Capítulo 3

3 Desarrollo experimental

3.1 Procedimiento experimental

En este capítulo se expondrá el desarrollo experimental de toda la investigación, los parámetros utilizados tanto para las pruebas de corrosión como para el estudio microestructural, el diseño de experimentos y las hipótesis de investigación. La Figura 3-1 describe el procedimiento empleado.

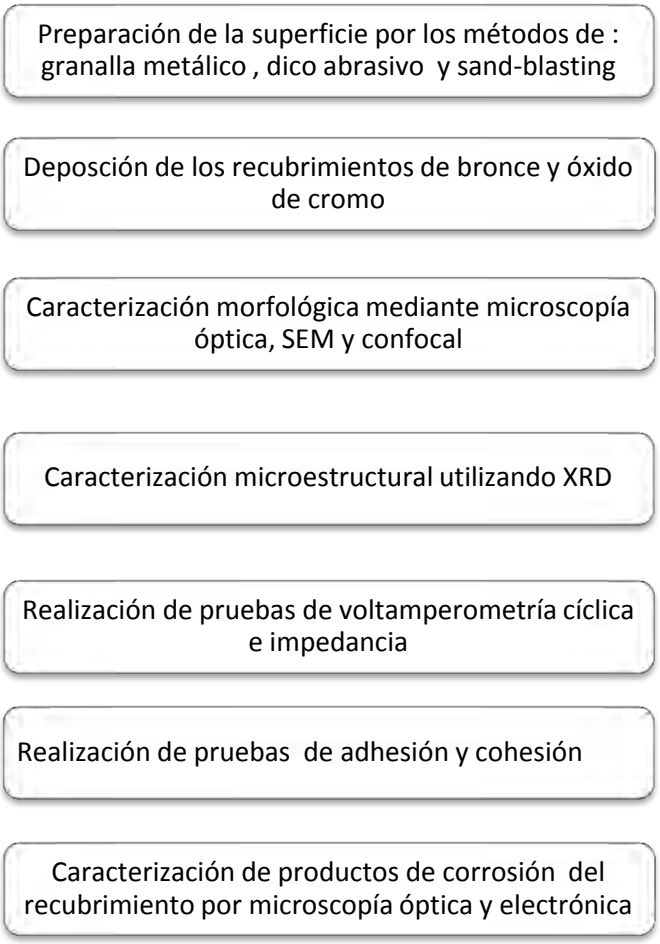


Figura 3-1: Desarrollo experimental

3.2 Prepararación de la superficie

El sustrato utilizado fue un bronce fosforado de una pulgada de diámetro y un espesor aproximado de 3 mm, l sustrato fue previamente lijado con un tamaño de grano de 80. La preparación se realizó con el objetivo de limpiar la superficie y lograr una rugosidad apropiada para mejorar la adherencia, los métodos utilizados fueron:

- Granallado con Al_2O_3:

Se utilizó primero alúmina con un tamaño de partícula de 100 µm, con una presión de 100 psi, durante 10s, después se proyecto un tamaño de partícula aproximadamente de 500 µm bajo las mismas condiciones de presión y tiempo.

- Arenado:

Se utilizó arena comercial, con un tamaño aproximado de partícula de 200 µm, se realizó en la misma cámara con una presión de 100 psi y tiempo de 10s.

- Disco abrasivo:

Se utilizó un disco abrasivo de una pulidora marca Black Decker durante 10 s.

3.3 Deposición de los recubrimientos

Después de realizada la preparación de la superficie, se aplicó un desengrasante, y se secó con aire. El equipo utilizado fue una pistola Castodyn 8000, que es un equipo oxiacetilénico modular. Los pasos para la deposición de los recubrimientos fueron los siguientes:

- Ensamble de la pistola utilizando los módulos de proyección SSM10 para Proxon 21021 (aleción que permite dar una mejor adherencia al recubrimiento) y SSM30 para Metaceram 25050, cada uno con su correspondiente inyector.
- Conexión a los suministros de oxígeno, acetileno y aire comprimido, utilizando los acoples rápidos para cada entrada.
- Instalación del contenedor de polvo en su respectivo soporte con ajuste por medio del obturador en la posición verde.

La deposición se realizó en los siguientes pasos:

1) Se realizó primero un calentamiento, primero en la parte posterior de la probeta y después en la cara donde se depositará el recubrimiento, está no excedía los 150 °C.

2) Puesta a punto del encendido del equipo: Primero se proyectó el material sin aire, lo cual permitió que se produzca mejor la reacción exotérmica.

3) Los recubrimientos se proyectaron con los parámetros mostrados en la Tabla 3-1:.

Tabla 3-1: Parámetros de deposición de los recubrimientos

PARÁMETRO	Ni-Al	Cr_2O_3	Bronce
Presión de oxígeno [bar]	4	4	4
Presión de acetileno [bar]	0.7	0.7	0.7
Presión de aire comprimido [bar]	0.6	0.6	0.6
Distancia de proyección [mm]	150	85	150

La secuencia para realizar el proceso, fue la siguiente

- Verificar longitud de la distancia de proyección.
- Verificar que la válvula de aire se encuentra cerrada (Botón rojo pulsado).
- Verificar la posición del diafragma según recomendaciones del catálogo.
- Mover la palanca de cierre rápido hacia adelante para permitir paso de la mezcla oxiacetilénica.
- Encender la llama por medio de una chispa.
- Regular la llama con la válvula de control de acetileno, hasta lograr que los haces que salen de la boquilla tengan una longitud similar a la de las patas del módulo de proyección.
- Dirigir la pistola hacia el sustrato perpendicularmente.
- Abrir la válvula de aire comprimido (Botón verde pulsado) para permitir el paso de material de aporte.
- Hacer pasadas lentas proyectando el material de aporte, una y otra vez sobre el sustrato hasta lograr el espesor deseado.
- Cerrar la válvula de aire comprimido.
- Mover hacia atrás la palanca de cierre rápido.

3.4 Análisis microestructural

3.4.1 Preparación metalográfica

Se realizaron cortes transversales de las probetas del recubrimiento depositadas, se montaron sobre baquelita en frío, se utilizó lija con un grano de 1200, puesto que si se llevan a espejo se corría el riesgo de desprendimiento del recubrimiento. Este análisis se realizó con un microscopio óptico LECO de lentes convexas con aumento de 500X.

3.4.2 Análisis por SEM

Se realizaron barridos con un equipo FEI QUANTA 200 que 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. La prueba de caracterización de composición química no fue posible realizarla, debido a un daño en el vacío. Se reemplazo ésta medición con la de fluorescencia de rayos X, y fue complementada con las mediciones en el microscopio confocal. Se alcanzaron magnificaciones hasta 1600X, se realizaron medidas sobre la superficie y sobre probetas montadas en baquelitas para observar la sección trasversal de los recubrimientos. Las imagénes se tomaron antes y después de la prueba de corrosión.

3.4.3 Análisis por difracción de rayos X

Se realizaron análisis de fases presentes en la superficie utilizando el equipo disponible en la Universidad Nacional sede Bogotá, el cual es un Panalytical X´Pert PRO MPD con un equipo X-pert Pro Panalytical con la línea monocromática kα del cobre (1,540998Å) trabajando a 45 kV y 40 mA. El rango de barrido fue de 20° a 80°, con tamaño de paso de 0.02° en modo continuo.

3.4.4 Análisis por Fluorescencia de Rayos X

Se realizaron análisis de los elementos presentes de los recubrimientos antes y después de corrosión y también del sustrato de bronce. Se realizó una limpieza antes de ser analizados con acetona e isopropanol con un limpiador ultrasónico. El equipo utilizado fue un Espectrómetro de Fluorescencia marca Philips modelo MagiXPro.

3.4.5 Análisis de la rugosidad por microscopio confocal laser

Se realizaron análisis de la superficie de los recubrimientos para hallar el valor de rugosidad R_a y R_{Sa} con un microscopio laser confocal marca Zeiss referencia LSM 700. Poder de resolución máximo de 250 nm, proporcionando imágenes con un aumento máximo de 100X.

3.5 Pruebas electroquímicas

Previamente los recubrimientos fueron limpiados y desengrasados con acetona e isopropanol en ultrasonido durante 5 minutos en cada solución y secados con aire. Las pruebas se realizaron en una celda como la mostrada en la Figura 3-2:. Se empleo un contraelectrodo de grafito de alta pureza y un electrodo de referencia de calomel saturado, utilizando un puente salino entre el electrodo de referencia y la celda. Todas las mediciones se realizaron dentro de una *jaula de Faraday* de manera que se garantizara la anulación de efectos de los campos electromagnéticos externos.

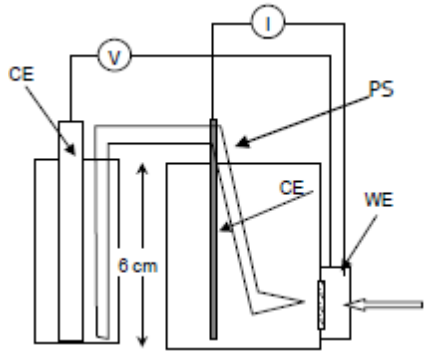


Figura 3-2: Plano lateral de la celda utilizada para la realización de las pruebas electroquímicas [80]

3.5.1 Voltamperometría cíclica

Las pruebas de voltamperometría se realizaron con un equipo ACM Instruments. Se siguieron las recomendaciones de la norma ASTM G5. Los ensayos de voltamperometría cíclica se realizaron en las siguientes condiciones:

- Solución a temperatura ambiente de NaCl al 3%
- Potencial inicial (Ei): -500 mV
- Potencial final (E_f): 1000 mV
- Velocidad de barrido: 50 mV/s
- Ciclo: 1
- Área de la muestra expuesta a la solución: 0.196 cm^2.
- La medición se realizó después de 45 min de inmersión de la muestra en la solución, permitiendo que el potencial se estabilizara.

3.5.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica

Las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se aplicaron al sustrato de bronce pulido con disco abrasivo y preparados con granallado con alúmina y arena, y sobre los recubrimientos de Cr_2O_3 y bronce. Se uso un potenciostato marca GAMRY Reference 600 y el procedimiento para los ensayos se realizó siguiendo las recomendaciones de la norma ASTM G5, las condiciones experimentales para el desarrollo del experimento fueron las siguientes:

- Una solución de NaCl al 3% y temperatura ambiente
- Frecuencia inicial: 100 (mHz).
- Frecuencia final: 0.01 (KHz).
- Voltaje AC: 10 (mV).
- Área de la muestra expuesta a la solución: 0.196 (cm^2).
- En todos los casos para la primera medición se permitió un tiempo de 45 minutos para la estabilización de la solución después de la inmersión de la muestra.
- Las mediciones se realizaron después de 1, 24, 48, 72 y 168 horas de estar inmersa la muestra en la solución, a fin de evaluar el comportamiento a la corrosión de los diferentes recubrimientos.

