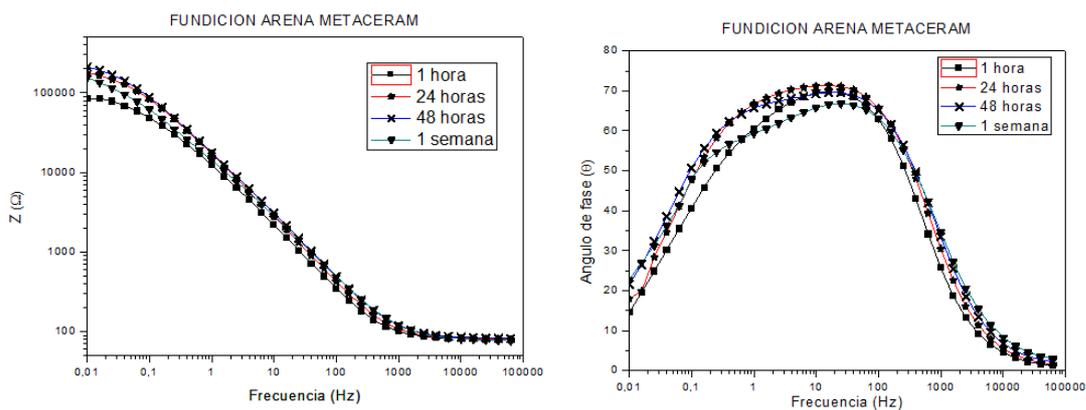
En las figuras 4-17 a 4-19 se presentan los resultados del ensayo de espectroscopía de impedancia electroquímica del recubrimiento Metaceram 23075 depositado sobre el sustrato de fundición con las diferentes preparaciones de superficie. Para este análisis se resalta el hecho que el recubrimiento fue depositado en dos pasos: aspersión del polvo sobre el sustrato, y fusión con llama de la capa depositada. Con esto, se esperaba que los resultados próximos a presentarse, mostraran mayores valores de mayor magnitud a los obtenidos en la deposición sobre bronce.

De nuevo, el análisis se realiza por medio del diagrama de Bode con frecuencia de 0,01 Hz, por el cual se determina la magnitud de la impedancia a altos y bajos valores de frecuencia Tal como lo muestran las figuras 4-17 a 4-19, correspondientes al conjunto formado por Metaceram 23075 depositado en sustrato de fundición con preparaciones superficiales de granalla, arena y pulidora, el valor de la impedancia se incrementa en función del tiempo de inmersión y debido a las bajas frecuencias. El diagrama de ángulo de fase en las mismas figuras, muestra que existe un solo pico, por lo que para estos arreglos la interfaz entre el recubrimiento y el sustrato puede ser contemplada como un capacitor que almacena carga, y que como se expuso anteriormente, retrasa la transferencia de carga del electrolito hacia la superficie de la pieza de trabajo. Por su parte, el diagrama de ángulo de fase de la figura 4-17, posee una serie de picos formados a diferentes frecuencias, lo que indica que se están generando nuevos elementos de transferencia de carga, responsables de permitir que el electrolito alcance la superficie del sustrato.

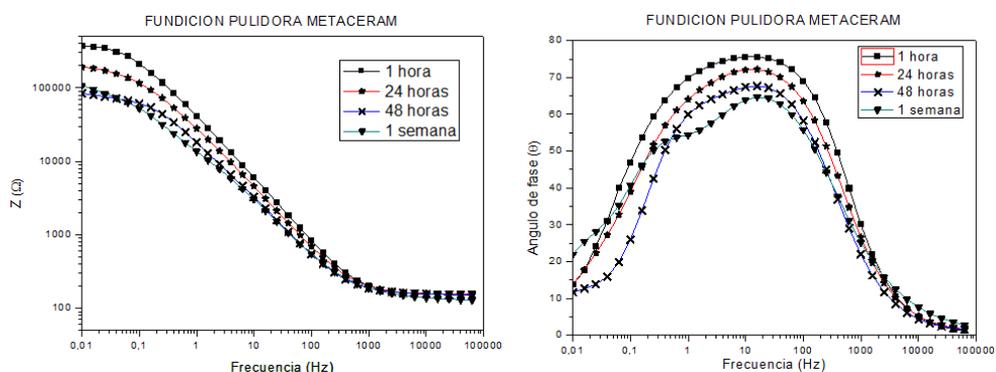
**Figura 4-17:** Diagrama de Impedancia vs. Frecuencia y Diagrama de ángulo de fase vs. Frecuencia para el recubrimiento Metaceram 23075 depositado sobre fundición con preparación de granalla



**Figura 4-18:** Diagrama de Impedancia vs. Frecuencia y Diagrama de ángulo de fase vs. Frecuencia para el recubrimiento Metaceram 23075 depositado sobre fundición con preparación de arena



**Figura 4-19:** Diagrama de Impedancia vs. Frecuencia y Diagrama de ángulo de fase vs. Frecuencia para el recubrimiento Metaceram 23075 depositado sobre fundición con preparación de pulidora



Siguiendo la misma metodología utilizada, se realizaron mediciones de los valores de impedancia en los tiempos de exposición de 1h, 24h, 48h y 168h a la solución de 3% NaCl. Para cada preparación de sustrato, los resultados variaron, revelando que para la preparación con pulidora, se presentó el valor de impedancia más bajo facilitando la resistencia a la corrosión. E

No obstante, los valores de impedancia mostrados para el Metaceram 23075 depositado sobre fundición, son iguales y superiores a los obtenidos en las mediciones del recubrimiento depositado sobre el sustrato de bronce, siendo el valor más bajo 20000 ohmios y el más alto próximo a los 400000 ohmios.

En el análisis de cada una de las preparaciones de superficie del sustrato de fundición, se detecta que la preparación con arena fue la que proporcionó mejores resultados de resistencia a la corrosión. El valor de impedancia luego de 1 hora de exposición corresponde aproximadamente a 100000 ohmios, y se incrementa progresivamente, tal como lo registran las lecturas a 24 h, 48h y 168 h, donde alcanza un valor cercano a los 400000 ohmios. Esto indica, que el recubrimiento Metaceram 23075 depositado sobre fundición gris con preparación de superficie por arena, presenta un buen comportamiento de resistencia a la corrosión. Sin embargo, para determinar el correcto comportamiento del Metaceram 23075 sobre fundición, hay que mencionar los resultados comparando las otras dos preparaciones superficiales.

Se repite en el resultado de la preparación del sustrato con granalla, con la marcada diferencia que la disminución de impedancia ocurre en un tiempo menor. La lectura a la primera hora presenta un valor de impedancia entre 20000 y 30000 ohmios, y totalmente opuesto al resultado de la preparación del sustrato con área, el valor de la impedancia decrece con el paso del tiempo hasta cerca de los 8000 ohmios al final del ensayo, sugiriendo que tal como sucedió en la preparación con pulidora, el electrolito haya alcanzado también la interfaz entre el recubrimiento y el sustrato.

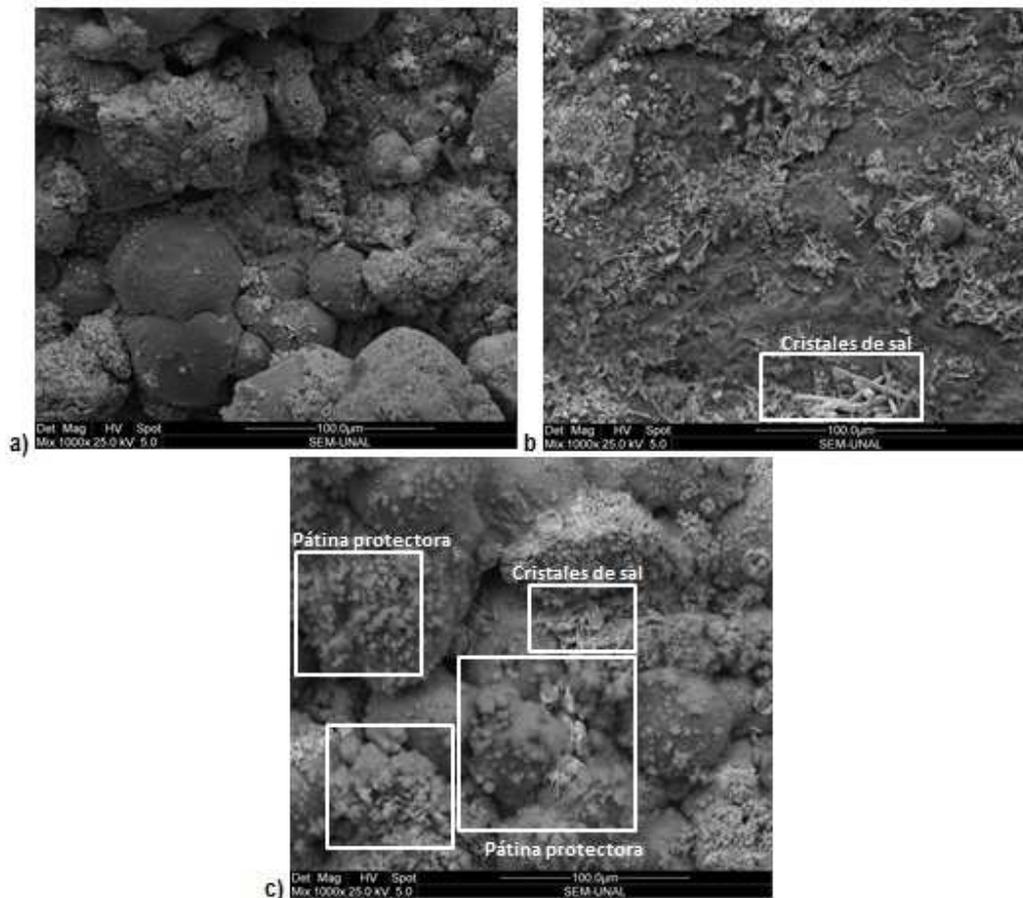
Estos resultados determinan que pese a haber depositado el recubrimiento en una etapa para el bronce, y en dos etapas para la fundición, existen otros factores que alteran el comportamiento de la capa al ser sometida al fenómeno de corrosión. Para este caso, puede atribuirse la disminución de la resistencia a la corrosión a la formación de microgrietas como producto de los esfuerzos residuales.

Estos esfuerzos pueden ser originados por diferencia en el coeficiente de dilatación térmica de los sustratos y el recubrimiento, y aparte de ello, porque la temperatura del sustrato siempre será menor a la de las partículas fundidas del material de aporte. Esta diferencia de temperatura en el proceso, hace que durante el enfriamiento que ocurre posterior a la aplicación del recubrimiento, el sustrato retorne más rápido a la temperatura ambiente, contrayéndose físicamente, generando fuerzas de compresión en las partículas recientemente fundidas y que aún se encuentran dilatadas, resultando en una serie de esfuerzos que al final del enfriamiento causan un defecto distorsionando la microestructura, el cual va del núcleo a la superficie y que se detecta como fisuras o grietas.

- **Microscopía electrónica de barrido después del ensayo de corrosión**

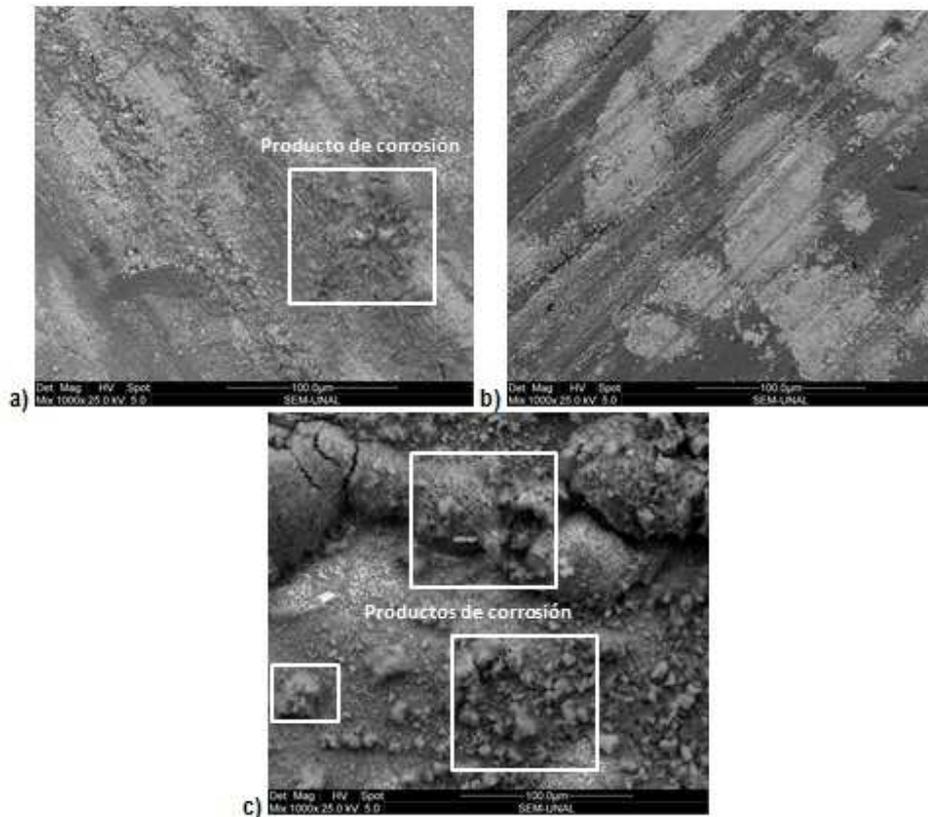
En las siguientes imágenes se puede apreciar la capa formada sobre la superficie del recubrimiento Metaceram 23075 luego de ser expuesta a la solución salina en el ensayo de impedancia luego de 168 horas. Para el sustrato de bronce, es posible ver la aparición de la pátina protectora que producen los bronces, [85] específicamente en la figura 4-20 c) que corresponde a la preparación con pulidora, y que de acuerdo a lo mencionado previamente, el electrolito alcanzó la superficie del bronce en menor tiempo, reaccionando para generar la capa de apariencia “borrosa”. También es posible observar la precipitación de cristales del electrolito, especialmente en las cavidades porosas de la superficie.