3.5.2.1 Corriente y potencial de corrosión

A partir de las curvas potenciodinámicas se obtuvieron los valores de corriente de corrosión y potencial de corrosión mediante la extrapolación Tafel usando el software Analysis de ACM Instruments.

3.5.2.2 Índice de porosidad

Se determinó el índice de porosidad total a través de la Ecuación (3.1) [61, 66].

$$P = \frac{R_{ps}}{R_{pc}} * 10^{-\frac{\Delta E_{corr}}{\beta_a}} \tag{3.1}$$

Donde R_{ps} es la resistencia a la polarización del sustrato de bronce fosforado, R_{pc} es la resistencia a la polarización del recubrimiento, ΔE_{corr} es la diferencia entre el potencial de

corrosión del recubrimiento y del sustrato y β_a es la pendiente de Tafel anódica obtenida con la técnica de extrapolación Tafel.

3.5.2.3 Circuitos Eléctricos Equivalentes

Los resultados del ensayo de EIS fueron modelados a partir de un circuito eléctrico equivalente con el software Gamry Echem Analyst.

3.6 Diseño de experimentos

3.6.1 Número de replicas de cada tratamiento

Se realizó una prueba piloto, que permitió determinar el número de réplicas a utilizar en el trabajo. El número de réplicas necesario está influenciado primordialmente por cuatro factores que se requieren para los cálculos, debido a que anteriormente se realizó una prueba piloto es posible establecer este valor, teniendo en cuenta los siguientes valores:

- La varianza (σ^2).
- El tamaño de la diferencia entre las dos medias (δ).
- El nivel de significancia de la prueba (α), o la probabilidad del error tipo 1
- La potencia de la prueba 1 - β, o la probabilidad de detectar δ donde β es la probabilidad del error tipo 2.

El número de réplicas necesarias para cada grupo en tratamiento, r, para alternativas bilaterales se estima mediante la Ecuación (3.2) según los datos obtenidos en la prueba piloto.

$$r \geq 2\left[Z\frac{a}{2} + Z\beta\right]^2 \left(\sigma/\delta\right)^2 \tag{3.2}$$

En la Tabla 3-2: se muestran los datos obtenidos durante la prueba piloto de EIS realizada el 2009-II para el recubrimiento Metaceram 25050 sobre bronce. En la Tabla 3-3: están tabulados los valores para una potencia 1 – β, un nivel de significancia α, una diferencia significativa δ y un porcentaje de variación %CV, para la prueba que se le realizó al recubrimiento de óxido de cromo en el experimento de corrosión sobre bronce. No se dispone de datos para el recubrimiento de bronce (Proxon 21071), pero se asumirán los

mismos valores ya que el equipo y las mediciones no presentan una significativa variación [73].

Tabla 3-2: Datos de corriente y voltaje de corrosión obtenidos en la prueba piloto para el recubrimiento Cr_2O_3 sobre bronce

Muestra	I_{corr} (A)	E_{corr} (V)
Probeta 1	7,71E-6	-2,12E-1
Probeta 2	7,18E-6	-2,34E-1
Probeta 3	6,77E-6	-2,27E-1
Probeta 4	7,39E-6	-2,54E-1
Probeta 5	1,40E-5	-1,85E-1

Tabla 3-3: Número de réplicas obtenidas para el recubrimiento Cr_2O_3 sobre bronce

%CV	1-β	%δ			
		α = 0.05		α = 0.1	
		0.6e-5	0.8e-5	0.6e-5	0.8e-5
9.19e-12	**.90**	5	3	4	2
9.19e-12	**.95**	6	3	5	3

Según lo reportado en la literatura lo más común en investigación es usar un nivel de significancia de 0.05 y un error tipo 1 de 0.95. Se encuentra que en común con ese nivel de significancia 3 réplicas sería lo ideal con un tamaño de diferencia significativo. Por lo que se definirá como número de réplicas para todos los tratamientos la cantidad de tres (3). Como prueba de control se realizará también un ensayo sobre el bronce sin recubrimiento, para comparar con la deposición hecha. Se realizará el mismo número de réplicas, pero no se incluirá dentro del diseño.

3.6.2 Tratamientos

El diseño experimental es un diseño factorial con tres factores, sustrato, recubrimiento y método de preparación, 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. En la Tabla 3-4: se presentan los niveles y los factores y en la Tabla 3-5: todas las combinaciones y los tratamientos.

Tabla 3-4: Factores y niveles del diseño de experimentos

FACTOR	NIVEL
Sustratos	Bronce fosforado, Bronce fosforado con capa base
Recubrimiento	Cr_2O_3, bronce
Método	Granallado por arena, Granallado metálico y Pulidora disco abrasivo

Tabla 3-5: Tratamientos para el diseño de experimentos

SUSTRATO	RECUBRIMIENTO	PREPARACIÓN SUPERFICIAL	NOMENCLATURA	TRATAMIENTO	ABREVIATURA
Bronce	**Metaceram 25050**	Granallado por arena	**(1+ +)**	**1**	**BA**
		Granallado metálico	**(1+ -)**	**2**	**BG**
		Pulidora disco abrasivo	**(1- +)**	**3**	**BP**
Bronce con capa base	**Metaceram 25050**	Granallado por arena	**(1- -)**	**4**	**BBA**
		Granallado metálico	**(2+ +)**	**5**	**BBA**
		Pulidora disco abrasivo	**(2+ -)**	**6**	**BBP**
Bronce	**Proxon 21071**	Granallado por arena	**(2- +)**	**7**	**CA**
		Granallado metálico	**(2- -)**	**8**	**CG**
		Pulidora disco abrasivo	**(3+ +)**	**9**	**CP**
Bronce con capa base	**Proxon 21071**	Granallado por arena	**(3+ -)**	**10**	**CBA**
		Granallado metálico	**(3- +)**	**11**	**CBG**
		Pulidora disco abrasivo	**(3- -)**	**12**	**CBP**

El modelo estadístico está dado por la Ecuación (3.3).

$$\gamma_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \tau_k + (\alpha\beta)_{ij} + (\alpha\tau)_{ik} + (\beta\tau)_{jk} + (\alpha\beta\tau)_{ijk} + \varepsilon_{ijk} \tag{3.3}$$

para i = 1, . . . , a j = 1, . . . , b, k = 1, . . . , n donde:

μ es el efecto medio global.

αi es el efecto incremental sobre la media causado por el nivel i del sustrato.

βj es el efecto incremental sobre la media causado por el nivel j del recubrimiento.

Τk es el efecto incremental sobre la media causado por el nivel k del método.

(αβ)ij el efecto incremental sobre la media causado por la interacción del nivel i del sustrato y el nivel j del recubrimiento.

(αΤ)ik el efecto incremental sobre la media causado por la interacción del nivel i del sustrato y el nivel k del método.

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

$(\alpha\beta T)ijk$ 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.

εijk el término de error

Donde se supondrá que las Ecuaciones (3.4) y (3.5) se cumplen.

$$ {}_{i=1}^{a}\alpha_i = {}_{j=1}^{b}\beta_j = {}_{i=1}^{a}(\beta\alpha)_{ij} = {}_{j=1}^{b}(\beta\alpha)_{ij} = 0 \quad (3.4)$$

$$\varepsilon_{ijk} \sim N\ 0, \sigma^2 \quad (3.5)$$

3.6.3 Respuestas

Con el fin de determinar si el método de preparación y el uso de capa base tiene un efecto estadísticamente significativo para el comportamiento frente a la resistencia a la corrosión, se realizó un análisis de varianza factorial.

3.6.4 Modelo de análisis de varianza

Las hipótesis estadísticas según el modelo planteado son:

Método de preparación:

H_0: Los efectos del método de preparación son nulos.

H_1: El método de preparación produce un efecto significativo sobre la respuesta.

Capa base:

H_0: Los efectos de la capa base son nulos.

H_1: El método de preparación produce un efecto significativo sobre la respuesta.

El nivel de confianza empleado fue del 95%, por tal razón el valor de α será de 0.05 y para comprobar si se acepta la hipótesis nula el p-valor tendrá que ser mayor a 0.05, de lo contrario para un p-valor menor a 0.05 se aceptará la hipótesis alterna.

Capitulo 4

4 Resultados y discusión

4.1 Análisis microestructural

4.1.1 Sustrato

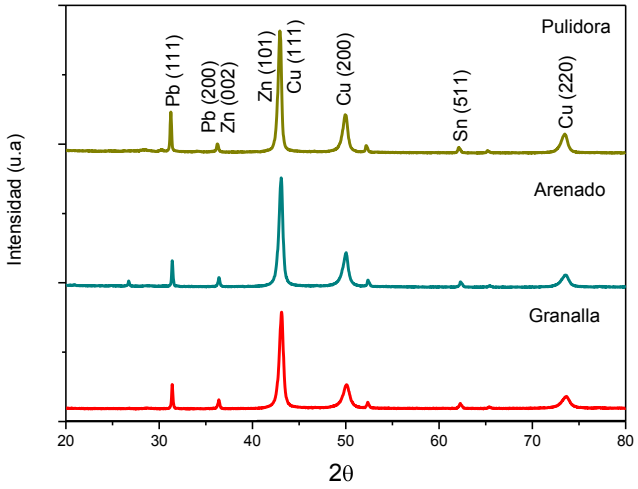
En la Tabla 4-1: se presentan los resultados de la caracterización del sustrato por medio de la técnica de Fluorescencia de Rayos X. Se corrobora que es un bronce fosforado aunque se obtiene el valor mínimo para el porcentaje de bronce y los máximos para Pb, Sn y Zn, los otros elementos se pueden considerar como impurezas.

Tabla 4-1: Composición química del bronce fosforado

Elemento	Cu	Zn	Pb	Sn	Fe	S	Ni	Nb
%	84,37	7,071	5,791	2,595	0,072	0,059	0,023	0,019

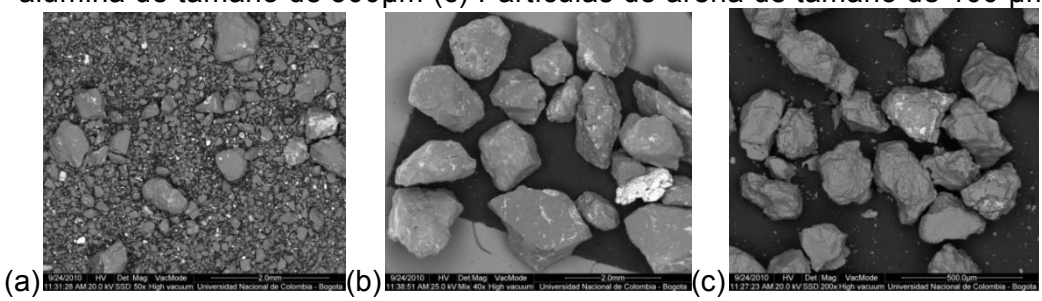
En la Figura 4-1: se muestra el espectro de XRD del sustrato después de ser tratado con disco abrasivo y granallado con arena y alúmina. Se encontraron solo los picos del sustrato de fase α del cobre que es el mayor elemento aleante presente en el sustrato; estos se encuentran en los picos 43.13, 50.08 y 73.65 de estructura atómica FCC, de acuerdo con la carta 01-070-3038 [81]. Estos picos están de acuerdo con los estudios de Afshar et al.[82], Hwang et al. [83] y Balajii et al.[84]. No se encontraron otras fases como ε o Cu_3P [83]. El plomo se detectó en las posiciones 31.39 y 36.34 de estructura atómica FCC, que concuerda con la carta 00-001-0972 [85]. También se detecto la presencia de estaño de estructura FCC, que se aprecia en el pico 73.4, que coincide con la carta 01-089-4789 [86] y adicionalmente con lo estudiado por Balaji et al. [84]. Por último es posible observar la presencia de zinc en los picos 36.34 y 43.13 de estructura hexagonal con direcciones (002) y (101), respectivamente; que concuerdan con la carta 03-065-5973 [87]. Los elementos de la de alúmina o sílice después del proceso de granallado no se detectan en ninguno de los espectros.

Figura 4-1: Difractograma del sustrato de bronce preparado con pulidora, con granalla metálica y arenado.



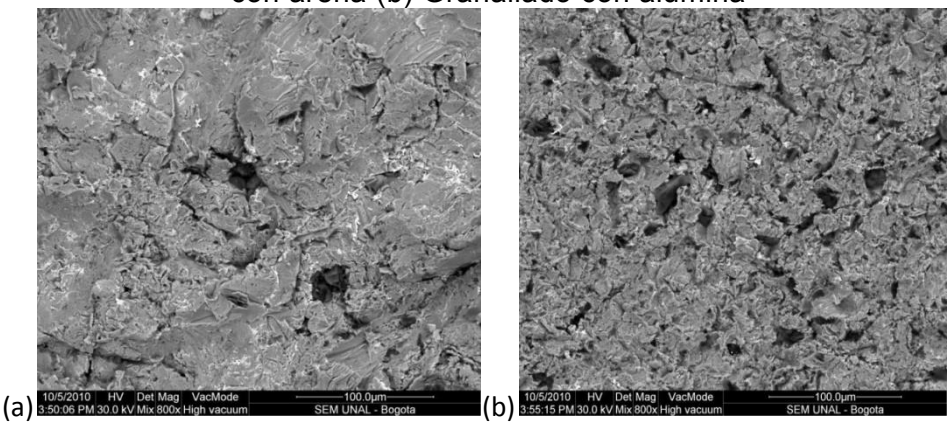
En la Figura 4-2: se muestra una micrografía SEM de las partículas utilizadas durante el proceso de preparación de la superficie del granallado con Al_2O_3 y arena. El proceso de granallado metálico se realizó con dos tamaños de partícula diferentes de partículas con el fin de darle mayor adherencia por el aumento de la rugosidad. Se observa que son partículas irregulares y con formas puntiagudas lo que resulta en mayor rugosidad.

Figura 4-2: (a) Partículas de alúmina con tamaño de grano 50 µm (b) Partículas de alúmina de tamaño de 500µm (c) Partículas de arena de tamaño de 100 µm



La micrografía superficial después de realizados los procedimientos de preparación de superficie se presenta en la Figura 4-3:. Aparentemente se forma una región más rugosa con el proceso de granallado con alúmina, debido al tamaño de partícula utilizado durante el procedimiento (500 µm) comparado con el de arena (100 µm). La morfología obtenida por el proceso de granallado con alúmina genera más puntos de anclaje.

Figura 4-3: Micrografía SEM a 800X del sustrato de bronce después de (a) Granallado con arena (b) Granallado con alúmina



4.1.1.1 Medición de la rugosidad

En la Tabla 4-2: se presenta la rugosidad superficial R_{Sa} y el valor medio de la rugosidad aritmética R_a del sustrato de bronce preparado con pulidora con disco abrasivo, granallado con arena y granallado con alúmina con dos tamaños de partículas diferentes, primero se aplicó el tamaño de partícula de 50 µm y después del de 500 µm, sobre la misma muestra. Se observa que el mayor valor de la rugosidad se presenta en la superficie granallada con alúmina con tamaño de partícula de 500 µm, el valor más bajo se presenta en la superficie granallada con arena con tamaño de partícula de 100 µm, la rugosidad de la superficie preparada con pulidora también es baja. En las Figura 4-4: aFigura 4-6: se presentan las imágenes topográficas obtenidas por medio del microscopio confocal para el sustrato de bronce con diferentes preparaciones, se observa la diferencia clara del perfil de rugosidad de la superficie preparada con alúmina (Figura 4-6:).

Tabla 4-2: Rugosidad promedio del sustrato de bronce con distintas preparaciones de superficie

MATERIAL	RSa [µm]	Ra [µm]
Disco abrasivo	6.78	7.181
Alúmina (50 µm)	9.891	8.668
Alúmina (500 µm)	12.017	12.170
Arena (100 µm)	4.420	3.979

Figura 4-4: Análisis topográfico del sustrato de bronce preparado con pulidora con disco abrasivo.

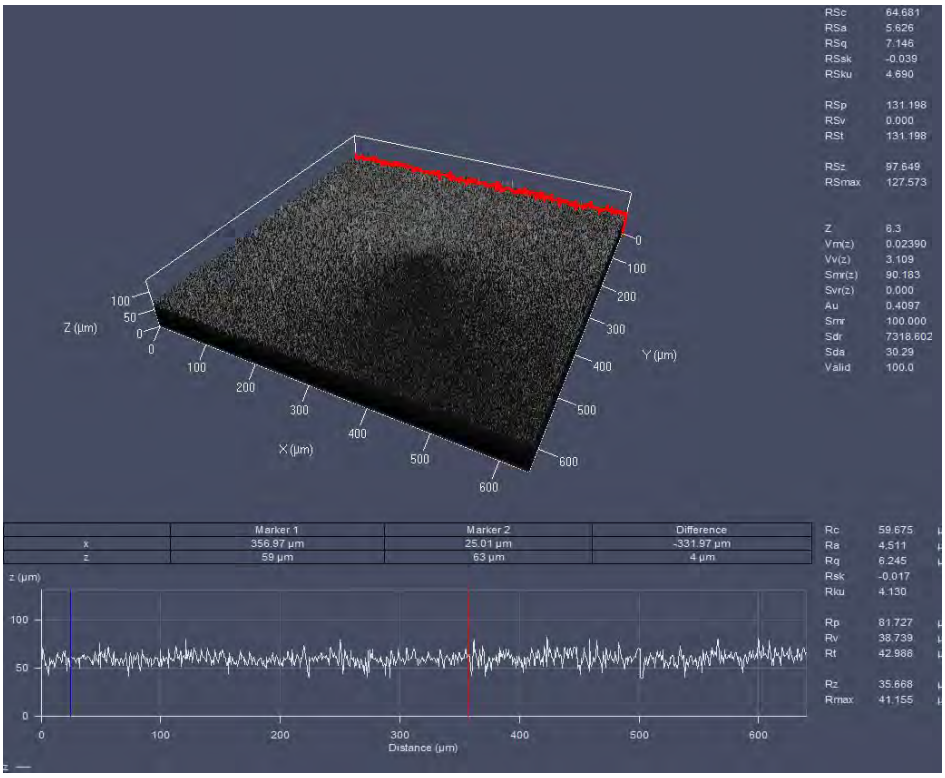


Figura 4-5: Análisis topográfico del sustrato de bronce preparado con granalla con arena.

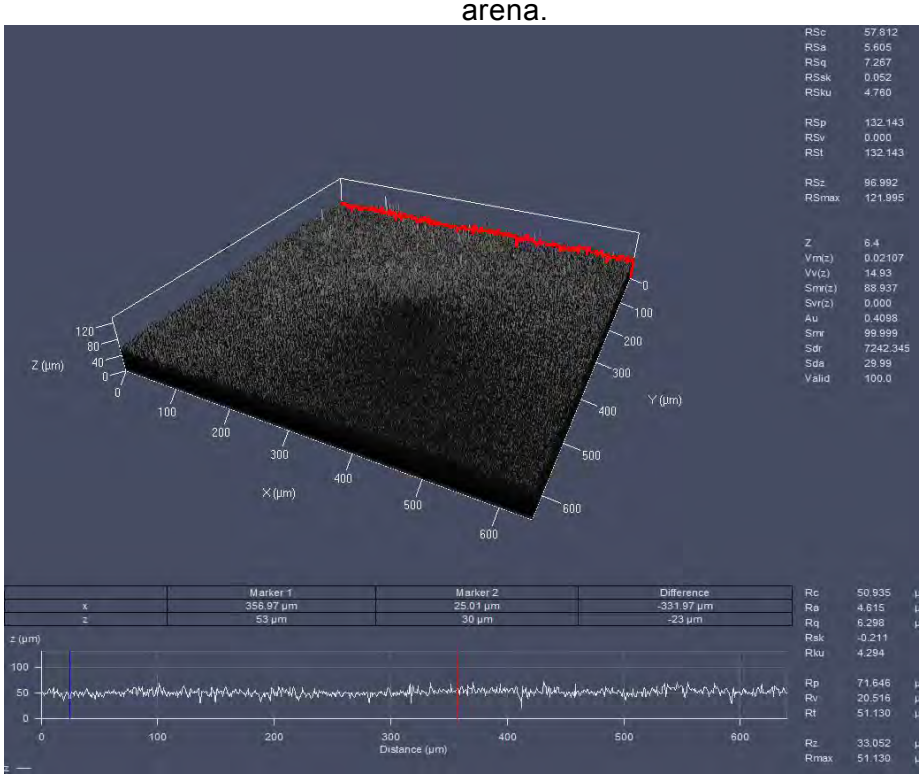
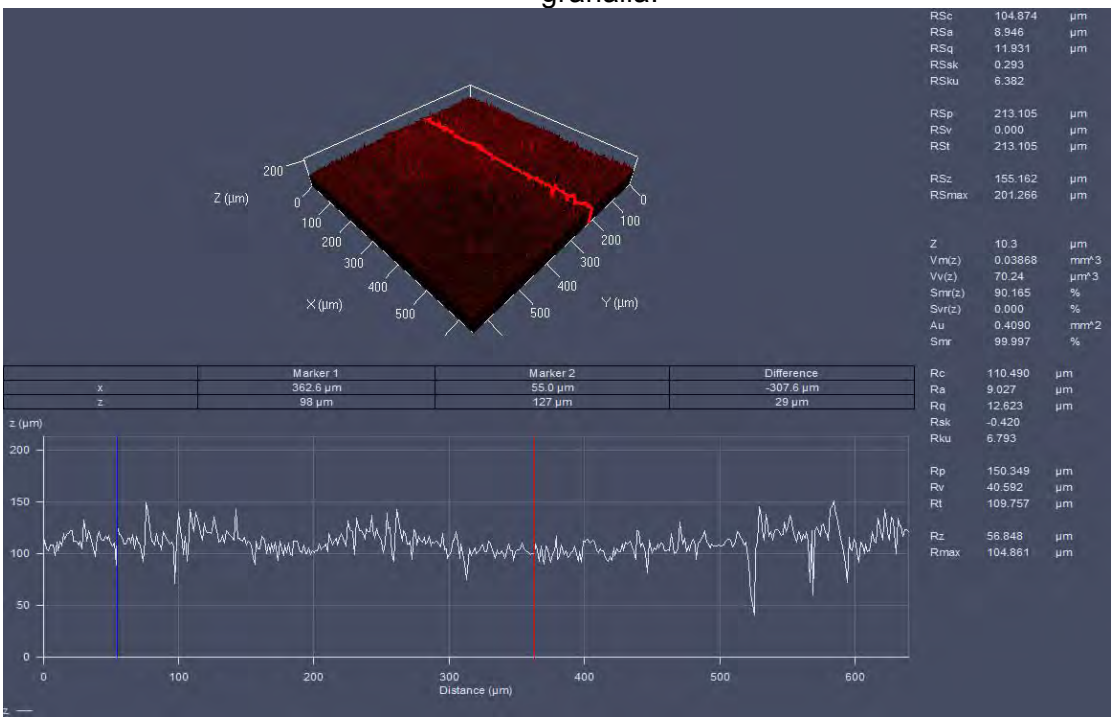