**Figura 4-20:** Superficie del recubrimiento Metaceram 23075 depositado sobre sustrato de bronce, después del ensayo de impedancia, con preparación de sustrato a) Granalla b) Arena c) Pulidora



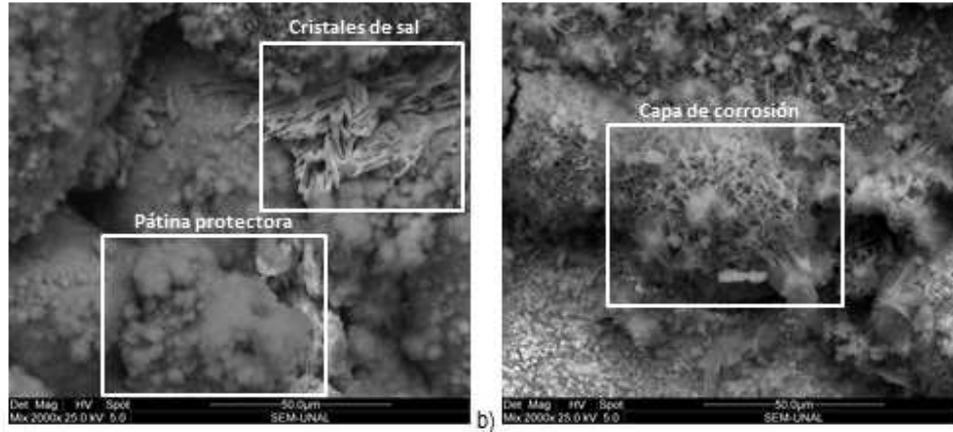
Para el recubrimiento Metaceram 23075, depositado sobre el sustrato de fundición, se puede observar en la figura 4-21 la formación de corrosión localizada principalmente en lugares que propiciaron la reacción del electrolito con el sustrato: cavidades porosas y microgrietas, donde se muestra claramente la capa corrosiva.

**Figura 4-21:** Superficie del recubrimiento Metaceram 23075 depositado sobre sustrato de fundición, después del ensayo de impedancia, con preparación de sustrato a) Granalla b) Arena c) Pulidora



En la figura 4-22 se presenta la diferencia entre la pátina producida por el bronce y la capa corrosiva generada por la fundición. La primera tiene un carácter protector de la superficie y se observa que su configuración es diferente a la capa corrosiva que se produce en la fundición. Esta, al contrario de la pátina, afecta la superficie y deteriora sus propiedades.

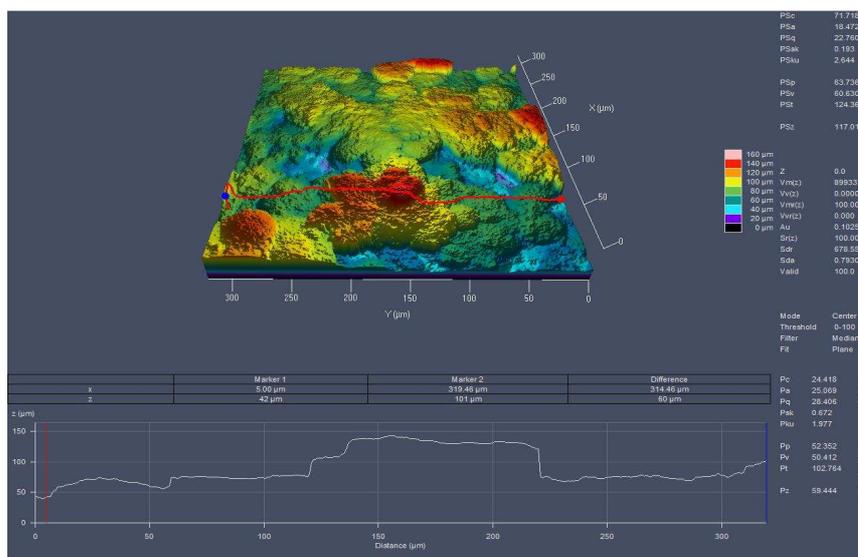
**Figura 4-22:** a) Pátina en bronce y b) capa corrosiva en fundición del recubrimiento Metaceram 23075



▪ **Microscopía láser confocal**

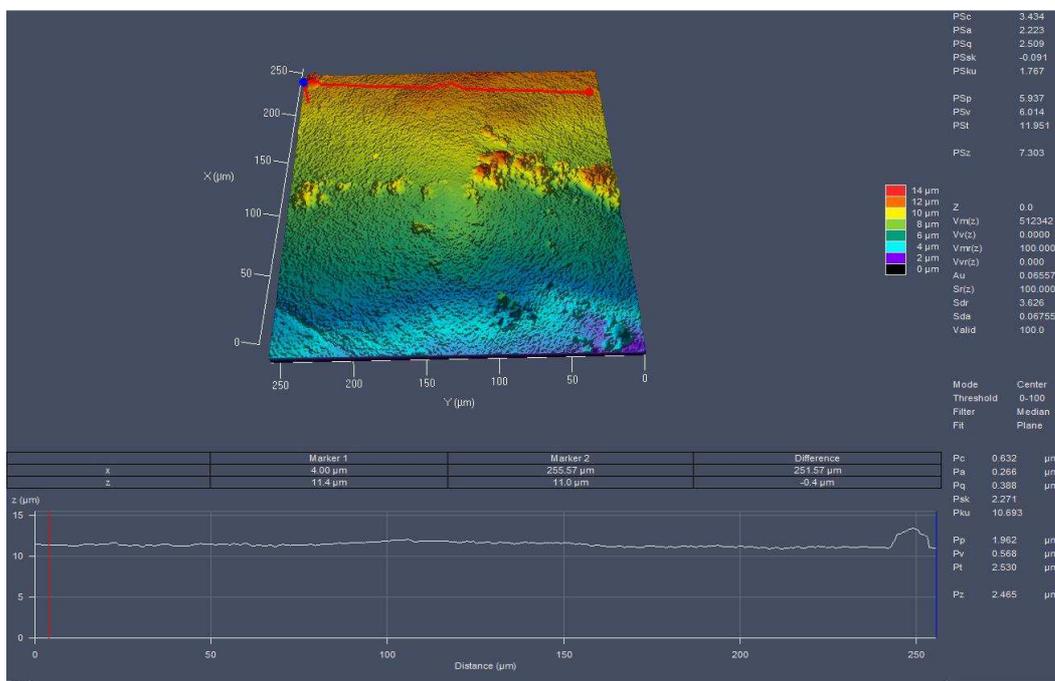
El análisis de microscopía confocal permite determinar la configuración del perfil de la superficie expuesta al fenómeno de corrosión, mostrando en sus imágenes, variaciones morfológicas como picos y valles, que corresponden a la rugosidad superficial y a la acumulación de productos de corrosión que originan protuberancias

**Figura 4-23:** a) Microscopía confocal láser al recubrimiento Metaceram 23075 depositado en bronce con la preparación de superficie por pulidora, luego de 1 semana de inmersión en el electrolito



En la figura 4-23 se aprecia una porción del área del recubrimiento Metaceram 23075 depositado sobre bronce con preparación superficial por pulidora, la cual fue expuesta al electrolito por un período de 1 semana. En la figura se observa claramente la acumulación de un producto de corrosión que dio origen a una protuberancia que sobresale en la superficie analizada.

**Figura 4-24:** Microscopía confocal láser al recubrimiento Metaceram 23075 depositado en fundición con la preparación de superficie por granalla, luego de 1 semana de inmersión en el electrolito



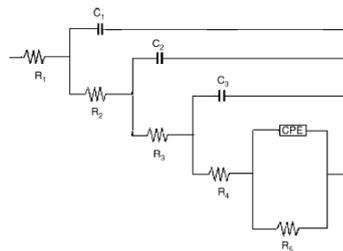
La figura 4-24, muestra la rugosidad superficial propia de un maquinado por rectificado, y como en el caso anterior, también muestra una protuberancia que se extiende transversalmente al área seleccionada. La forma como se acumula la protuberancia puede conducir a estimar que el producto de corrosión esté apareciendo por una microgrieta, llegando a depositarse en la superficie.

▪ **Simulación del circuito eléctrico**

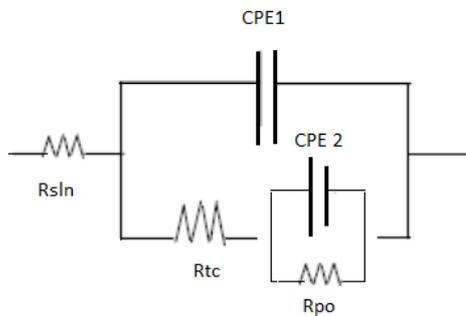
Recurriendo al análisis de espectroscopía de impedancia electroquímica, y a la información suministrada por los diagramas de Bode para cada uno de los casos, es posible analizar el comportamiento de los recubrimientos a la corrosión, por medio de la simulación de un circuito eléctrico, en el que se encuentren presentes todos los elementos actuantes de una celda electroquímica. Para el presente análisis, se ha seleccionado el modelo del estudio de Gamboa y Gonzalez Rodríguez, [84] junto con otros autores, el cual se ha simplificado con fines prácticos para el análisis de los resultados del presente proyecto.

El circuito propuesto por Gamboa, es el mostrado en la figura4-25

**Figura 4-25:** Circuito eléctrico propuesto por Gamboa, Gonzalez Rodríguez y otros autores [84]



**Figura 4-26:** Circuito equivalente Randless para el análisis de impedancia del recubrimiento Metaceram 23075



Sin embargo de acuerdo a la información suministrada por los diagramas de Bode, se empleará el circuito Randless, sugerido también por el software del equipo de corrosión. Este circuito está configurado como dos circuitos en paralelo, dentro de los cuales están

los elementos  $R_{sln}$ ,  $CPE1$  y  $R_{tc}$  para el primer circuito, y los elementos  $CPE2$  y  $R_{po}$  para el segundo. La equivalencia entre los elementos del circuito y la celda electroquímica se presentan así:

$R_{sln}$ : Resistencia de la solución del electrolito

$R_{tc}$ : Resistencia a la transferencia de carga

$R_{Po}$ : Resistencia del poro

$CPE1$ : elemento de fase constante de la doble capa entre el sustrato y la solución

$CPE2$ : resistencia a la transferencia de carga en la interfaz sustrato/recubrimiento

Las unidades para  $R_s$ ,  $R_{pore}$  y  $R_{ct}$  son los ohmios, mientras que las unidades para los elementos de fase constante (CPE) son  $S \cdot s^\alpha$  que representan Siemens\*segundo $^\alpha$ , donde  $\alpha$  es el exponente del CPE [86]. Los elementos de fase constante representan un capacitor no ideal que en la práctica tiene fugas en la interfaz óxido-electrolito, determinado por el valor de  $\alpha$  que indica las posibles fugas presentadas en el capacitor [86]. Este comportamiento se atribuye a la rugosidad de la superficie, a la disolución no homogénea o al comportamiento dieléctrico de la película [87]

Una descripción del funcionamiento del circuito equivalente, estaría ajustada a:

La resistencia a la solución debe mantener un valor constante, ya que es considerado como el primer elemento que se opone al flujo de corriente siempre en las mismas condiciones. Por tanto, el valor de  $R_{sln}$ , debería permanecer invariable, o con variaciones de un pequeño orden de magnitud. El elemento  $CPE1$ , debe ser considerado como un elemento dieléctrico, que se opone completamente al paso de la corriente cuando alcanza su máxima capacidad de carga de energía, y que la entrega al sistema cuando comienza a descargarse. Este elemento debe capacitor no ideal, que permite el flujo de la corriente una vez pierde su carga. La carga del capacitor se puede asociar

$R_{tc}$  y  $R_{po}$ , son consideradas resistencias que también se oponen al paso de la corriente, pero que físicamente siempre terminan conduciendo. Asociadas al sistema de celda electrolítica, se hace referencia a los poros y defectos de la capa y a la resistencia del recubrimiento, que dado su carácter protector, oponen resistencia por un período de tiempo, hasta que experimentan el paso del electrolito hacia el sustrato. Por último  $CPE$

2, es la interfaz sustrato recubrimiento, donde por la diferencia de propiedades físicas, químicas y mecánicas, también se presentará una oposición al paso de corriente de un lado al otro.