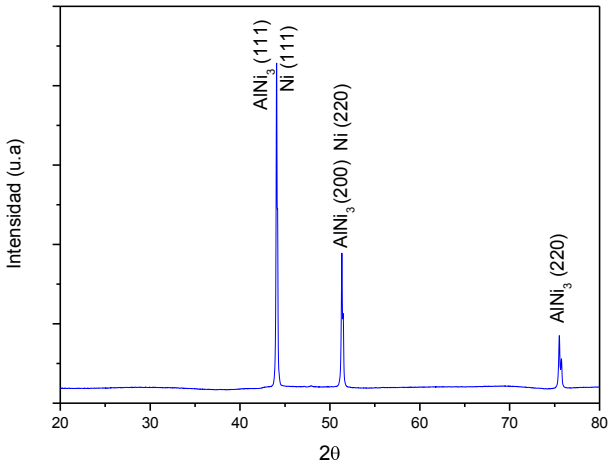
Figura 4-6: Análisis topográfico del sustrato de bronce preparado con granalla con granalla.



4.1.2 Polvo del recubrimiento de capa de liga Ni-11%(Al, Mo)

Se caracterizó el polvo utilizado como capa base de liga Ni-11%(Al, Mo). El difractograma se muestra en la Figura 4-7:. Se puede observar un solapamiento en el pico 51.32 del compuesto $AlNi_3$ de dirección (200) que concuerda con la carta 03-065-0430 [88] y el níquel con dirección (220) cuya carta es 00-003-1043 [89], ambos de estructura cúbica. En el pico 44.05 y 75.53 es posible ver de nuevo el compuesto $AlNi_3$ con direcciones (111) y (220). No se observan óxidos de aluminio, ni compuestos de Molibdeno. En el pico 75.53 se observan dos picos que son los de la línea espectral kα y kβ del pico de $AlNi_3$. Estos resultados concuerdan con los de los investigadores Cunguan Xu at al.[90].

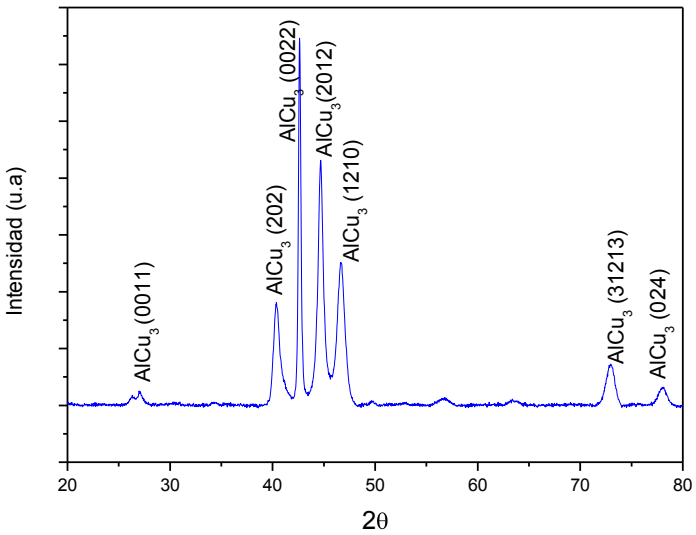
Figura 4-7: Difractograma del polvo utilizado como capa base Ni-Al



4.1.3 Polvo de bronce al aluminio (Cu-Al)

El difractograma del polvo autofundente de bronce al aluminio se presenta en la Figura 4-8:. Se muestra un claro patrón con el del $AlCu_3$ en los picos 27.16, 40.28, 42.73, 44.88, 78.30 y 76.89 de estructura ortorrómbica de la fase martensita que concuerda con la carta 00-028-0005 [91], no se observa presencia de hierro. Estos resultados concuerdan con los encontrados por otros investigadores como Wang Liang at al. [92].

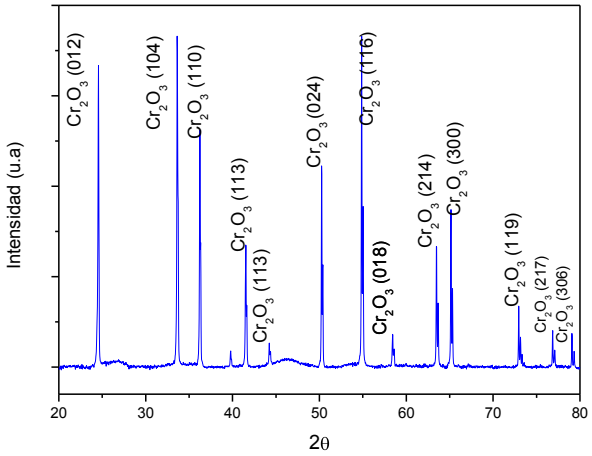
Figura 4-8: Difractograma del Polvo Cu-Al.



4.1.4 Polvo del recubrimiento Cr_2O_3

En la Figura 4-9: se presenta el difractograma del recubrimiento de óxido de cromo. Se observa en los picos 24.49, 33.58, 36.17, 39.74, 41.45, 44.17, 50.19, 54.82, 58.36, 63.41, 65.06, 72.91, 76.78 y 79.03 la presencia de Cr_2O_3 que cristaliza en sistema romboédrica según la carta 00-002-1362 [93]. Estos resultados están en concordancia con lo investigado por otros autores Cellard et al. [94-95].

Figura 4-9: Difractograma del polvo del recubrimiento Cr_2O_3.

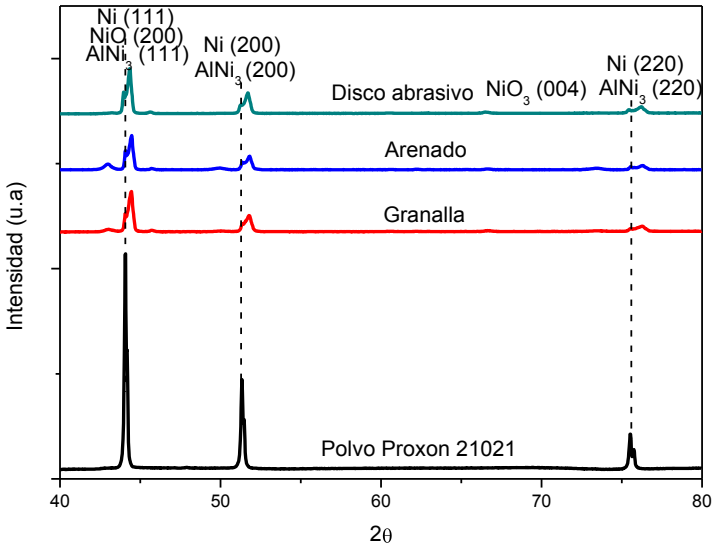


4.1.5 Recubrimiento de capa base Ni-Al

Después de depositado el recubrimiento, se compararon los difractogramas con el del polvo de capa base Ni-11%(Al, Mo), ver Figura 4-10:. Se encontró que los tres espectros eran iguales, es decir, no había ningún aporte de alúmina o arena. Se observan en los picos 44.11, 51.39 y 75.64 el compuesto $AlNi_3$ de estructura cúbica de la carta 03-065-0430 [88], los cuales también se hallaron en el difractograma del polvo base de liga mostrado en la Figura 4-7:. A su vez, durante la deposición del recubrimiento base se puede observar nuevas señales del níquel de estructura cúbica (carta 00-003-1043 [89]), además del que se aprecia en la Figura 4-7:, estos picos se encuentran muy cercanos a los del $AlNi_3$, los picos fueron 44.37, 51,59 y 76.08. Se encontró también en el pico 73.52 NiO (bunsenita) que corresponde a la carta 00-001-1239 [96]; y en el pico 66.64 Ni_2O_3, (carta 00-014-0481 [97]). Estos óxidos se formaron durante la interacción del níquel de la aleación con el oxígeno del aire durante la proyección del recubrimiento hacia el sustrato. Los picos 42.99 y

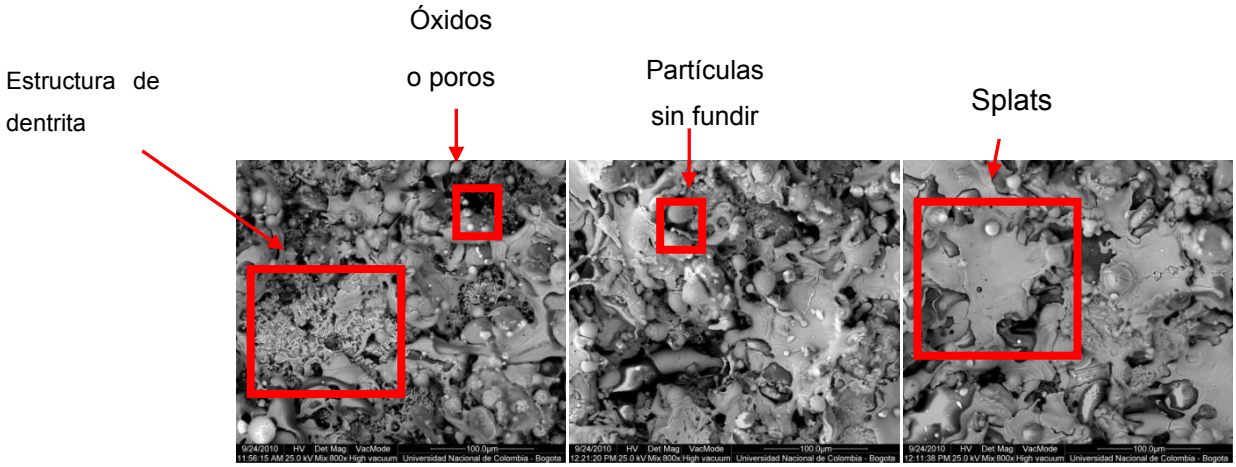
45.72 se presentan debido a la desviación de la línea espectral kβ y kα que corresponden al cobre. También, se observa un corrimiento de los picos a la derecha, lo que se puede deber a la creación de esfuerzos residuales compresivos durante la deposición del recubrimiento [7].