**Tabla 4-12:** Valores de los elementos del CE para el recubrimiento Metaceram 23075 depositado sobre sustrato de bronce con las diferentes preparaciones de superficie

<b>BRONCE GRANALLA METACERAM 23075</b>				
	1 hora	24 horas	48 horas	168horas
<b>Rsin</b> [ohms/cm2]	105,6	112,7	110,4	103,8
<b>CPE1</b> [S <sup>sa</sup> ]	8,24E-05	7,64E-05	9,07E-05	5,88E-04
<b>n</b>	0,54	0,72	0,61	0,73
<b>Rpo</b> [Kohms/cm2]	334,3	997,4	1,14E+03	761,9
<b>Rtc</b> [ohms/cm2]	1,27E+03	2,23E+03	2,60E+03	2,13E+03
<b>CPE2</b> [S <sup>sa</sup> ]	3,52E-04	6,89E-04	8,43E-04	1,86E-03
<b>m</b>	0,73	0,59	0,62	0,75
<b>BRONCE ARENA METACERAM 23075</b>				
	1 hora	24 horas	48 horas	168horas
<b>Rsin</b> [ohms/cm2]	107,8	114,8	114,2	111,4
<b>CPE1</b> [S <sup>sa</sup> ]	5,28E-05	4,11E-05	3,66E-05	2,47E-05
<b>n</b>	0,47	0,66	0,75	0,51
<b>Rpo</b> [Kohms/cm2]	415,7	971,2	9,78E+02	813,7
<b>Rtc</b> [ohms/cm2]	7,80E+02	4,76E+03	6,05E+03	6,75E+03
<b>CPE2</b> [S <sup>sa</sup> ]	3,35E-04	1,09E-04	1,05E-04	1,15E-04
<b>m</b>	0,68	0,62	0,75	0,58
<b>BRONCE PULIDORA METACERAM 23075</b>				
	1 hora	24 horas	48 horas	168horas
<b>Rsin</b> [ohms/cm2]	105,3	108,6	108,0	109,4
<b>CPE1</b> [S <sup>sa</sup> ]	3,73E-05	4,11E-05	4,02E-05	3,41E-05
<b>n</b>	0,49	0,77	0,59	0,53
<b>Rpo</b> [Kohms/cm2]	1,31E+03	1,95E+03	1,94E+03	1,46E+03
<b>Rtc</b> [ohms/cm2]	1,32E+04	1,55E+04	1,89E+04	2,48E+04
<b>CPE2</b> [S <sup>sa</sup> ]	9,32E-05	8,40E-05	7,61E-05	1,18E-04
<b>M</b>	0,69	0,70	0,54	0,48

Los valores presentados en la tabla 4-12, muestran el comportamiento que tienen los elementos del circuito. Realizando un análisis iniciando por el elemento Rsin, se observa que su magnitud permaneció estable en un valor cercano a 100, en los diferentes tiempos de medición, lo que indica que la lectura del primer elemento del circuito que es el electrolito, fue correctamente tomada para todo el ensayo. Continuando con el

elemento CPE, se observa que la magnitud de sus valores, es menor en los ensayos realizados con las preparaciones de sustrato arena y pulidora. En el circuito, CPE1 actúa como un capacitor, y ha sido así identificado por el comportamiento del factor  $n$  que se mantuvo más próximo al valor de 1 que al valor de 0. Sin embargo, dado que el capacitor tiene un comportamiento dieléctrico, en el caso de las preparaciones con arena y pulidora, se comportó como capacitor en descarga, que permitió la transferencia del electrolito al recubrimiento hasta alcanzar el sustrato.

**Tabla 4-13:** Valores de los elementos del CE para el recubrimiento Metaceram 23075 depositado sobre sustrato de fundición con las diferentes preparaciones de superficie

<b>FUNDICIÓN GRANALLA METACERAM 23075</b>				
	1 hora	24 horas	48 horas	168horas
<b>Rsin</b> [ohms/cm <sup>2</sup> ]	85,3	85,6	88,4	84,32
<b>CPE1</b> [S*sa]	5,79E-05	4,36E-08	3,79E-06	4,00E-07
<b>n</b>	0,76	0,67	0,58	0,52
<b>Rpo</b> [Kohms/cm <sup>2</sup> ]	8,62E+03	9,12E+03	8,82E+03	8,05E+03
<b>Rtc</b> [ohms/cm <sup>2</sup> ]	6,73E+04	1,41E+05	1,68E+05	1,11E+05
<b>CPE2</b> [S*sa]	1,54E-05	8,73E-06	9,27E-06	1,46E-05
<b>m</b>	0,66	0,78	0,7	0,62
<b>FUNDICIÓN ARENA METACERAM 23075</b>				
	1 hora	24 horas	48 horas	168horas
<b>Rsin</b> [ohms/cm <sup>2</sup> ]	72,42	76,9	78,54	68,76
<b>CPE1</b> [S*sa]	1,02E-06	7,80E-05	9,60E-05	1,54E-04
<b>n</b>	0,44	0,51	0,49	0,66
<b>Rpo</b> [Kohms/cm <sup>2</sup> ]	230,9	1,04E+03	8,74E+02	1,07E+03
<b>Rtc</b> [ohms/cm <sup>2</sup> ]	2,40E+04	7,95E+03	9,73E+03	6,28E+03
<b>CPE2</b> [S*sa]	1,47E-05	4,39E-04	1,03E-03	1,72E-03
<b>m</b>	0,58	0,46	0,56	0,84
<b>FUNDICIÓN PULIDORA METACERAM 23075</b>				
	1 hora	24 horas	48 horas	168horas
<b>Rsin</b> [ohms/cm <sup>2</sup> ]	91,4	85,3	94,7	79,2
<b>CPE1</b> [S*sa]	2,16E-06	2,79E-06	3,48E-06	4,00E-06
<b>n</b>	0,61	0,58	0,54	0,53
<b>Rpo</b> [Kohms/cm <sup>2</sup> ]	2,78E+04	1,72E+04	6,76E+03	8,96E+03
<b>Rtc</b> [ohms/cm <sup>2</sup> ]	3,25E+05	1,49E+05	6,44E+04	7,60E+04
<b>CPE2</b> [S*sa]	3,01E-06	5,25E-06	6,55E-06	1,68E-05
<b>m</b>	0,60	0,72	0,78	0,7

Para esta ocasión, los valores presentados en la tabla 4-13, muestran el comportamiento que tienen los elementos del circuito equivalente para el conjunto Metaceram 23075 fundición, con las diferentes preparaciones de sustrato. Nuevamente se hace el análisis del elemento Rsln, y se observa que su magnitud permaneció estable en un valor cercano a 80, en los diferentes tiempos de medición, mostrando que la lectura del primer elemento del circuito que es el electrolito, fue correctamente tomada para todo el ensayo. Continuando con el elemento CPE, se observa que la mayor magnitud de sus valores, corresponde a la preparación por arena, siendo congruente con que esta preparación fue la que mejor se comportó en la resistencia a la corrosión. En el circuito, CPE1 actúa de nuevo como un capacitor, y ha sido así identificado por el comportamiento del factor n cuyos valores estuvieron cercanos a 1. Sin embargo, dado que el capacitor tiene un comportamiento dieléctrico, en el caso de las preparaciones con arena y pulidora, se comportó como capacitor en descarga, que permitió la transferencia del electrolito al recubrimiento hasta alcanzar el sustrato.

## 4.3 Recubrimiento Nitec

### 4.3.1 Análisis de composición química por fluorescencia

Al igual que el recubrimiento Metaceram 23075, la microscopía de emisión óptica ha permitido identificar los elementos presentes en la aleación del recubrimiento Nitec depositado sobre los sustratos de bronce y fundición. En las tablas 4-14 y 4-15, se recopila la información suministrada por el ensayo.

**Tabla 4-14:** Análisis químico del recubrimiento Nitec depositado sobre sustrato de bronce

Elemento	Cu	Pb	Ni	Sn	Cr	Co	Zn	Al	Fe	Si	P	Sn
%	0,098	0,075	96,073	0,104	0,041	0,071	0,021	0,811	0,078	2,599	0,016	0,013

**Tabla 4-15:** Análisis químico del recubrimiento Metaceram 23075 depositado sobre sustrato de fundición

Elemento	Ni	Si	Fe	Na	Al	Cl	S	K	Cr
%	95,850	1,991	0,982	0,489	0,405	0,095	0,076	0,068	0,043

Los resultados de las tablas 4-14 y 4-15, confirman que el rayo emitido capturó la información de la capa de recubrimiento, al mostrar para los dos casos, alto porcentaje de los elementos Ni y Si, principales componentes del polvo de aporte Nitec. El análisis también reveló porcentajes comparablemente pequeños con los del Ni y el Si, los cuales corresponden a los elementos que conforman el material de los sustratos, específicamente del Cu, para el sustrato de bronce, y del Fe, para el sustrato de fundición.

### 4.3.2 Análisis microestructural

Por medio de la difracción de rayos X, fue analizada la microestructura del recubrimiento Nitec depositado sobre cobre y fundición. Por ser una aleación completamente de base níquel, y estar completamente adherida al sustrato, los resultados de este análisis mostraron el mismo pico característico del Ni para todos los casos.

Las figuras 4-27 y 4-28, presentan la difracción de rayos X para el recubrimiento depositado en bronce y fundición, respectivamente, con las diferentes preparaciones de superficie del sustrato. El pico característico de Ni, se localiza en las posiciones y direcciones  $44, 497^\circ$  y  $[1\ 1\ 1]$ ,  $51,851^\circ$  y  $[2\ 0\ 0]$ ,  $76,383^\circ$  y  $[2\ 2\ 0]$ . La estructura atómica del elemento es BCC, con parámetro de red a  $3.5238\ \text{Å}$ , de acuerdo a la carta 01-087-0712 [73]

**Figura 4-27:** Espectro XRD del recubrimiento Nitec sobre bronce con preparación de a) granalla b) arena c) pulidora

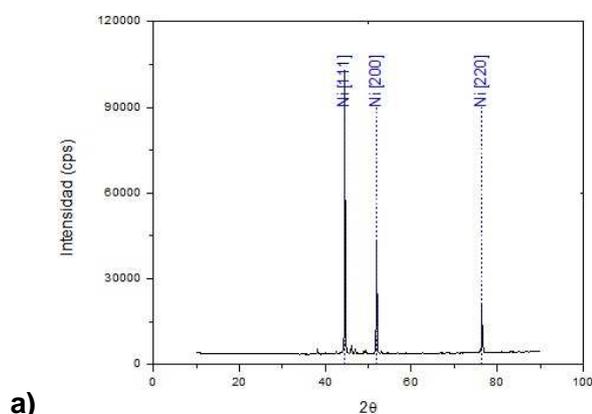


Figura 4-27: (Continuación)

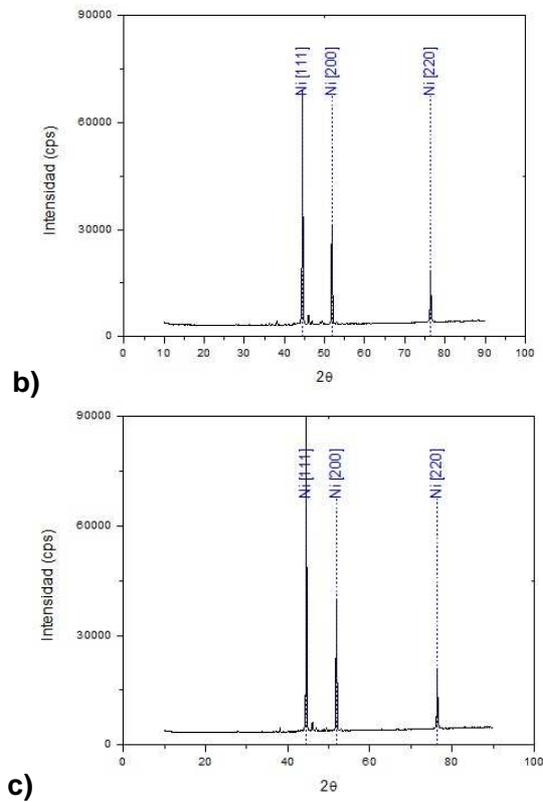
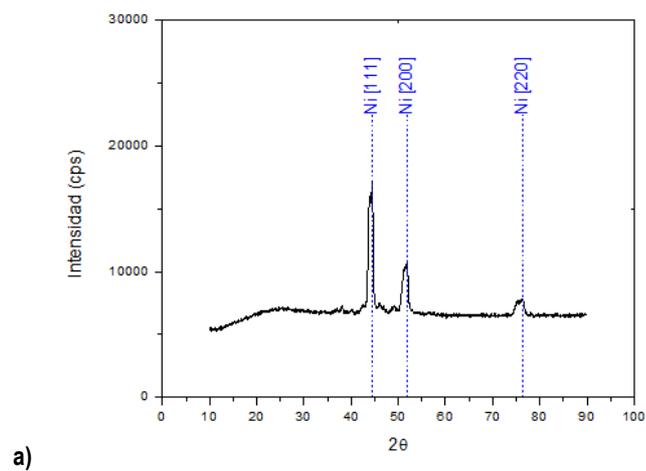
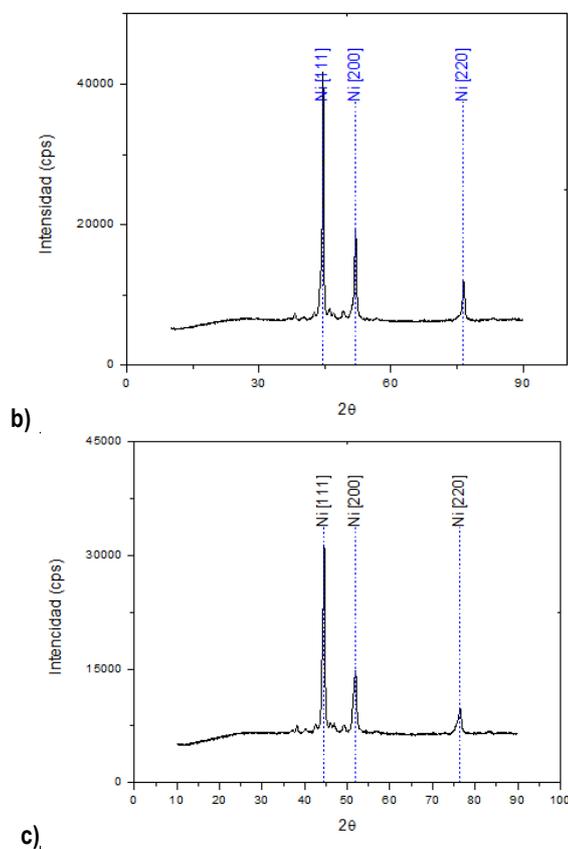


Figura 4-28: Espectro XRD del recubrimiento Nitec sobre fundición con preparación de a) granalla b) arena c) pulidora



**Figura 4-28:** (Continuación)

### 4.3.3 Morfología del recubrimiento producido

#### ▪ Rugosidad del recubrimiento

Los valores de medición de rugosidad sobre el recubrimiento, se presentan en la tabla 4-16. Dichos valores fueron obtenidos por medio de lecturas con un rugosímetro Mitutoyo.

**Tabla 4-16:** Rugosidad media superficial del Nitec depositado sobre bronce y fundición con preparaciones superficiales de granalla, arena y pulidora

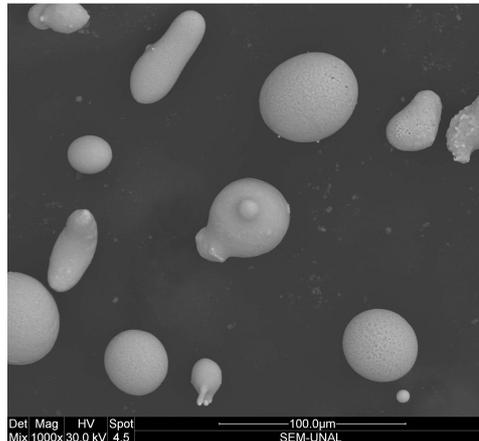
Nitec 10224			
Sustrato	Rugosidad media superficial		
	Granalla	Arena	Pulidora
Bronce	12,75	14,09	16,30
Fundición	2,59	2,11	1,74

- **Morfología del material de aporte y recubrimiento producido**

La morfología del material de aporte antes de ser aplicado y luego de la aplicación, fue determinada empleando la microscopía electrónica de barrido.

En la figura 4-29 se presenta el polvo Nitec, tal como se encuentra comercialmente. Se observa que sus partículas son completamente de forma esferoidal y alargada, y su color es el característico gris oscuro que se apreció como matriz durante el estudio del Metaceram 23075.

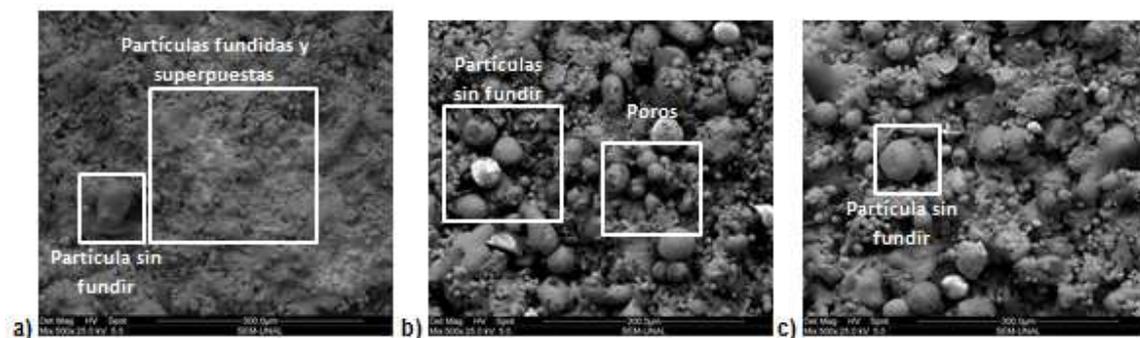
**Figura 4-29:** Morfología del polvo de aporte Nitec a 1000X



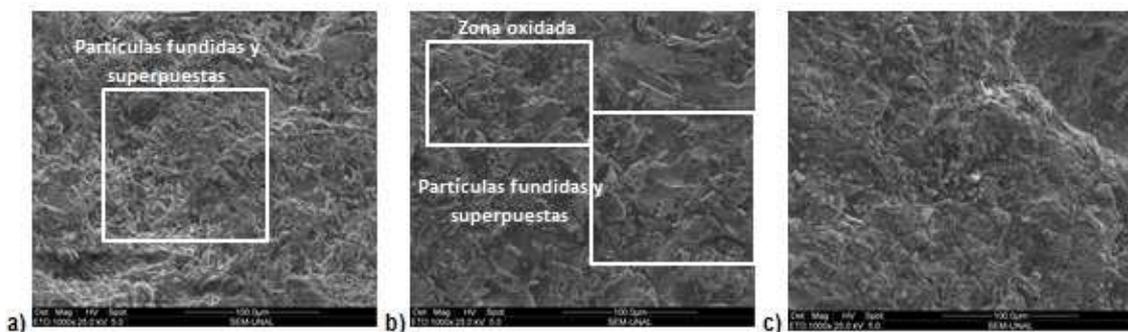
En las figura 4-30 y 4-31 se presentan la microestructura del recubrimiento Nitec depositado sobre los sustratos de bronce y fundición, las cuales fueron tomadas con la técnica de microscopía electrónica de barrido. En ellas es posible observar claramente la diferencia entre el estado completamente fundido y sin fundir de las partículas del recubrimiento. La figura 4-30 presenta la morfología de la superficie de la capa de Nitec depositada sobre bronce. Al igual que con el recubrimiento Metaceram 23075, y debido a la diferencia de los puntos de fusión del recubrimiento y el sustrato, en las figuras b) y c) se observan las partículas semifundidas y sin fundir, mientras que en la figura a) se aprecia una capa con las partículas fundidas y semifundidas, bien adheridas a la superficie, lo cual se puede atribuir a la rugosidad propiciada por la preparación del sustrato con granalla, la cual favoreció la adhesión del polvo a la superficie. La figura 4-

31 muestra la deposición del recubrimiento Nitec sobre fundición “as sprayed” ampliada a 500X, donde se aprecia la similitud de la morfología para las tres preparaciones de sustrato, las cuales presentan partículas fundidas en forma de splats alargados, superpuestas y acumuladas en una estructura laminar. Las secciones de tonalidad más oscura, corresponden a superficies oxidadas por efecto de la mezcla de gases empleada, y al post tratamiento con llama para la fusión de la capa. En general, la morfología de estas capas es compacta y con baja porosidad, y no muestran efectos de la preparación del sustrato.

**Figura 4-30:** Micrografías SEM a 500X: Sustrato bronce, Recubrimiento Nitec a) Granalla b) arena c) pulidora



**Figura 4-31:** Micrografías SEM a 500X: Sustrato Fundición, Recubrimiento Nitec a) Preparación con granalla b) Preparación con arena c) Preparación con pulidora

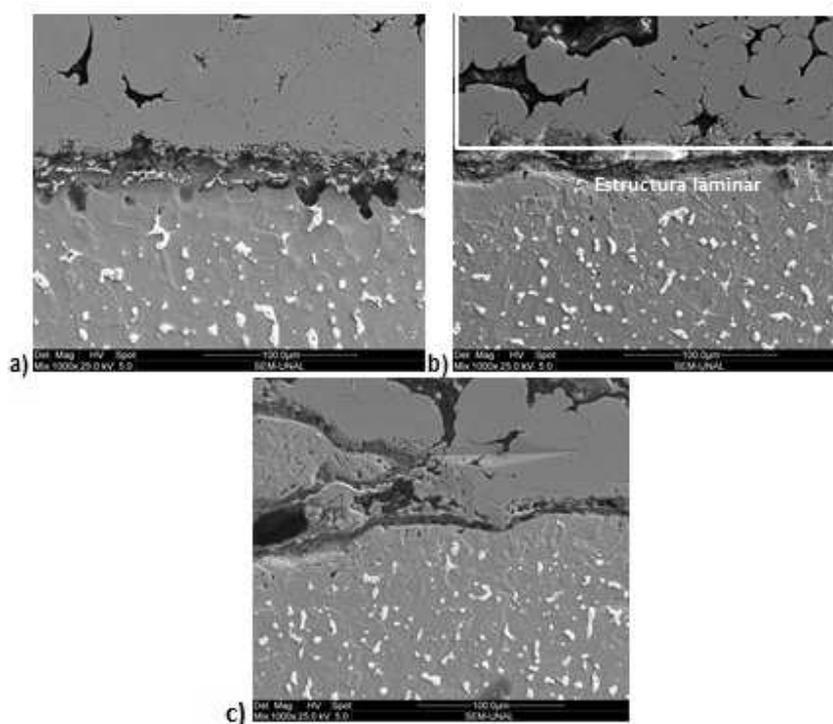


En las siguientes figuras, se presenta la sección transversal de los recubrimientos depositados. En ellas se observa que la capa de recubrimiento de Ni, se adhiere a la superficie de los dos sustratos por acción de fuerzas mecánicas, y en la fundición, por acción de algunas fuerzas metalúrgicas. Se observa claramente la estructura laminar de

las partículas del polvo Nitec deformadas y superpuestas unas sobre otras, así como la presencia de defectos propios de la técnica como los poros y las cavidades.

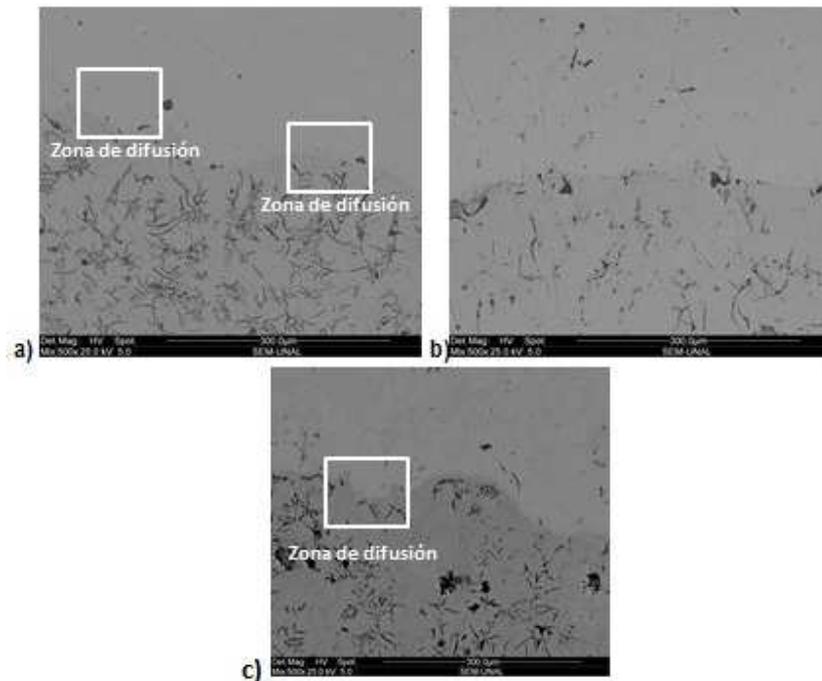
Particularmente, para el recubrimiento Nitec depositado en bronce, se aprecia el efecto de la rugosidad superficial. Se observa la capa de recubrimiento completamente adherida a lo largo de la sección en los puntos de anclaje del perfil dado por la granalla. Por su parte, la preparación por arena muestra un perfil en el que se ancla en algunos puntos y se encuentra desprendido en otros, mientras que en la preparación por pulidora, se observa apenas puesta sobre el sustrato. En todas estas imágenes del análisis del bronce, en la figura 4-32 se distingue de forma clara el límite de contacto entre el recubrimiento y el sustrato.

**Figura 4-32:** Sección transversal del recubrimiento Nitec depositado sobre bronce con preparaciones de sustrato a) pulidora b) arena c) granalla



La sección transversal de los recubrimientos depositados sobre fundición, se presentan en la figura 4-33 mostrada a continuación.

**Figura 4-33:** Sección transversal del recubrimiento Nitec depositado sobre fundición con preparaciones de sustrato a) pulidora b) arena c) granalla



Se observa que la imagen no muestra con total claridad la línea de interfaz que separa el sustrato del recubrimiento. La fusión del polvo de aporte de Ni, durante la segunda etapa del proceso, generó una difusión de buena parte del recubrimiento en el sustrato, por ser elementos con punto de fusión y coeficiente térmico afines. Lo que sí es posible distinguir en la figura, es la estructura del grafito propio de la fundición.

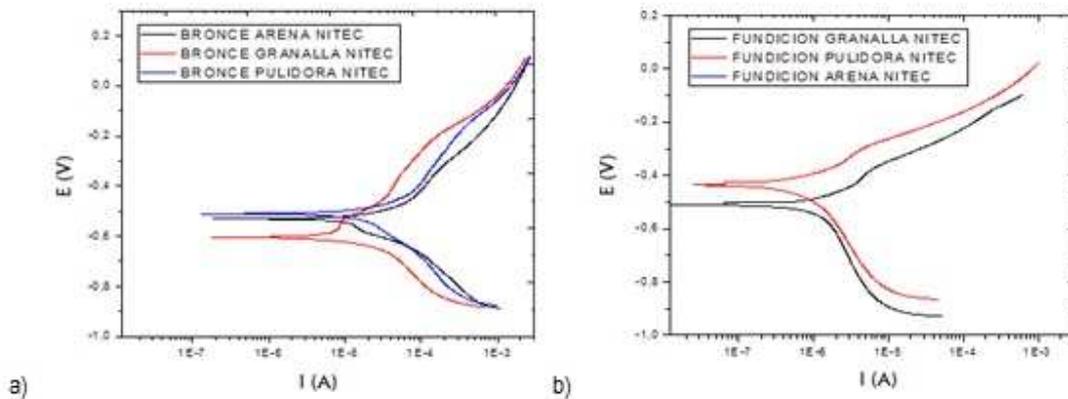
Siguiendo el mismo análisis que el realizado para el Metaceram 23075, es posible determinar que los resultados de los recubrimientos depositados sobre bronce difieren con los de la fundición, justificados en el hecho de que fueron empleadas las técnicas de proyección térmica por llama, de un paso para el bronce y de dos pasos para la fundición, debido a la imposibilidad de poder fundir los recubrimientos en el bronce por su incompatibilidad en el punto de fusión con el de los recubrimientos.

Estudios como el presentado por Y Wang y Z xu, [76] respaldan los resultados encontrados en esta sección del presente trabajo.