Figura 4-10: Difractograma del recubrimiento Ni-Al depositado sobre los sustratos después del proceso de disco abrasivo, granallado con Al_2O_3 y arena.



En la Figura 4-11:, se pueden observar las micrografías SEM del recubrimiento de la capa base sobre las tres preparaciones de superficie. Es posible apreciar que la base depositada sobre el recubrimiento granallado con arena es más homogénea, posiblemente por su más baja rugosidad; mientas que la depositada con granallado con Al_2O_3 parece más heterogénea y con una estructura en forma de dendrita, posiblemente porque no se realizó un correcto pre-calentamiento sobre la superficie [41]. En general en todas las micrografías se observan partículas sin fundir o semi-fundidas, óxidos y poros.

Figura 4-11: Micrografía SEM a 800X del recubrimiento Ni-Al sobre superficies (a) Granallado con Al_2O_3 (b) Pulidora con disco abrasivo (c) Granallado con arena.



4.1.6 Recubrimiento Cu-Al

En la Tabla 4-3: se presentan los resultados de la caracterización por medio de la técnica de Fluorescencia de Rayos X para el recubrimiento Ni-11%(Al, Mo). Se observa que hay un porcentaje elevado de Al, y no se detecta la presencia de Mo. Al comparar con la composición química de bronces al aluminio [98], no se encontraron composiciones similares, ya que en los bronces al aluminio comerciales el porcentaje no sobrepasa el 5%. Por lo que se puede pensar que el alto contenido de aluminio le proporcionará mejoras propiedades frente a la corrosión por la capacidad de formar un óxido que podría actuar como barrera frente a la corrosión [98]. Los otros elementos aleantes típicos fueron detectados.

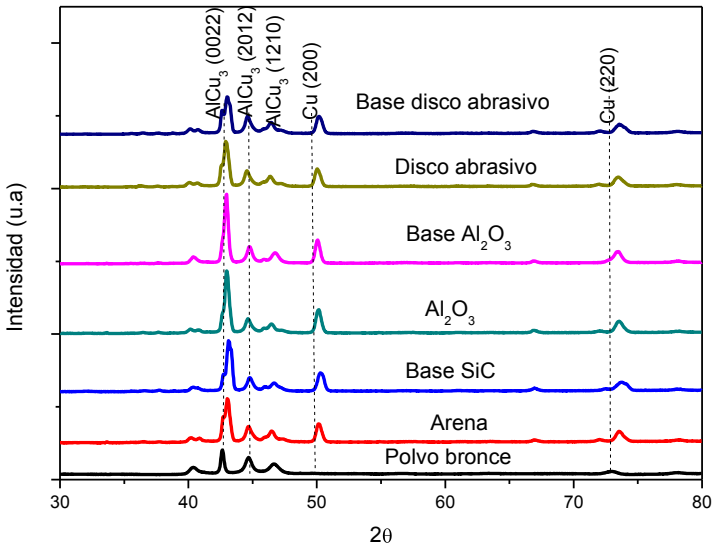
Tabla 4-3: Composición química del recubrimiento Cu-Al.

Elemento	Cu	Al	Fe	Sn	Zn	Cr	Ni	Pn	Mn
%	63.615	33.558	1.824	0.453	0.198	0.155	0.089	0.051	0.034

En la Figura 4-12: se presenta el difractograma del recubrimiento de bronce sobre las diferentes superficies estudiadas. Se observa que no hay variación en las fases encontradas con respecto al polvo de bronce presentado en la Figura 4-8:. En los picos 40.18, 43.13, 50.08 y 73.65 se observa la presencia del compuesto $AlCu_3$ de estructura ortorrómbica, cuya carta es 00-028-0005 [91]. En los picos 43.11 y 50.07 hay presencia de cobre de fase α de estructura cúbica FCC, según carta 01-070-3038 [81], seguramente

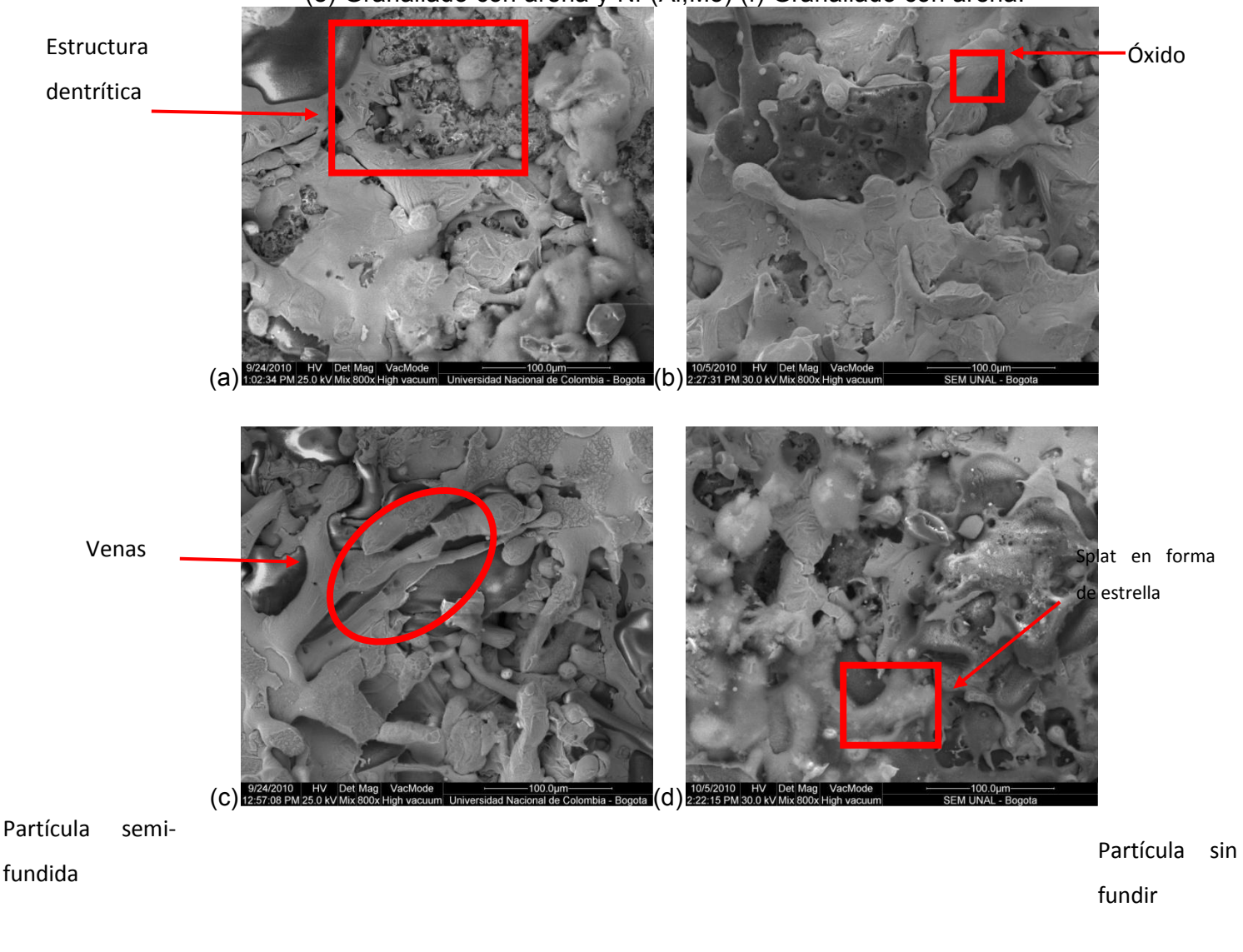
debido al sustrato, ya que éstos picos no se detectaron en el difractograma del polvo de bronce al aluminio mostrado en la Figura 4-8:.

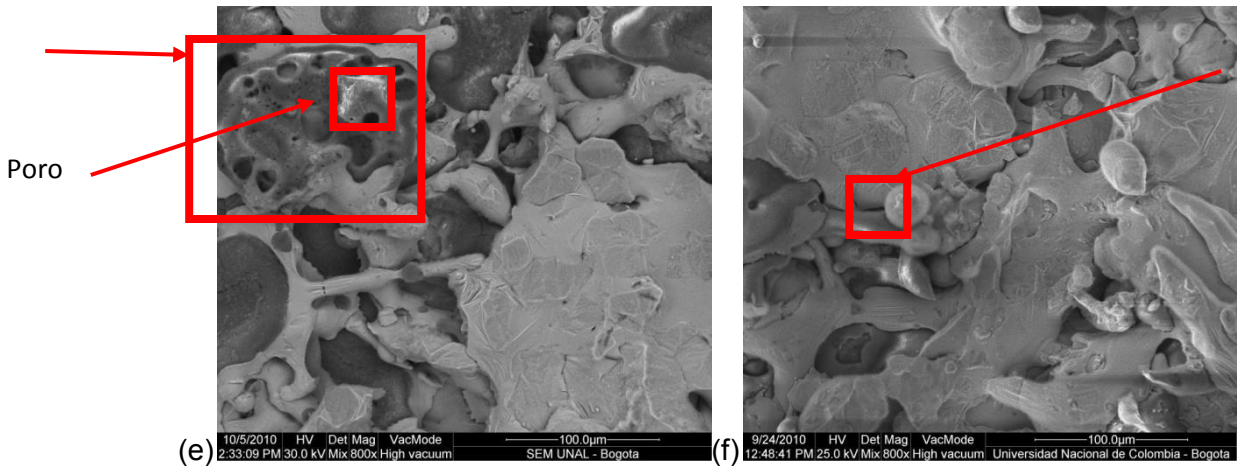
Figura 4-12: Difractograma del recubrimiento Cu-Al depositado sobre diferentes preparaciones de superficie.



En la Figura 4-13: se presentan las micrografías del recubrimiento de bronce al aluminio depositado sobre bronce fosforado con las preparaciones de superficie de disco abrasivo, granalla con alúmina y con arena, con y sin capa base. Se puede decir que en general se observan partículas no fundidas, porosidades y microgrietas; las cuales se deben al rápido proceso de enfriamiento en los recubrimiento de polvos a la llama [99]. Especialmente en las superficies preparadas con disco abrasivo (Figura 4-13:(a-b)) se observan estructuras en forma de estrella o dendríticas, las cuales se deben a la temperatura a la que se encontraba el sustrato [41]. En la Figura 4-13:(e-f) se puede observar de nuevo como con en el recubrimiento Ni-Al (Figura 4-11:) que la superficie preparada con arena es la más suave debido a que presentan la rugosidad más baja.