### 4.3.4 Análisis de corrosión electroquímica

- Polarización potenciodinámica

**Figura 4-34:** Polarización Tafel de Nitec depositado sobre a) bronce y b) fundición con preparaciones de sustrato de pulidora, arena y granalla



Por medio del análisis con la extrapolación de Tafel, se presentan los resultados obtenidos para determinar la resistencia a la corrosión del recubrimiento Nitec al ser depositado en sustratos de bronce y fundición. En las figura 4-34a) se muestra el comportamiento del recubrimiento Nitec sobre bronce, donde se observa que el punto de encuentro de las curvas anódica y catódica se ubica en la región de bajos valores de densidad de corriente, significando mejoras en la resistencia a la corrosión. De las tres preparaciones de superficie, la que mejor resultado presenta es la preparación con granalla, lo cual se puede sustentar con el resultado de la morfología de la capa. A mayor perfil, mayor número de puntos de anclaje, que garantizan la adherencia del recubrimiento a la superficie. La figura 4-34b) muestra el comportamiento del recubrimiento depositado sobre el sustrato de fundición. Para estos recubrimientos, también se presentan bajos valores de densidad de corriente, incluso más bajos que los dados sobre el sustrato de bronce. El punto de encuentro de las curvas anódica y catódica se encuentra a un mayor valor de potencial, condición que sumada con la baja densidad de corriente, resultan en un excelente comportamiento al fenómeno de

corrosión. Para ambos casos, la resistencia a la corrosión mejoró con respecto a los resultados de resistencia a la corrosión de los sustratos.

Los valores de  $I_{corr}$  y  $E_{corr}$  para el recubrimiento depositado sobre cada sustrato con las diferentes preparaciones, se presentan en las tablas 4-17 y 4-18, los cuales también se han comparado con los valores obtenidos para los sustratos. Se retoma nuevamente el hecho de que de que las lecturas de este ensayo fueron tomadas en un tiempo de exposición relativamente corto, y según lo menciona la teoría de los procesos corrosivos, uno de los factores con los que se favorece el fenómeno, es con el tiempo de exposición de la superficie al medio.

**Tabla 4-17:** Valores de  $I_{corr}$  y  $E_{corr}$  para el recubrimiento Nitec depositado sobre el sustrato de bronce y del sustrato de bronce

Superficie analizada	E corr (V)	I corr (A)
Bronce + Granalla+ Nitec	-6.05E-01	7.32E-06
Bronce + Arena+ Nitec	-5.31E-01	2.94E-05
Bronce + Pulidora+ Nitec	-5.11E-01	4.81E-05

**Tabla 4-18:** Valores de  $I_{corr}$  y  $E_{corr}$  para el recubrimiento Nitec depositado sobre el sustrato de fundición y del sustrato de fundición

Superficie analizada	E corr (V)	I corr (A)
Fundición + Granalla+ Nitec	-5.10E-01	1.47E-06
Fundición+ Pulidora+ Nitec	-4.36E-01	1.06E-06

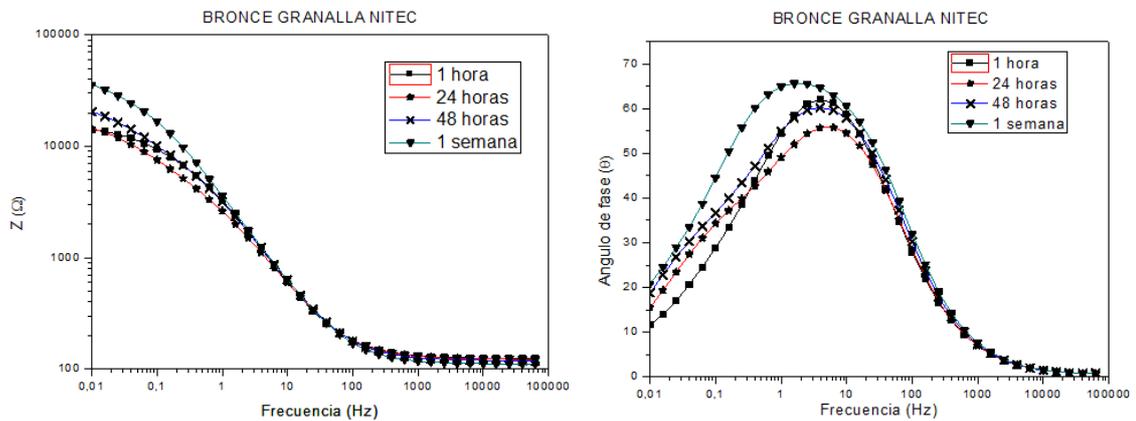
#### ▪ Espectroscopía de impedancia electroquímica

Al igual que para el recubrimiento Metaceram 23075, se realizó un análisis de espectroscopía de impedancia electroquímica al recubrimiento Nitec, depositado sobre bronce y fundición. En las figuras 4-35 a 4-37 se presentan los resultados obtenidos para el recubrimiento Nitec depositado en bronce, con las tres preparaciones de superficie, con tiempos de exposición de 1h, 24h, 48h y 168h, en la solución de 3% NaCl.

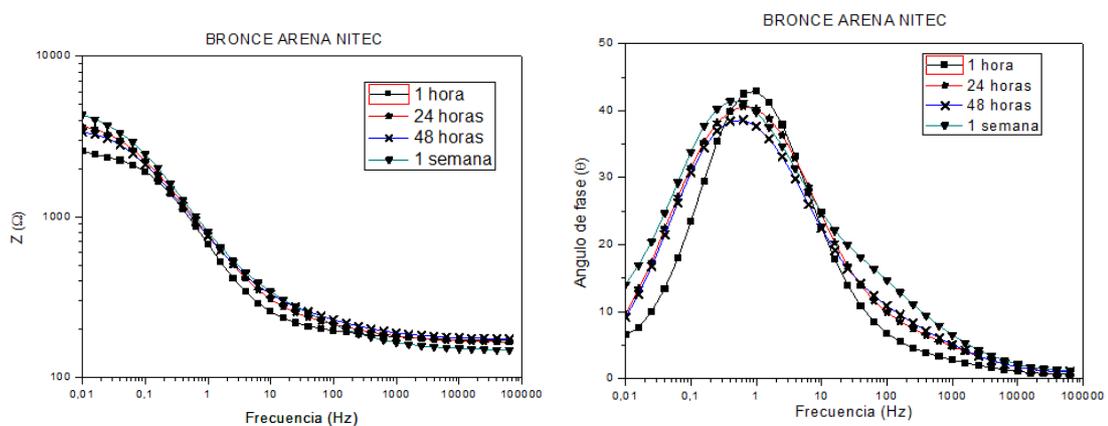
Se recurre nuevamente al análisis de los diagramas de Bode, a una frecuencia de 0,01 Hz. El valor de la impedancia de los sistemas evaluados, muestra una vez más que a bajas frecuencias, el valor de la frecuencia es alto, y que aumenta en función del tiempo. Esto significa que en el tiempo en que fueron evaluados los recubrimientos, su impedancia se incrementó, procurando una mejora en la resistencia a la corrosión, por el

hecho de oponer mayor resistencia al paso de corriente electroquímica. La variación de la preparación de la superficie, muestra mayor efecto, es decir, mayor valor de impedancia en el tiempo, con es usada la técnica de granallado. El granallado proporciona buena adherencia de la capa de revestimiento, que restringe los canales conductores de corrosión, y por ende, aumenta la resistencia al fenómeno. Los diagramas de ángulo de fase, muestran que el sistema puede simularse como un circuito eléctrico equivalente, de arreglo Randless, en el que no hay otros elementos gracias a la presencia de un solo pico en el diagrama.

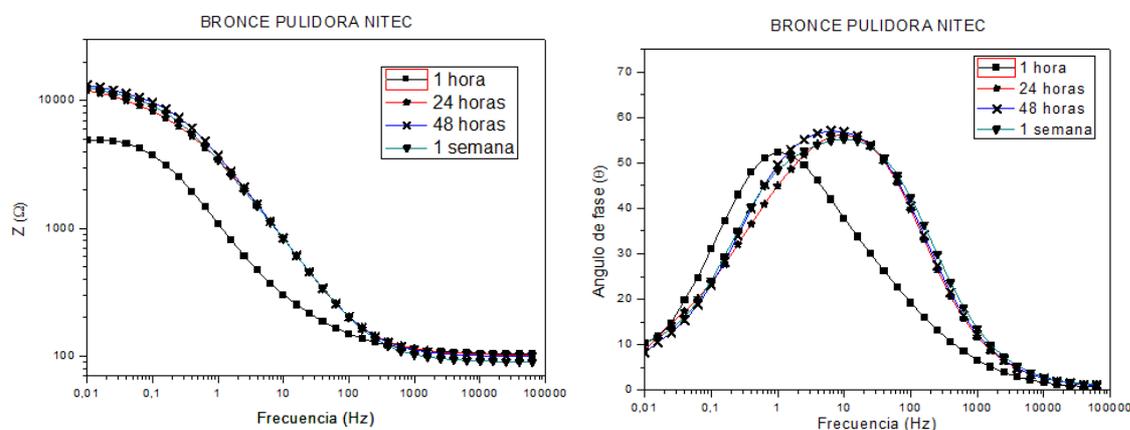
**Figura 4-35:** Diagrama de Impedancia vs. Frecuencia y Diagrama de ángulo de fase vs. Frecuencia para el recubrimiento Nitec depositado sobre bronce con preparación de granalla



**Figura 4-36:** Diagrama de Impedancia vs. Frecuencia y Diagrama de ángulo de fase vs. Frecuencia para el recubrimiento Nitec depositado sobre bronce con preparación de arena



**Figura 4-37:** Diagrama de Impedancia vs. Frecuencia y Diagrama de ángulo de fase vs. Frecuencia para el recubrimiento Nitec depositado sobre bronce con preparación de pulidora



Los diagramas revelan que el recubrimiento presenta un comportamiento que mejora la resistencia a la corrosión, al incrementar el valor de la impedancia en función del tiempo. Las mediciones tomadas a 1 hora para todas las preparaciones de superficie, presentan un valor superior al registrado para los sustratos en el mismo período de tiempo, indicando que el recubrimiento está cumpliendo con la función protectora. Este comportamiento protector continúa durante las 168 horas de la prueba, donde el valor de la impedancia aumenta en cada uno de los recubrimientos depositados con las diferentes preparaciones de superficie.

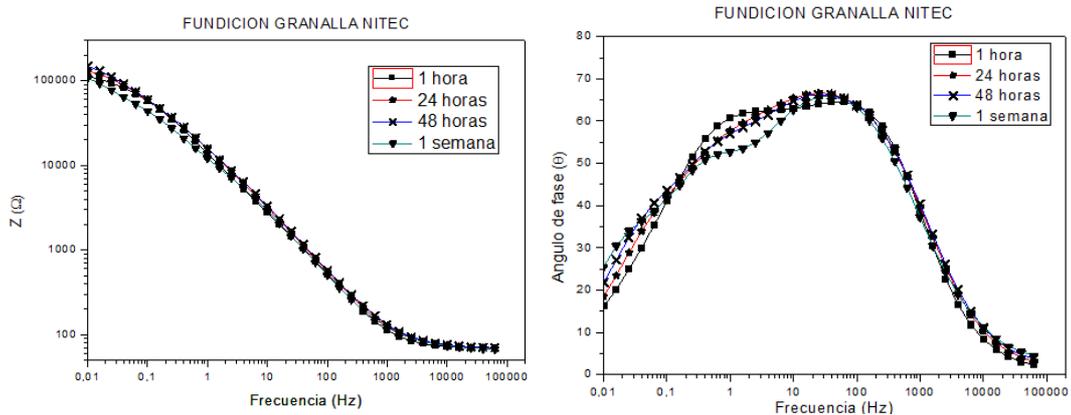
El análisis de impedancia relativo a las preparaciones de sustrato, mostró que el recubrimiento depositado con preparación superficial por granalla, presenta el mejor comportamiento de resistencia a la corrosión, con valores de impedancia que varían desde aproximadamente 20000 ohmios en la primera hora hasta 40000 ohmios a las 168 horas de exposición al electrolito. Tal como se manifestó en el análisis microestructural, este comportamiento se atribuye a la buena presentación de la capa de revestimiento, con partículas fundidas, que se encuentran bien adheridas al sustrato y que se traducen en el incremento del valor de impedancia. El comportamiento del recubrimiento depositado sobre superficies preparadas con arena y pulidora, es similar al de la preparación con granalla, donde la impedancia aumenta en función del tiempo. Sin embargo, la preparación con pulidora proporciona mejores resultados que la preparación con arena. Para la preparación arena, el valor de impedancia a una hora y 168 horas fue

de 2000 ohmios y 4000 ohmios respectivamente, en tanto que para la preparación con pulidora, el valor de impedancia para los mismos períodos de tiempo fue de 4000 ohmios y aproximadamente 20000 ohmios.

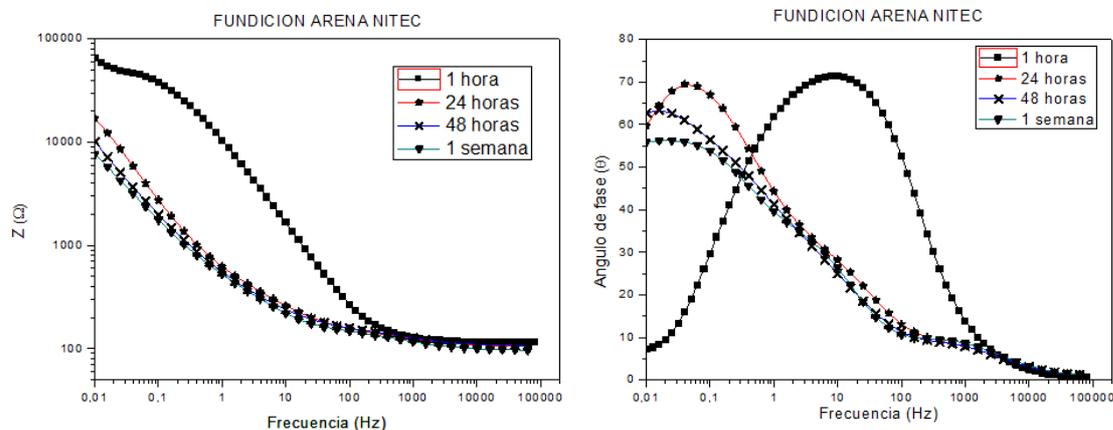
Pese a no haber sido fundida sobre el sustrato, la capa de recubrimiento Nitec mejora la resistencia a la corrosión, y esta resistencia se ve favorecida ampliamente por un perfil de superficie de anclaje de calidad rugosa que permita una adecuada adherencia de las partículas fundidas a la salida de la boquilla del equipo de proyección térmica.

El análisis de la resistencia a la corrosión del recubrimiento Nitec depositado sobre el sustrato de fundición se presenta en las figuras 4-38 a 4-40.

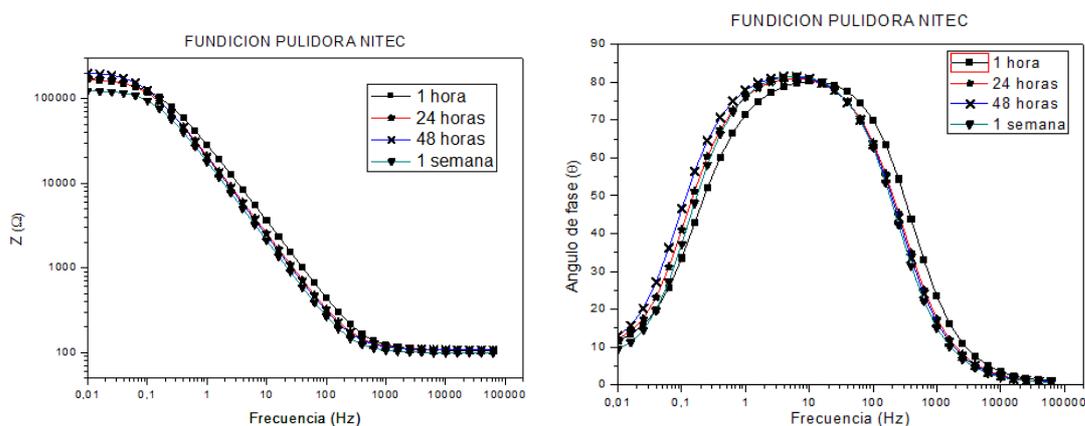
**Figura 4-38:** Diagrama de Impedancia vs. Frecuencia y Diagrama de ángulo de fase vs. Frecuencia para el recubrimiento Nitec depositado sobre fundición con preparación de granalla



**Figura 4-39:** Diagrama de Impedancia vs. Frecuencia y Diagrama de ángulo de fase vs. Frecuencia para el recubrimiento Nitec depositado sobre fundición con preparación de arena



**Figura 4-40:** Diagrama de Impedancia vs. Frecuencia y Diagrama de ángulo de fase vs. Frecuencia para el recubrimiento Nitec depositado sobre fundición con preparación de pulidora



Para dos de las tres de preparaciones de superficie del sustrato, granalla y pulidora, figuras 4-38 y 4-40 se observó que existe un comportamiento de resistencia a la corrosión con un valor prácticamente constante de impedancia, indicando que la capa de revestimiento se encuentra muy bien adherida al sustrato y que está suministrando protección adecuada a la superficie de la fundición. Valores de impedancia entre los 10000 ohmios y 30000 ohmios, superiores a los del sustrato, corroboran este comportamiento.

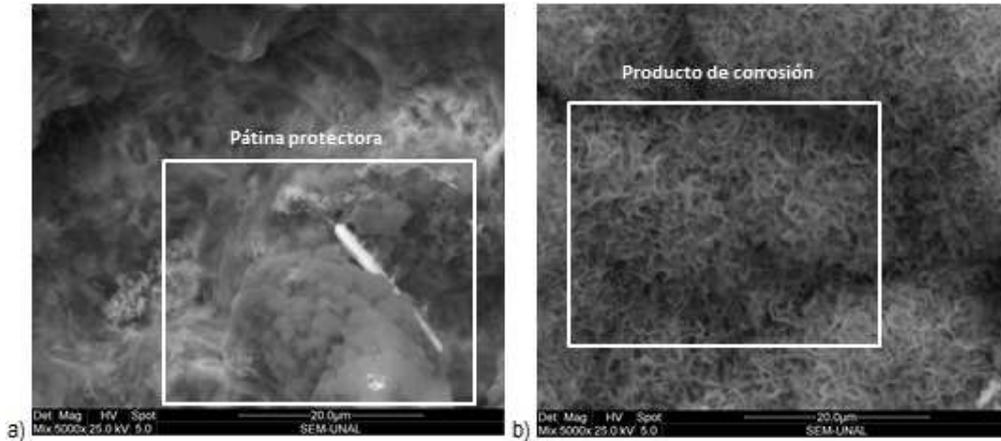
La constante en el valor de impedancia significa que el recubrimiento en efecto se está comportando como un elemento resistivo de gran tamaño, que aunque permite el paso de la corriente por ser elemento metálico de carácter conductor, está produciendo una capa que genera una fuerza de oposición al paso del electrolito hacia el sustrato. Esta fuerza es ejercida por la capa de electrones que se acumulan en la interfaz. Los valores de las resistencias no varían en función del tiempo, y es esa la razón por la cual se presentan secciones planas horizontales en la gráfica del módulo de impedancia vs la frecuencia.

Adicionalmente, el ángulo de fase con un solo pico, indica que no existen otros elementos presentes en el sistema, y que el circuito equivalente, puede ser modelado por medio del circuito Randles.

- **Microscopía electrónica de barrido después del ensayo de corrosión**

En las siguientes figuras se puede observar la degradación de la superficie del recubrimiento Nitec luego de ser expuesta a la solución salina en el ensayo de impedancia luego de 168 horas. De forma similar al comportamiento mostrado por el recubrimiento Metaceram 23075, se aprecia que para el sustrato de bronce se genera la pátina protectora en forma de capa homogénea y densa, la cual, a simple vista, es de color verde y aspecto que se asemeja al de los hongos producidos por humedad. Su apariencia a 2000X, es borrosa y en forma de “nubes”. Mientras tanto, la oxidación del recubrimiento depositado sobre la fundición revela la forma de malla y la precipitación de cristales salinos, como productos de corrosión por el contacto con el electrolito.

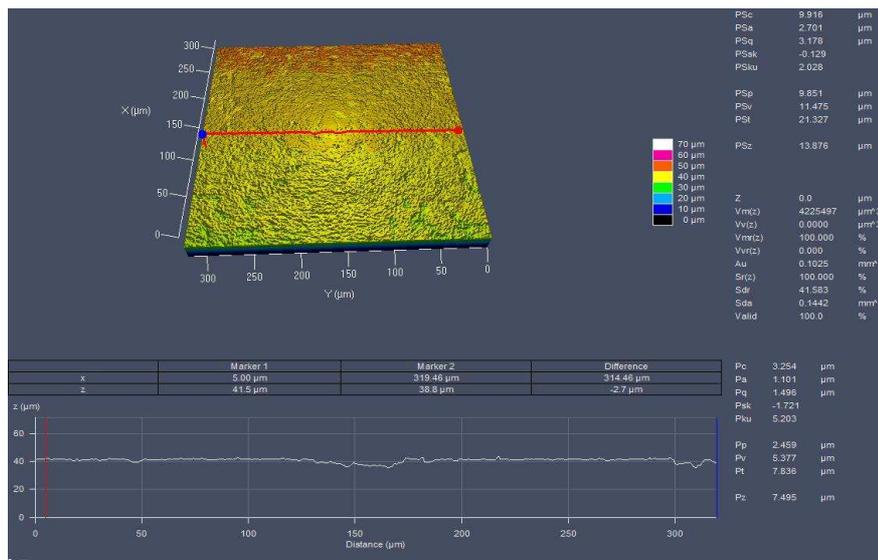
**Figura 4-41:** a) Pátina en bronce y b) capa corrosiva en fundición del recubrimiento Nitec



▪ **Microscopía láser confocal**

El análisis de microscopía confocal permite determinar la configuración del perfil de la superficie expuesta al fenómeno de corrosión, mostrando en sus imágenes, variaciones morfológicas como picos y valles, que corresponden a la rugosidad superficial y a la acumulación de productos de corrosión que originan protuberancias

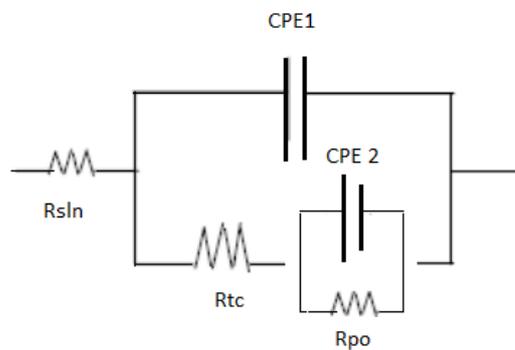
**Figura 4-42:** Microscopía confocal láser al recubrimiento Nitec, luego del ensayo de polarización potenciodinámica, depositado sobre el sustrato de fundición con preparación de superficie por granalla



- **Simulación del circuito eléctrico**

Dada la configuración del ensayo de espectroscopía de impedancia electroquímica, es posible analizar el comportamiento de la impedancia, definida como la resistencia al paso de corriente, por medio de circuitos equivalentes denominados CE. De acuerdo a la evaluación de los diagramas de Bode, se propone nuevamente el circuito de la figura 4-43

**Figura 4-43:** Circuito equivalente para el análisis de impedancia del recubrimiento Nitec



La equivalencia entre los elementos del circuito y la celda electroquímica se presentan así:

R sln: Resistencia de la solución del electrolito

R tc: Resistencia de la capa de recubrimiento

R Po: Resistencia de la interfaz

CPE1: Capacitor

CPE2: Capacitor de la interfaz

El análisis de estos elementos se ha presentado en la sección de análisis del recubrimiento Metaceram 23075

**Tabla 4-19:** Valores de los elementos del CE para el recubrimiento Nitec depositado sobre sustrato de bronce con las diferentes preparaciones de superficie

BRONCE ARENA NITEC				
	1 hora	24 horas	48 horas	168horas
Rsin [ohms/cm2]	181,2	184,1	191,3	163,1
CPE1 [S*sa]	1,23E-04	9,04E-05	6,78E-05	3,84E-05
n	0,77	0,74	0,54	0,49
Rpo [Kohms/cm2]	426,3	541,8	4,06E+02	340,6
Rtc [ohms/cm2]	1,68E+03	2,51E+03	2,36E+03	3,05E+03
CPE2 [S*sa]	3,41E-04	4,44E-04	4,35E-04	3,61E-04
m	0,71	0,62	0,54	0,68
BRONCE GRANALLA NITEC				
	1 hora	24 horas	48 horas	168horas
Rsin [ohms/cm2]	132,5	131,1	127,5	117,9
CPE1 [S*sa]	2,68E-05	2,81E-05	2,73E-05	2,31E-05
n	0,69	0,70	0,53	0,47
Rpo [Kohms/cm2]	3,21E+03	2,64E+03	3,79E+03	2,61E+03
Rtc [ohms/cm2]	8,98E+03	9,48E+03	1,36E+04	2,64E+04
CPE2 [S*sa]	8,24E-05	1,57E-04	1,24E-04	4,54E-05
m	0,49	0,55	0,71	0,66
BRONCE PULIDORA NITEC				
	1 hora	24 horas	48 horas	168horas
Rsin [ohms/cm2]	111,6	110,1	106,4	96,89
CPE1 [S*sa]	3,68E-05	1,45E-05	1,32E-05	1,28E-05
n	0,75	0,65	0,81	0,47
Rpo [Kohms/cm2]	3,45E+02	1,92E+03	1,49E+03	1,43E+03
Rtc [ohms/cm2]	4,07E+03	7,60E+03	9,21E+03	8,80E+03
CPE2 [S*sa]	1,55E-04	6,00E-05	3,98E-05	4,80E-05
m	0,67	0,79	0,59	0,46

Los valores presentados en la tabla 4-19, muestran el comportamiento que tienen los elementos del circuito. Realizando un análisis iniciando por el elemento Rsin, se parecía que sus valores varían en un rango entre los 100 y 200 ohm/cm<sup>2</sup>, en los diferentes tiempos de medición, lo que indica que la lectura del primer elemento del circuito que es el electrolito, fue correctamente tomada para todo el ensayo. Continuando con el elemento CPE, se observa que la magnitud de sus valores, es posee los menores valores en el ensayo con preparación del sustrato por granalla, lo que indica que para este caso, el elemento opera como un condensador cargado que impide el paso de la corriente hacia el sustrato.