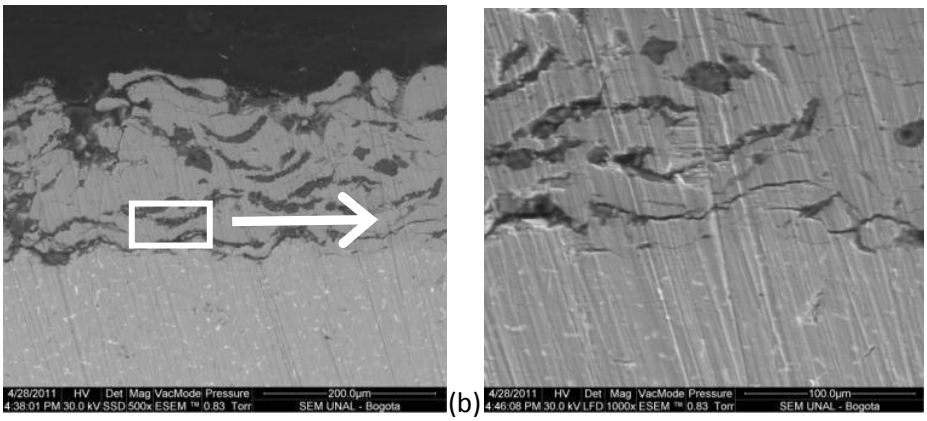
Figura 4-13: Micrografía SEM del recubrimiento Cu-Al sobre las siguientes preparaciones de superficie (a) Pulidora con disco abrasivo y Ni-(Al,Mo) (b) Pulidora con disco abrasivo (c) Granallado con Al_2O_3 y Ni-(Al,Mo) (d) Granallado con Al_2O_3 (e) Granallado con arena y Ni-(Al,Mo) (f) Granallado con arena.





Se observa la micrografía de la sección trasversal del recubrimiento de bronce al aluminio en modo de electrones secundarios a 500X (Figura 4-14:(a)) y en modo electrones retrodispersados a 1000X (Figura 4-14:(b)). En la Figura 4-14:(a) se observa la estructura laminar típica de estos recubrimientos. En estas micrografías se pueden observar que las partículas semi-fundidas aparentemente también tienen poros dentro de ellas, como se puede observar en la Figura 4-14:(b), donde se aprecia el aumento de la zona en el recuadro de la parte de la Figura 4-14:(a). Al parecer es una partícula no fundida la observada en la Figura 4-14:(b), donde se observa un cambio en la morfología, apreciándose zonas oscuras dentro de las partículas no fundidas, las cuales se pueden interpretar como poros ya que no son zonas tan oscuras como para suponer que son óxidos [28]. A su vez, parece que la adhesión del recubrimiento no es muy buena ya que se observan zonas oscuras entre la interfase sustrato/recubrimiento [99]. Todos estos defectos podrían tener un efecto negativo en las propiedades mecánicas de los materiales, ya que al presentar poca adherencia el recubrimiento se puede delaminar [100]. Posiblemente, en la interfase sustrato/recubrimiento no se formaron óxidos seguramente debido a que el mecanismo de unión de los recubrimientos de bronce-aluminio está relacionado con la afinidad del aluminio por el oxígeno, lo cual promueve oxidación exotérmica de las superficies de la partícula y remueve los óxidos de la superficie del substrato [27].

Figura 4-14: .Micrografía SEM de la sección trasversal del recubrimiento de bronce (a) Modo de electrones secundarios a 500X (b) Modo electrones retodispersados a 1000X.



4.1.7 Recubrimiento Cr_2O_3

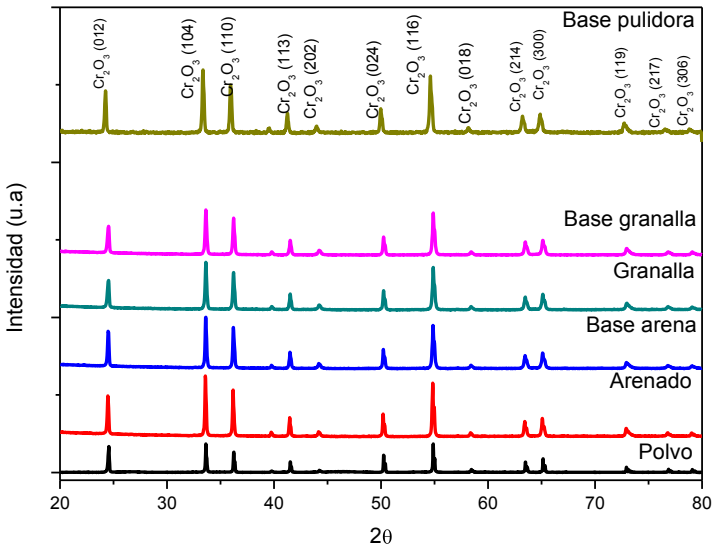
En la Tabla 4-4:, se presenta la composición química del recubrimiento Cr_2O_3 obtenida por la técnica XRF. Se observa el alto contenido de cromo, no se puede detectar el compuesto como óxido, la presencia de elementos como el Sn, Cu y Pb seguramente se deben al sustrato.

Tabla 4-4: . Composición química del recubrimiento Cr_2O_3

Elemento	Cr	Sn	Cu	Pb	Zn	Mg
%	97.917	0,0958	0.738	0.300	0.047	0.040

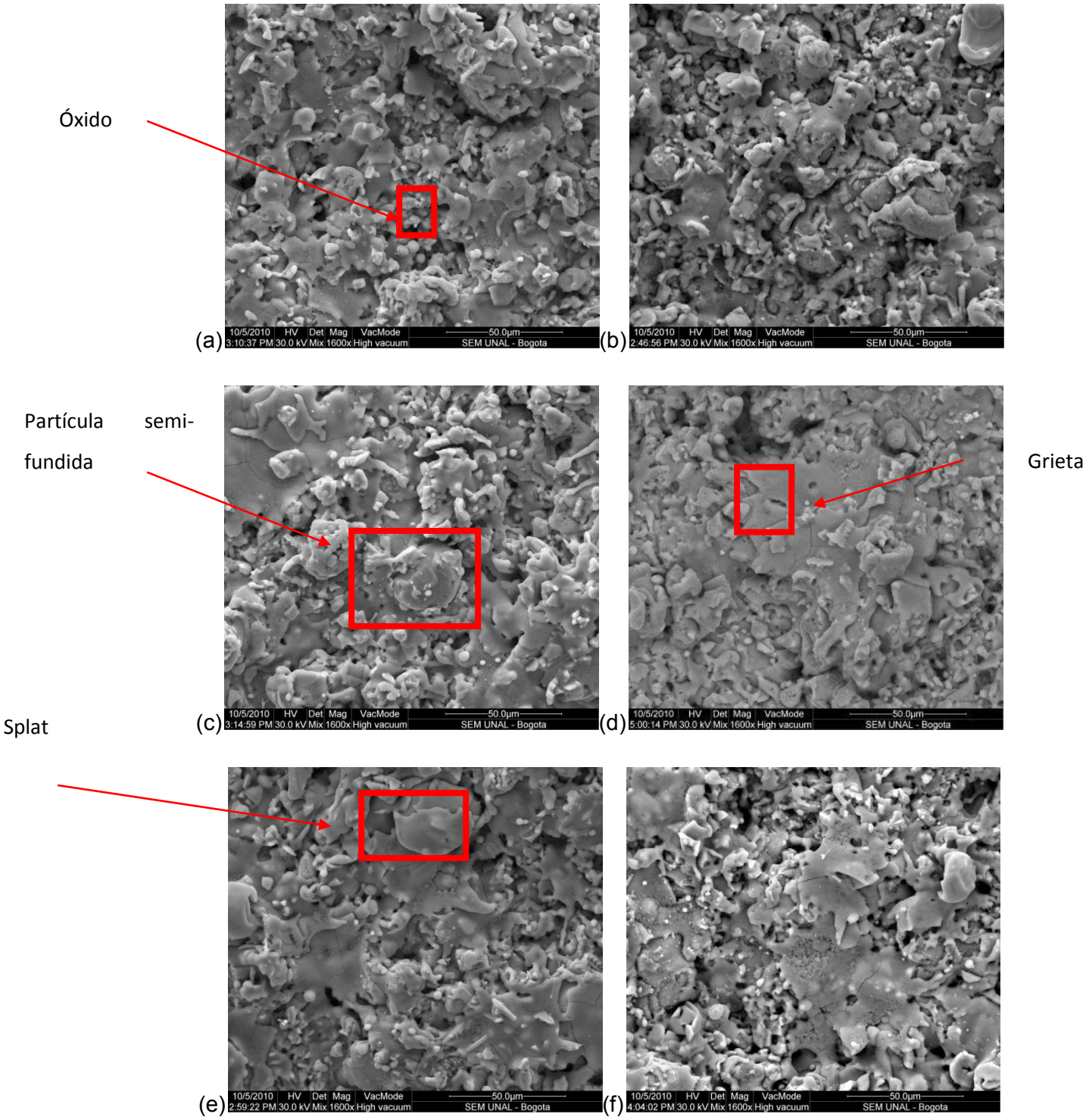
En la Figura 4-15: se pueden observar los difractogramas del recubrimiento de óxido de cromo para las diferentes preparaciones de superficie. En los picos con sus respectivas direcciones 24.49 (102), 33.5 (104), 36.17 (110), 41.45 (113), 44.17 (202), 50.19 (024), 54.82 (116), 58.36(018), 63.41 (214), 65.06 (300), 72.91 (119), 76.78 (217) y 79.03 (306); se observa la presencia de la Cr_2O_3 que cristaliza en un sistema romboédrico según la carta 00-002-1362 [93] al igual que se observó en la Figura 4-9:. Se aprecia un solapamiento de la línea espectral kα y kβ en los picos 41.45 y 44.17 que corresponde también al óxido de cromo. Estos resultados están en concordancia con los obtenidos por Cellard [95].

Figura 4-15: Difractograma del recubrimiento Cr_2O_3 depositado sobre diferentes preparaciones de superficie.



En las imágenes SEM que se muestran en la Figura 4-16: se puede apreciar la formación laminar de forma de lenticular típicas de este recubrimiento. Se observa una forma poco suave en el recubrimiento, propia de los sistemas de proyección térmica por llama [99]. También se observan microgrietas, especialmente en los recubrimientos que tienen capa base, formadas por las tensiones producidas por la restricción de la contracción térmica de las láminas con el sustrato durante el proceso de enfriamiento en la solidificación [101]. En todos los recubrimientos es posible encontrar poros formados como consecuencia de la baja temperatura de las partículas durante el proceso de deposición de los recubrimientos [32], representado por las regiones más oscuras en las micrografías [102]. De igual modo se pueden observar partículas no fundidas en los recubrimientos, debido al gradiente de velocidad de las partículas antes de ser proyectadas, siendo las que poseen menor velocidad las que no se funden al alcanzar el recubrimiento [32]. Por último, se observa la presencia de óxidos, formados durante la deposición, que aparecen como pequeñas zonas grises en el recubrimiento [103].

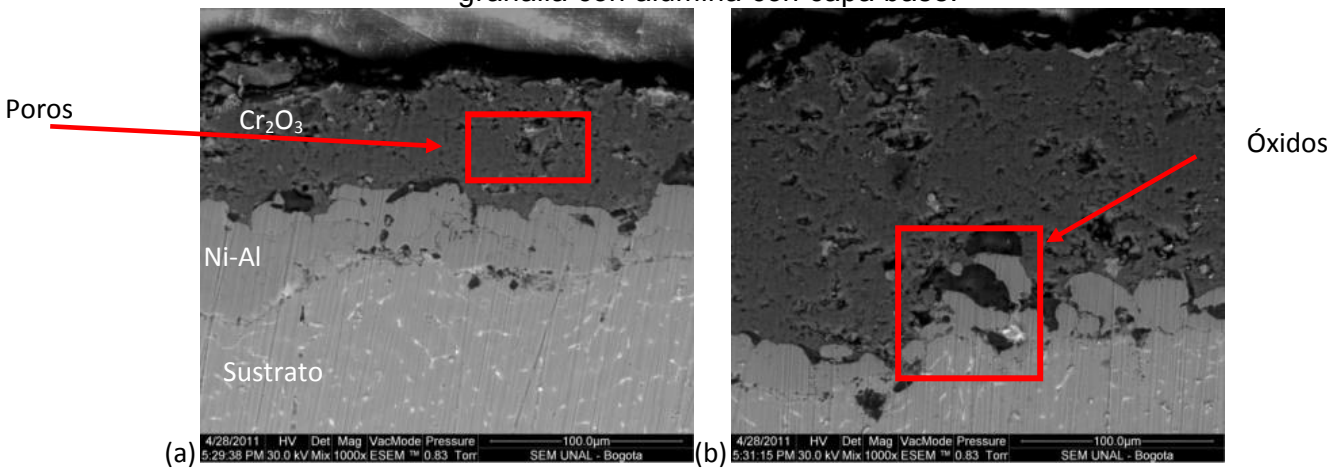
Figura 4-16: Micrografía SEM del recubrimiento Cr_2O_3 sobre las siguientes preparaciones de superficie (a) Con capa base y arenado (b) Arenado (c) Con capa base y granallado (d) Granallado (e) Con capa base pulida (f) Pulida



En la Figura 4-17: se presentan micrografías SEM del recubrimiento Cr_2O_3 preparado con granalla de alúmina con y sin capa base. Se observa que aparentemente hay buena adherencia del sustrato; la microestructura del recubrimiento es similar a la estudiada por Reisel et al [23] y Li et al. [24] para el recubrimiento de óxido de cromo por proyección

térmica. En este tipo de recubrimiento no son tan claros los splats y la estructura lenticular típica de los recubrimientos por llama, pero si se observan las partículas no fundidas, los óxidos y los poros. En general, se observa un recubrimiento compacto y denso.

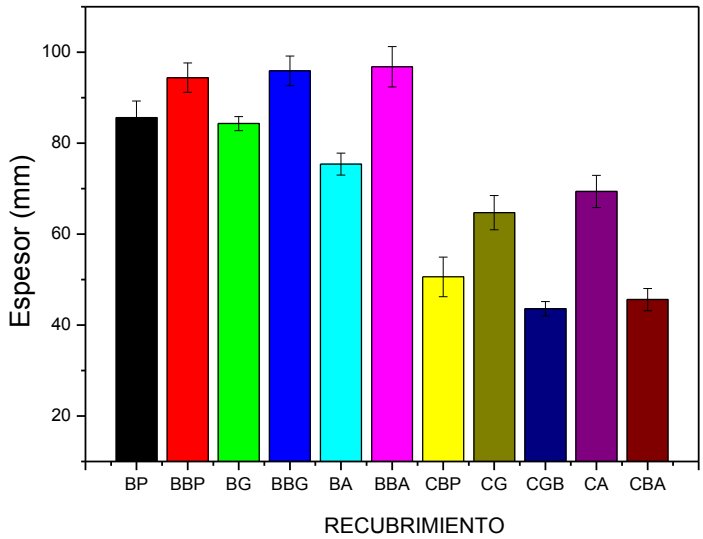
Figura 4-17: Micrografías SEM a 1000 X del recubrimiento Cr_2O_3 preparados con granalla con alúmina con capa base.



4.2 Medición del espesor

La medición del espesor de las multicapas se realizó mediante microscopia óptica; se montaron cortes de la sección transversal del recubrimiento sobre baquelita, se tomaron micrografías con microscopia óptica y con el analizador se obtuvo el espesor aproximado en micras. Se realizaron 10 mediciones para cada recubrimiento. En la Figura 4-18: se presentan los valores promedio de los espesores de los recubrimientos de bronce y óxido de cromo. En general se observa que los recubrimientos con capa base tienen mayor espesor. No se realizo un control sistematizado del control de espesor, solo era posible controlarlo con el número de pasadas de la pistola sobre el recubrimiento. El espesor de los recubrimientos Cr_2O_3 es menor, ya que puede estar influenciado por los esfuerzos residuales que pueden ser provocados por la oxidación de la capa de unión metálica a altas temperaturas, por la permeabilidad de la capa cerámica porosa, o por las diferencias de expansión térmica cíclica [104].

Figura 4-18: Espesores de los recubrimientos de bronce al aluminio y Cr_2O_3.



4.3 Medición de la rugosidad

Por medio del microscopio confocal láser se midió la rugosidad de los recubrimientos, de la capa base de liga, con las distintas preparaciones de superficie. Los resultados se presentan en la Tabla 4-5:. Se reporta la rugosidad superficial (R_{Sa}) y el valor de rugosidad medio aritmético (R_a). Se observa que la menor rugosidad la presentan los recubrimientos que fueron granallados con arena, después los preparados con pulidora y finalmente los preparados con granalla. Pero en general no se encuentran diferencias significativas entre las preparaciones. Parece que la adición de capa base tampoco tiene un efecto sustancial en la rugosidad final del recubrimiento. Adicionalmente, se observa que el recubrimiento Cr_2O_3 presenta menor rugosidad que el bronce dada por el tamaño de la partícula de polvo del recubrimiento.

Tabla 4-5: Rugosidad promedio de los recubrimientos de los recubrimiento de Cu-Al y Cr_2O_3 con diferentes preparaciones de superficie.

MATERIAL	RSa[µm]	Ra [µm]
Base arena	17.510	17.556
Base granalla	17.231	19.831
Base pulidora	18.829	18.789
Bronce pulidora	21.340	19.723
Bronce base pulidora	22.241	21.139
Bronce granalla	22.463	22.286
Bronce base granalla	19.758	16.034
Bronce arena	20.930	15.331

Bronce base arena	20.098	20.261
Cr_2O_3 arena	16.836	15.893
Cr_2O_3 base arena	15.921	15.308
Cr_2O_3 granalla	17.177	12.220
Cr_2O_3 base granalla	17.634	17.935
Cr_2O_3 base pulidora	16.186	12.169

En las Figura 4-19: a Figura 4-21: se presentan imágenes topográficas representativas de los recubrimientos depositados, obtenidas por microscopia confocal. Se decidió mostrar las tratadas con arena para todas las combinaciones (sustrato, recubrimientos Ni-Al, Cu-Al y Cr_2O_3) que fueron las que menor rugosidad presentaron respecto a las otras preparaciones. En las figuras se observan los distintos perfiles de rugosidad, donde es evidente que la rugosidad aumenta con el recubrimiento; aunque parece que el efecto de la capa base Ni-Al no tiene efecto en la rugosidad final del recubrimiento, y que este valor es determinado por el tamaño de la partícula del recubrimiento de la superficie final [25].

Figura 4-19: Análisis topográfico del recubrimiento de Ni-Al preparado con arena.

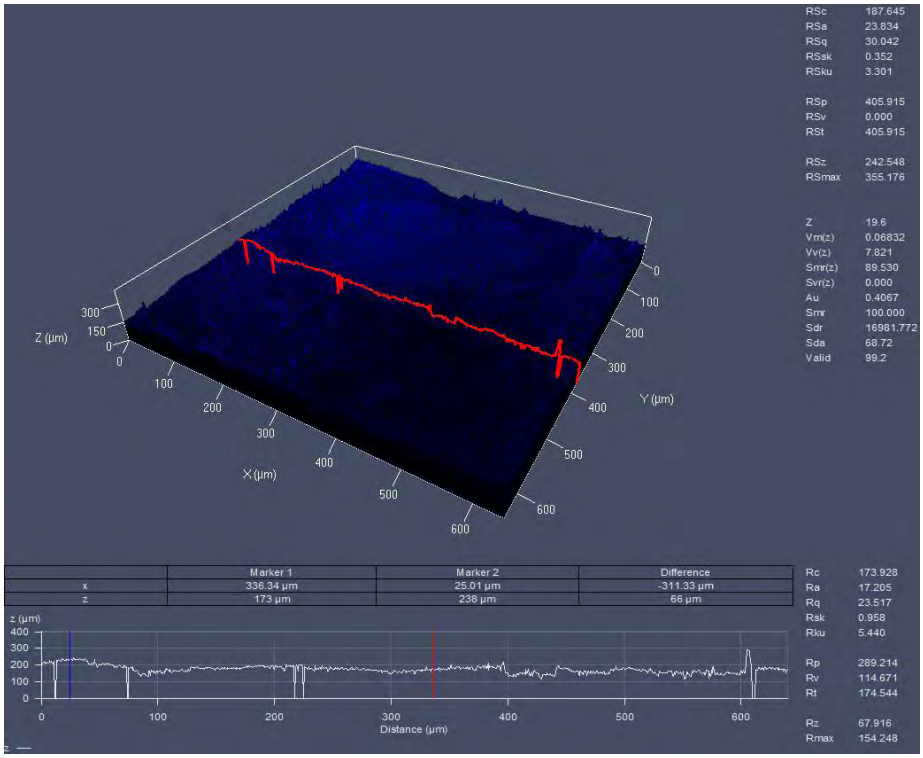


Figura 4-20: Análisis topográfico del recubrimiento de Cu-Al preparado con arena.