**Tabla 4-20:** Valores de los elementos del CE para el recubrimiento Nitec depositado sobre sustrato de fundición con las diferentes preparaciones de superficie

FUNDICIÓN ARENA NITEC				
	1 hora	24 horas	48 horas	168horas
<b>Rsin [ohms/cm2]</b>	122,3	121,2	125,5	114,2
<b>CPE1 [S*sa]</b>	8,29E-06	7,57E-05	1,36E-04	1,40E-04
<b>n</b>	0,89	0,73	0,78	0,60
<b>Rpo [Kohms/cm2]</b>	7,96E+03	4,11E+02	5,48E+02	5,16E+02
<b>Rtc [ohms/cm2]</b>	3,96E+04	2,75E+04	1,62E+04	9,73E+03
<b>CPE2 [S*sa]</b>	1,35E-05	5,61E-04	9,59E-04	1,11E-03
<b>m</b>	0,65	0,43	0,62	0,58
FUNDICIÓN GRANALLA NITEC				
	1 hora	24 horas	48 horas	168horas
<b>Rsin [ohms/cm2]</b>	75,02	77,04	78,12	75,96
<b>CPE1 [S*sa]</b>	3,26E-06	3,37E-06	3,28E-06	3,81E-06
<b>n</b>	0,54	0,59	0,80	0,62
<b>Rpo [Kohms/cm2]</b>	4,21E+03	7,74E+03	8,55E+03	7,53E+03
<b>Rtc [ohms/cm2]</b>	8,20E+04	9,06E+04	1,00E+05	6,95E+04
<b>CPE2 [S*sa]</b>	1,12E-05	1,28E-05	1,43E-05	2,15E-05
<b>m</b>	0,69	0,57	0,66	0,81
FUNDICIÓN PULIDORA NITEC				
	1 hora	24 horas	48 horas	168horas
<b>Rsin [ohms/cm2]</b>	109,7	111,3	1,11E+02	101,8
<b>CPE1 [S*sa]</b>	3,96E-06	5,56E-06	5,95E-06	6,87E-06
<b>n</b>	0,70	0,69	0,78	0,72
<b>Rpo [Kohms/cm2]</b>	2,75E+04	1,68E+04	1,82E+04	1,51E+04
<b>Rtc [ohms/cm2]</b>	1,30E+05	1,46E+05	1,76E+05	1,07E+05
<b>CPE2 [S*sa]</b>	3,20E-06	3,01E-06	3,02E-06	3,03E-06
<b>m</b>	0,66	0,69	0,89	0,52

Una vez más, los valores para el elemento Rsin, oscilan entre los 100 y 200 ohm/cm<sup>2</sup>, en los diferentes tiempos de medición. Se corrobora entonces, que a lo largo de todo el trabajo experimental, la solución del electrolito permaneció siempre estable y preparada en la misma concentración. El elemento CPE1, se comportó como en los anteriores casos, como elemento capacitivo, que se opone al paso de la corriente.

#### 4.4 Mecanismo de corrosión

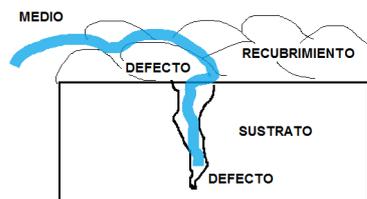
El mecanismo de corrosión propuesto para los resultados del presente trabajo, contempla que los canales de conducción del electrolito están considerados como los defectos de las capas de recubrimiento, y de los defectos propios del sustrato. Estos defectos pueden determinarse principalmente como grietas y poros entre las láminas del recubrimiento, las cavidades en la interfaz y las grietas de los sustratos.

Para el recubrimiento, se establece que los canales conductores son los poros y cavidades formados durante la acumulación de las partículas fundidas que se superponen unas sobre otras, así como las grietas de las láminas, producto de la contracción del sustrato durante el enfriamiento, que durante todo el proceso permanece a menor temperatura que el material de la capa. Para el sustrato, los defectos se determinan como grietas y poros producto del proceso de manufactura, y que provienen del núcleo hasta aparecer en la superficie.

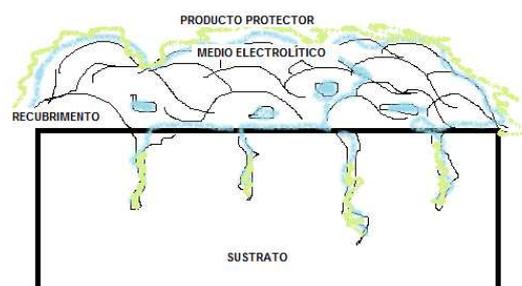
En el caso en que se produce una respuesta de generación de capa protectora, por parte del sustrato y el recubrimiento, estos mismos canales son los encargados de conducir los productos protectores hacia la superficie, y a su vez, servir como elementos de bloqueo para la conducción desde el electrolito hacia la superficie.

Así se muestra en las figuras 4-44 y 4-45.

**Figura 4-44:** Mecanismo de corrosión



**Figura 4-45:** Mecanismo de corrosión con generación de producto protector



## **5. Conclusiones y aportes**

### **5.1 Conclusiones**

El análisis de las preparaciones de sustrato realizado por las técnicas de microscopía electrónica y su efecto en la resistencia a la corrosión analizado por las técnicas de corrosión electroquímica, ha revelado en el presente estudio que perfiles de mayor rugosidad, facilitan la adhesión de la capa de recubrimiento al sustrato, al poseer mayor área efectiva y por tanto, más puntos de anclaje para las partículas fundidas. Los análisis de la sección transversal permitieron identificar claramente que los perfiles con mayores variaciones de picos y valles, muestran la capa de recubrimiento unida en varios puntos a lo largo del perfil, mientras que los perfiles con menores variaciones muestran la capa puesta sobre el sustrato pero no ligada a él, significando la presencia de espacios y cavidades entre los dos elementos. Adicionalmente, el ensayo de corrosión reveló para todos los casos, que los menores valores de módulo de impedancia, que se traducen en resistencia a la corrosión, fueron presentados en todos los casos por la preparación superficial que menor rugosidad dio a los sustratos: la pulidora. No obstante, todas las preparaciones superficiales usadas, permitieron cumplir uno de los objetivos de este trabajo, logrando la adecuada deposición de recubrimientos por proyección térmica por llama.

El uso de la proyección térmica por llama para la deposición de recubrimientos, demostró ser una técnica que produce recubrimientos de estructura laminar adheridos por la acción de enlaces mecánicos para la aplicación en un paso (en frío), y por acción mecánica y metalúrgica para la aplicación en dos pasos (rociado y fusión). Así quedó evidenciado en el presente trabajo, al haber empleado la proyección en frío para depositar los recubrimientos sobre el sustrato de bronce, y con fusión para los recubrimientos depositados sobre fundición. Para el caso del bronce, el análisis del efecto de la preparación del sustrato mostró que los perfiles con mayor rugosidad favorecieron el anclaje de la capa al sustrato, mientras que la preparación que proporcionó menor

rugosidad, mostró recubrimientos mal adheridos, con capas no homogéneas y defectos de capa como poros, cavidades además de partículas en estado semifundido. La presencia de partículas en este estado semifundido, se atribuye a la diferencia del punto de fusión del material de los recubrimientos con el del bronce, indicando que éste debe ser uno de los aspectos a tener en cuenta para las aplicaciones prácticas de la técnica.

El comportamiento del recubrimiento Metaceram 23075 mostró buena resistencia a la corrosión al ser depositado en los dos sustratos: bronce y fundición. En comparación con el análisis de corrosión de ambos sustratos, la polarización potenciodinámica mostró un menor valor de densidad de corriente, lo que indica mayor resistencia a permitir el paso del medio electrolítico hacia el sustrato; y en espectroscopía de impedancia electroquímica, mostró mayores valores de impedancia que aquellos presentados por los sustratos, significando incremento de la resistencia a la corrosión en el tiempo. Particularmente para el recubrimiento depositado en bronce con preparaciones de arena y granalla, se destaca el hecho de que haya presentado mejoras en la resistencia a la corrosión, considerando que el recubrimiento fue aplicado en frío, produciendo una estructura poco homogénea y muy porosa. Por otra parte, para la fundición, la buena resistencia a la corrosión es atribuida al enlace metalúrgico de la capa con el sustrato, y una adecuada estructura de la capa, densa y homogénea, por lo cual se recomienda hacer el estudio de su comportamiento ante fenómenos de erosión corrosión, ya que la literatura menciona el considerable aumento de la resistencia a la corrosión cuando se expone a condiciones combinadas de operación corrosión desgaste

El análisis del recubrimiento Nitec, mostró que al ser depositado sobre los sustratos de bronce y fundición, por las técnicas de proyección en un paso y en dos pasos, respectivamente, también proporciona mejoras en la resistencia a la corrosión, si se usa una preparación de superficie que genere alta rugosidad y un adecuado perfil de anclaje con picos y valles. La resistencia a la corrosión del recubrimiento, mejoró con respecto a la de cada uno de los sustratos, mostrando que para la polarización potenciodinámica también se redujo la densidad de corriente, y que para la espectroscopía de impedancia electroquímica, aumentó la magnitud de la impedancia en función del tiempo. De este recubrimiento se resaltan las buenas características físicas de su capa, su estructura laminar y buena densidad, que se traducen en las mejoras enunciadas previamente.

La utilización de la técnica de proyección térmica de dos pasos, rociado y fusión, requiere que exista una afinidad entre el sustrato y el recubrimiento, respecto al punto de fusión

de ambos elementos. Considerando este aspecto, ha sido posible generar recubrimientos de Nitec y Metaceram 23075 sobre el sustrato de fundición, de excelentes características morfológicas, presentando capas perfectamente adheridas a la superficie, de estructura laminar superpuesta, alta densidad y buena resistencia a la corrosión. Estos resultados, mostraron que el efecto de la preparación del sustrato no fue del todo determinante para la producción de los recubrimientos, gracias a la etapa de fusión que experimentaron los materiales de aporte una vez termo rociados sobre la fundición. Otra característica a resaltar de los recubrimientos obtenidos por esta técnica, es que son mecanizables y permiten dar acabados como el rectificado, el cual fue empleado en este trabajo para poder llevar a cabo los análisis de las muestras sometidas a corrosión.

La deposición de recubrimientos sobre el sustrato de bronce, se realizó con el fin de determinar que es posible proteger piezas elaboradas en este material con la técnica de proyección térmica en frío. El hecho de que sea un material de buena resistencia a la corrosión, despertó el interés en mostrar que este sustrato también puede presentar mejoras en este comportamiento, y que lo ideal es que sobre él sean aplicados materiales a fines con su punto de fusión, empleando una preparación de superficie que proporcione alta rugosidad del perfil de anclaje.

## 5.2 Aportes

Durante el desarrollo del presente trabajo fue posible determinar que la proyección térmica como técnica de tratamiento superficial corresponde a las descripciones hechas por la teoría en cuanto a su morfología se refiere. Los resultados aquí presentados han mostrado que los materiales metálicos depositados por los procesos de un paso, proyección en frío, y en dos pasos, proyección con fusión, producen capas de estructura laminar cuyas partículas se superponen y se adhieren al sustrato por acción mecánica y/o metalúrgica. Esta configuración fue lograda gracias al uso de los elementos adecuados, a la experiencia del operario que depositó los recubrimientos, al control de los parámetros de la técnica y al estudio de las diferentes preparaciones de sustrato.

Por medio del presente estudio se determina que la preparación del sustrato por diferentes métodos genera alteraciones en el comportamiento de los recubrimientos depositados por proyección térmica, ya que la resistencia a la corrosión está asociada a

la adherencia de la capa de revestimiento al sustrato, y que entre mayor es la adherencia de esta capa, mejor es el comportamiento de resistencia a la corrosión, debido a la reducción de canales conductores del electrolito al sustrato. Esto significa, que la preparación por granalla, debía proporcionar los mejores resultados ante el ensayo de corrosión. No obstante, se presentaron casos en los que la preparación por arena fue la que mejor se comportó, y este hecho puede estar asociado a defectos durante la proyección del recubrimiento, como oxidación de la capa, microfisuras por dilatación térmica, que se convirtieron en los canales conductores de la corrosión

Se destaca el hecho de haber realizado precalentamiento en todas las piezas, y de haber conservado una distancia de proyección no mayor a los 20mm en todas las deposiciones. El coeficiente térmico de cada uno de los materiales de los sustratos, determinó la temperatura de precalentamiento para el bronce en 450°C y para la fundición en 600°C. Estos valores pueden ser utilizados como valores de referencia para futuros estudios, y son respaldados con los planteamientos teóricos por los que se establece que el coeficiente de dilatación térmica es inversamente proporcional al punto de fusión. Así, a mayor punto de fusión menor coeficiente de dilatación térmica, como es el caso de los cerámicos, y a menor punto de fusión, como el del aluminio, indicando que para materiales con coeficiente de dilatación térmica similar al del cobre (principal elemento aleante de del bronce), la temperatura de precalentamiento estará en el orden de los que Sin embargo, pese a tener muestras de los dos sustratos bronce y fundición de las mismas dimensiones, quedó puesto en evidencia la diferencia en el coeficiente térmico, ya que para las muestras de bronce la temperatura de precalentamiento estuvo alrededor de los 450°C en tanto que para la fundición fue de 600°C. Estos valores harán parte ahora de otros estudios que tengan como fin determinar el efecto del precalentamiento.

## Bibliografía

- [1] GALVELE J.R, DUFFÓ G.S. Degradación de materiales-I Corrosión. Instituto Sábato. Buenos Aires. 2006
  
- [2] MARULANDA, José. Libro de proyección térmica.
  
- [3] SULTZER METCO. Thermal spray: Process description, properties and application
  
- [4] ORTUZAR MATURANA, Raúl. Desgaste y Recuperación. Universidad Técnica Federico Santa María, Valparaíso 1997
  
- [5] VILLAR JULIO, Particularidades de la reparación naval. Instituto Panamericano de ingeniería naval. Octubre 2008
  
- [6] SULTZER METCO. An introduction to Thermal spray
  
- [7] PRAXAIR – TAFSA. Engineering applications - Selection and design of coating systems.
  
- [8] POLAK, R., KREMSER F., Thermal Spraying between erosion and corrosion challenges. TLS Surface Engineering.
  
- [9] GAN Jo Ann, BERNDT Christopher C. Thermal Spray tips by Thermal Spray Society. Swinburne University of Technology Thermal Spray Group (SwinTS)
  
- [10] STREETER P, John D. introducción a la tecnología de rociado térmico y sus aplicaciones. EUTETIC – CASTOLIN
  
- [11] ASM INTERNATIONAL. Handbook of Thermal Spray Technology. 2004

- [12] ITSA -International Thermal Spray Association. Disponible en la web en [http://www.thermalspray.org/index.php?option=com\\_content&task=view&id=58&Itemid=92](http://www.thermalspray.org/index.php?option=com_content&task=view&id=58&Itemid=92)
- [13] KNIGHT. Thermal Spray: Past, Present and Future, a look at Canons and Nanosplats. Thermal Spray Term Paper – MATE-580. Drexel University, Philadelphia PA 19104
- [14] MESSER. Proyección térmica. Ingeniería de procesos y selección de gases protectores
- [15] LINDE ABELLO. Linspray. Tecnología de superficies.
- [16] COLONIA SURICHAQUI, Roberto Carlos. Físico Química de los recubrimientos delgados
- [17] CASTOLIN – EUTECTIC. Coating processes
- [18] EUTECTIC CORPORATION. Self bonding powders – Cold Process
- [19] Y. Y. WANG, et al., "Influence of substrate roughness on the bonding mechanisms of high velocity oxy-fuel sprayed coatings," Thin Solid Films, vol. 485, pp. 141-147, 2005.
- [20] STAIA, M.H., RAMOS, E. A., CARRASQUEROA, ROMAN A., LESAGEB, J., CHICOT D., MESMACQUE, G. Effect of substrate roughness induced by grit blasting upon adhesion of WC-17% Co thermal sprayed coatings. Thin Solids Films, pp 377-378. 2000.
- [21] MELLALI ,M., FAUCHAIS,P. GRIMAUD A. Influence of substrate roughness and temperature on the adhesion/ cohesion of alumina coatings

- [22] ASKELAND, Donad. Ciencia e Ingeniería de materiales. 3a ed. México: Thomson, 1998
- [23] EUTECTIC CASTOLYN. Technical Data Book
- [24] EUTECTIC CASTOLYN. Nickel-based alloy Eutalloy® 10224.
- [25] EUTECTIC CASTOLYN. Metaceram 23075.
- [26] J. HUERTAS, "Curso de diplomado de Control de la corrosión," Universidad Industrial de Santander. Bogotá. Colombia 2004., 2004.
- [27] J. G. J. AVILA, "La física y la química de la corrosión. La corrosión metálica como ciencia aplicada," Disponible en la web: <http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen/ciencia2/09/htm/sec> 2010.
- [28] J. GENÉSCA, "Más allá de la herrumbre," *México D. F.*, 1996.
- [29] PEREZ N: Electrochemistry and Corrosion Science. Boston: Springer US; 2004.
- [30] CRAMER, SD, COVINO BS, Jr.: ASM Handbook, Volume 13A - Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection. In.: ASM International; 2003.
- [31] ROBERGE, Pierre R. Handbook of Corrosion Engineering / Pierre R. Roberge.
- [32] ZHAO W.-M., et al., "Corrosion mechanism of NiCrBSi coatings deposited by HVOF," *Surface and Coatings Technology*, vol. 190, pp. 293-298, 2005.

- [33] KELLY, R. G. "Electrochemical Thermodynamics and Kinetics of Relevance to Corrosion," Corrosion technology, 2003.
- [34] SAN MARTÍN M., "Efecto de la temperatura en la evaluación de recubrimientos anticorrosivos," Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma de México., 2006
- [35] ASMIH Committee: ASM Handbook, Volume 05 - Surface Engineering. In.: ASM International; 1994.
- [36] .J. FLOREZ, "Influencia del sustrato en el comportamiento a la corrosión de películas de TaN," Tesis de maestría. Universidad Nacional Autónoma de México., 2003.
- [37] Y. VAN INGELGEM, et al., "Investigation of the first stages of the localized corrosion of pure copper combining EIS, FE-SEM and FE-AES," Electrochemical Acta, vol. 52, pp. 7642-7650, 2007.
- [38] S. D. CRAMER AND B. S. COVINO, JR., "ASM Handbook, Volume 13A - Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection," ed: ASM International, 2003.
- [39] R. G. KELLY, "Electrochemical Thermodynamics and Kinetics of Relevance to Corrosion," Corrosion technology, 2003.
- [40] LIU C, BI Q , LEYLAND A. , MATTHEWS A. An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behavior of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part I. Establishment of equivalent circuits for EIS data modeling. Corrosion Science P.1243-1256

- [41] A. A. CÁCERES JIMÉNEZ, "Corrosión erosión de nitruros de niobio, NbN," Tesis M.S., vol. Universidad Nacional de Colombia, Medellín, 2007.
- [42] E. ÇELİK, et al., "Effect of grit blasting of substrate on the corrosion behavior of plasma-sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 116-119, pp. 1061-1064, 1999.
- [43] A. M. U. PIRATOBA, J OLAYA, "Impedancia Electroquímica- Interpretación de diagramas típicos con circuitos equivalentes," *Revista Dyna.*, vol. 164, 2009.
- [44] A. Handbook, "Corrosion," *Science and Technology*. American Society of Metals. International Committee USA, vol. 13, 1992.
- [45] D. A. HARRINGTON and P. VAN DEN DRIESSCHE, "Mechanism and equivalent circuits in electrochemical impedance spectroscopy," *Electrochemical Acta*, vol. In Press, Corrected Proof.
- [46] P. A. SCHWEITZER, "Fundamentals of corrosion : mechanisms, causes, and preventative methods," Taylor & Francis Group, 2010.
- [47] M. R., "Comportamiento de películas delgadas de Níquel obtenidas por diferentes técnicas para la prevención de corrosión en medio amargo.," Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma de México., 2006
- [48] M. SAN MARTÍN, "Efecto de la temperatura en la evaluación de recubrimientos anticorrosivos," Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma de México., 2006.
- [49] M. T. ORAZEM, B., "Electrochemical Impedance Spectroscopy," John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2008.

- [50] X-Ray Fluorescence Spectroscopy [<http://www.amptek.com/xrf.html>]
- [51] D. A. BONELL, "Scanning probe microscopy and spectroscopy: theory, techniques, and applications," Edited by Dawn Bonnell. Wiley-VCH. Second Edition, 2001
- [52] OHRING M: Materials Science of Thin Films, 2 edn; 2001.
- [53] R. DHIMAN, et al., "Predicting splat morphology in a thermal spray process," Surface and Coatings Technology, vol. 201, pp. 7789-7801, 2007.
- [54] KIRKLAND AI, CHANG SLY, HUTCHISON JL: Science of Microscopy: Springer New York; 2007. J. E. R. H.D. HAGSTRUM, J.C. TRACY, "Electron spectroscopy of solid surfaces. Experimental methods in catalytic research," R.B Anderson y P.T. Dawson Editores. Academic Press 1976.
- [55] R. KUEHL, "Diseño de experimentos. Principios estadísticos para el diseño y análisis de investigaciones," Thomson Learning 2001.
- [56] "PURDUE UNIVERSITY," Disponible en: <http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm>, vol. Consultada el 1 Mayo 2011, 2011.
- [57] GmbH CZM: LSM 700 Operating Manual. Jena, Germany; 2009
- [58] A. Handbook, "Materials Characterization," Metals Handbook, vol. 10, 1986.
- [59] ZHENYU ZHANGA,, ZHIPING WANGB, BUNV LIANGA, Wear characterization of thermal spray welded Ni–Cr–B–Si–RE alloy coatings. Journal of materials processing technology 209 P. 1368–1374 (2009)

- [60] JUAN. F. FLORES, A. NEVILLE, N. KAPUR, A. GNANAVELU, Assessing the resistance of metal matrix composites and their microstructural integrity under erosion–corrosión. *Wear* 271 P. 1331– 1340 (2011)
- [61] SUSUMU UOZATO, KAZUHIRO NAKATA, MASAO USHIO. Evaluation of ferrous powder thermal spray coatings on diesel engine cylinder bores. *Surface & Coatings Technology* 200 P.2580 – 2586 (2005)
- [62] R. GONZÁLEZ, M. CADENAS, R. FERNÁNDEZ, J.L. CORTIZO, E. RODRÍGUEZ. Wear behavior of flame sprayed NiCrBSi coating remelted by flame or by laser. *Wear* 262 P. 301–307 (2007)
- [63] YINGNA N. WU,<sup>1</sup> YUZO KAWAHARA, KAZUYA KUROKAWA. Structure and oxidation resistance of plasma sprayed Ni–Si coatings on carbon steel. *Vacuum* 80 P. 1256–1260 (2006)
- [64] K.F. TAM, F.T. CHENG, H.C. MAN. Enhancement of cavitation erosion and corrosion resistance of brass by laser surface alloying with Ni–Cr–Si–B. *Surface and Coatings Technology* 149 P. 36–44 (2002)
- [65] V.A.D. SOUZA, A. NEVILLE. Aspects of microstructure on the synergy and overall material loss of thermal spray coatings in erosion–corrosion environments. *Wear* 263 P. 339–346 (2007)
- [66] M.J. TOBAR, C. ÁLVAREZ, J.M. AMADO, G. RODRÍGUEZ, A. YÁÑEZ. Morphology and characterization of laser clad composite NiCrBSi–WC coatings on stainless Steel. *Surface & Coatings Technology* 200 P. 6313–6317 (2006)
- [67] V.A. DE SOUZA, A. NEVILLE. Corrosion and erosion damage mechanisms during erosion–corrosion of WC–Co–Cr cermet coatings. *Wear* 255 P. 146–156 (2003)

- [68] GUOZHI XIE, XIAOYAN LIN, KEYU WANG, XIANGYIN MO, DONGJIE ZHANG, PINGHUA LIN. Corrosion characteristics of plasma-sprayed Ni-coated WC coatings comparison with different post-treatment. *Corrosion Science* 49 P. 662–671 (2007)
- [69] J.E. CHO, S.Y. HWANG, K.Y. KIM. Corrosion behavior of thermal sprayed WC cermet coatings having various metallic binders in strong acidic environment. *Surface & Coatings Technology* 200 P. 2653– 2662 (2006)
- [70] RAJEEV DHIMAN, ANDRÉ G. MCDONALD, SANJEEV CHANDRA. Predicting splat morphology in a thermal spray process. *Surface & Coatings Technology* 201 P. 7789–7801 (2007)
- [71] ASTM A 159-83. 2011. Standard Specification for Automotive Gray Iron Castings
- [72] ALUBRY FOUNDRY INCORPORATED. Standard Properties of Typical Brass, Bronze, & Aluminum Alloys
- [73] P.-P. JCPDS, “01-087-0712”
- [74] P.-P. JCPDS, “00-051-0939”
- [75] P.-P. JCPDS “00-001-1255”
- [76] WANG Y., XU Z. Nanostructured Ni–WC–Co composite coatings fabricated by electrophoretic deposition. *Surface and coating technology*. 2006. P 3896-3902
- [77] STROUMBOULI, M., GYFTOU P., PAVLATOU E.A., SPYRELLIS N. Codeposition of ultrafine WC particles in Ni matrix composite electrocoatings. *Surface and coating technology*. 2005. P 325-332

- [78] SHRESTHA, HODGKIESS, T, NEVILLE. Erosion–corrosion behavior of high-velocity oxy-fuel Ni–Cr–Mo–Si–B coatings under high-velocity seawater jet impingement
- [79] YUL CHO, Tong, HONG Jae Yoon, CHO Jae Young and others. Surface properties and tensile bond strength of HVOF thermal spray coatings of WC-Co powder onto the surface of 420J2 steel and the bond coats of Ni, NiCr, and Ni/NiCr. *Surface and Coatings Technology*. P. 3250–3253. 2009
- [80] MAGNANI, M., SUEGAMA P.H. Influence of HVOF parameters on the corrosion and wear resistance of WC-Co coatings sprayed on AA7050 T7. *Surface and Coatings Technology*. P. 4746-4757. 2008
- [81] GARCÍA José Andrés, VITOLA José, HUERTAS J., "Curso de diplomado de Control de la corrosión," Universidad Industrial de Santander. Bogotá. Colombia 2004., 2004.
- [82] SAHA G.C., KHAN T.I., ZHANG G.A. Erosion–corrosion resistance of microcrystalline and near-nanocrystalline WC–17Co high velocity oxy-fuel thermal spray coatings. *Corrosion Science* P.2106–2114. 2011
- [83] WOOD Robert J.K. Erosion–corrosion interactions and their effect on marine and offshore materials. *Wear* P.1012–1023. 2006
- [84] GAMBOA S.A., GONZALEZ-RODRIGUEZ J.G., Evaluation of the corrosion resistance of Ni–Co–B coatings in simulated PEMFC environment. *Electrochemical Acta* P. 4045–4051. 2006
- [85] BENDEZÚ, R. P. G. R. del P. H., A. C. Neiva and H. G. de Melo, "EIS and Microstructural Characterization of Artificial Nitrate Patina Layers Produced at Room

Temperature on Copper and Bronze," J. Braz. Chem. Soc, vol. Vol. 18, No. 1, 54-64, 2007

- [86] CHIPATECUA YL: Resistencia a la Corrosión de Multicapas Nanométricas de CrNX / Cr Depositadas con Magnetron Desbalanceado. Maestría. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia; 2011.
- [87] ORTEGA Turcio- D, RODIL SE, MUHL S: Corrosion behavior of amorphous carbon deposit in 0.89% NaCl by electrochemical impedance spectroscopy. Diamond and Related Materials 2009, 18(11):1360-1368.
- [88] POMBO RODRÍGUEZ Regina, PAREDES WIDO Ramón, Schereinier, CALIXTO, Alfredo Comparison of aluminum coatings deposited by flame spray and by electric arc spray. Physical and Mechanical Engineering Departments, University of Paraná.
- [89] MUÑOZ Jorge CORONADO John, Análisis mecánico y tribológico de los recubrimientos Fe-Cr-Ni-C y Ni-Al-Mo. Universidad del Valle.
- [90] MARULANDA José, TRUJILLO Gonzalo, Recuperación de piezas desgastadas con recubrimientos protectores. Universidad Tecnológica de Pereira
- [91] KAHRAMANA, Nizamettin, GÜLENC.Behcet. Abrasive wear behavior of powder flame sprayed coatings on steel substrates. Gazi University, Institute of Science and Technology
- [92] KUEHL. R. Diseño de experimentos. Principios estadísticos para el diseño y análisis de investigaciones. Thomson Learning.
- [93] TORRES LUQUE, Magda Marcela. Estudio comparativo del proceso de corrosión en recubrimientos cerámicos, metálicos y orgánicos mediante técnicas electroquímicas. Tesis de Maestría en Materiales y procesos. Universidad Nacional de Colombia. 2010