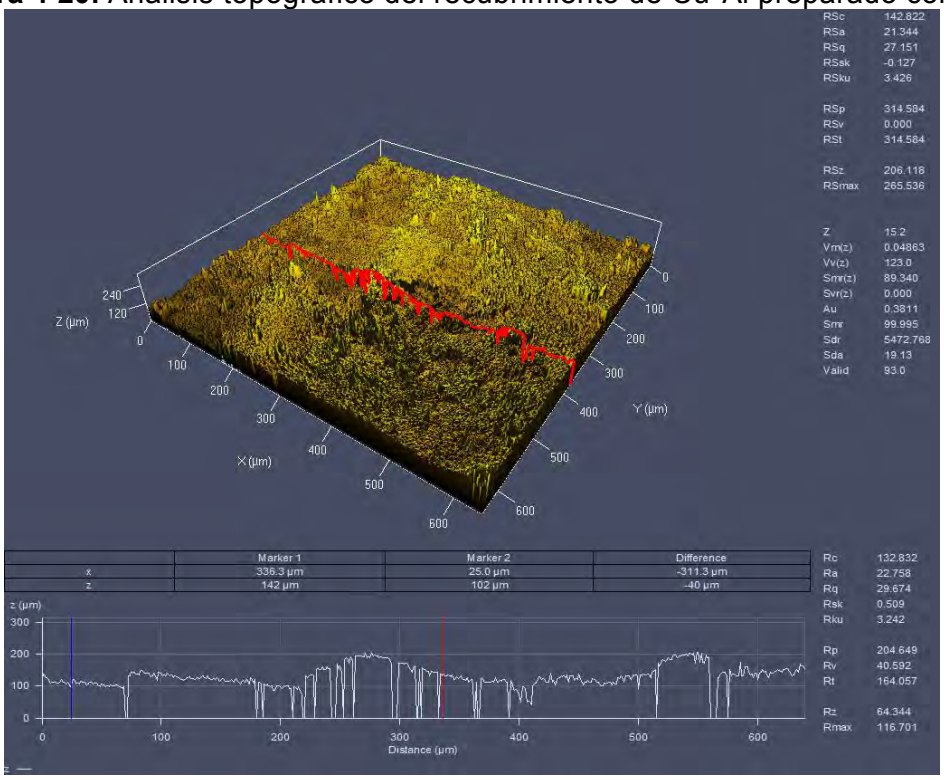
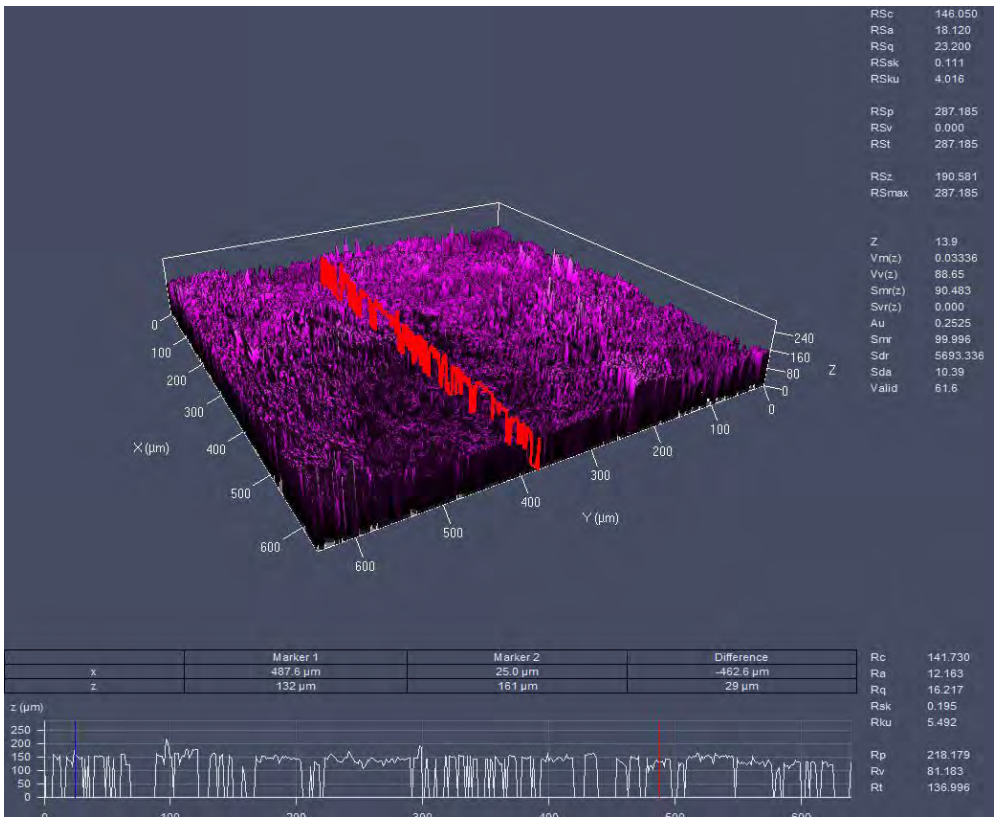


Figura 4-21: Análisis topográfico del recubrimiento de Cr_2O_3 preparado con arena.



4.4 Análisis pruebas electroquímicas

4.4.1 Espectroscopia de impedancia electroquímica

4.4.1.1 Sustrato

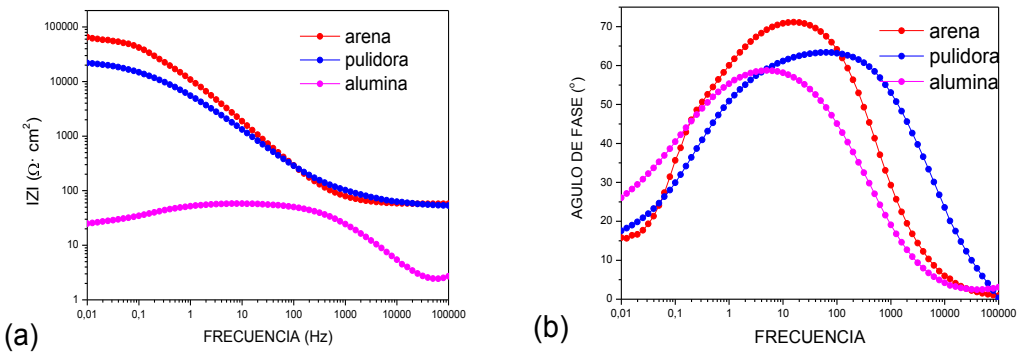
A continuación se presentan los ensayos de EIS para todos las preparaciones empleadas a 168h, posteriormente se muestran las gráficas de impedancia para la preparación que mejor resultados presentaron en función del tiempo de inmersión, y finalmente las pruebas del recubrimiento de bronce y Cr_2O_3 depositadosb con las preparaciones de superficiales propuestas. Adicionalmente, se presenta el análisis microestructural SEM, análisis topográfico por medio de microscopio confocal y análisis químico por la técnica XRF.

Debido a que la rugosidad en la superficie tiene un efecto en el comportamiento frente a la resistencia a la corrosión, ya que las superficies más rugosas tienen una mayor tasa de iones libres especialmente en los bordes, es decir, tienen más sitios para la disolución del material [105-106]. Se decidió realizar pruebas EIS con las diferentes preparaciones del sustrato, antes de la deposición de los recubrimientos. En la Figura 4-22: se presentan los

diagramas de Bode de los sustratos con preparaciones de superficies con granallado con arena, con alúmina, pulidora con disco abrasivo, después de ser sometidos al ensayo de impedancia durante 168 horas.

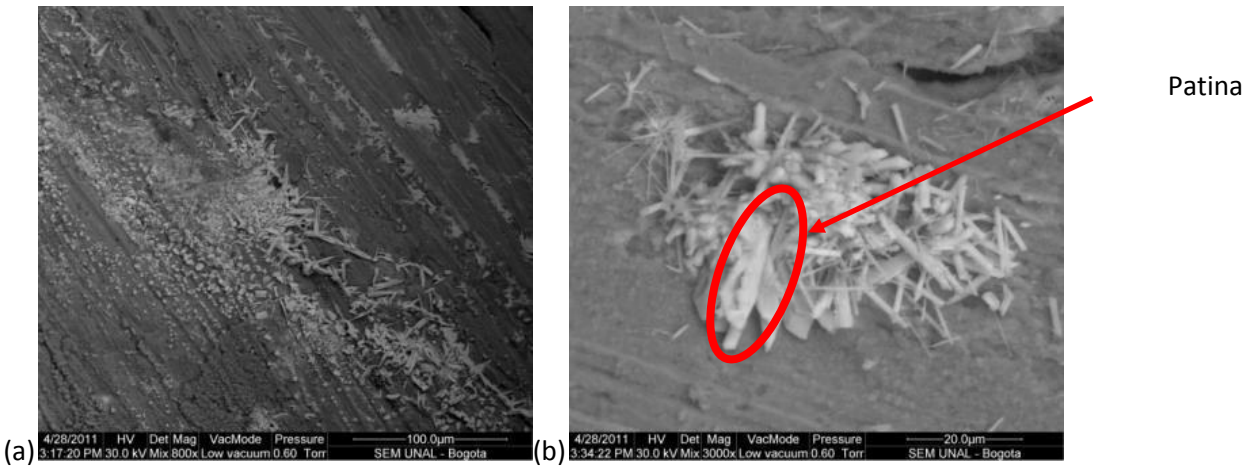
Se observa que el mejor comportamiento frente a la corrosión se presenta en la superficie preparada con granalla de arena, ya que tiene valores más altos de impedancia a bajas frecuencias y ángulo de fase más alto. Aparentemente se reduce el valor de impedancia en varios órdenes de magnitud del sistema al someterlo a granallado con alúmina, debido al aumento del valor de la rugosidad, siendo así más propensos a presentar corrosión por picado [25-26, 105].

Figura 4-22: Diagramas de Bode para el sustrato de bronce después de pulido, granallado con arena y alúmina después de 168h (a) Impedancia vs frecuencia (b) Ángulo de fase vs frecuencia



En la Figura 4-23: se presentan las micrografías SEM del sustrato de bronce fosforado preparado con granallado con arena. Se pueden observar los productos de corrosión llamadas patinas [22], las cuales cuando alcanzan un espesor apreciable pueden actuar como una capa protectora para el sustrato, pudiendo aumentar su capacidad protectora si son expuestas a condiciones atmosféricas normales [21]. También, se observa que estas estructuras no se formaron homogéneamente sobre el sustrato, posiblemente debido a que no fue suficiente el tiempo de exposición al electrolito durante el ensayo de corrosión.

Figura 4-23: Micrografías SEM del sustrato de bronce preparado con granallado con arena después de haber sido sometido a la prueba de corrosión durante 168h (a) 800X (b) 3000X.



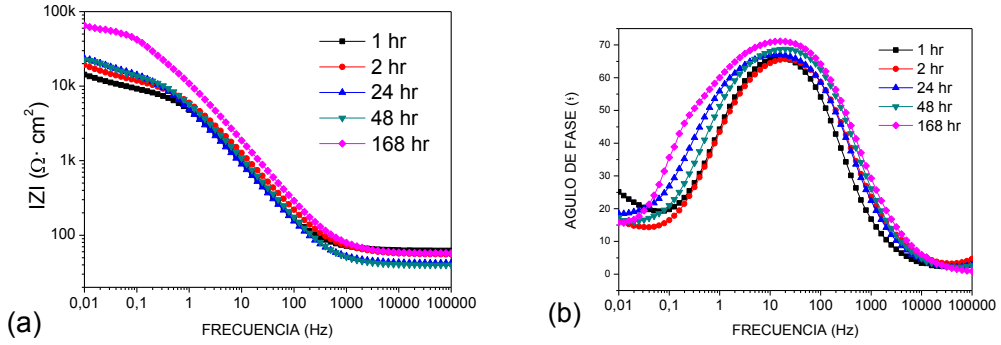
En la Tabla 4-6: se presenta la composición química del sustrato de bronce preparado con arena, obtenida por la técnica de XRF, después del ensayo de corrosión. En general se observan los mismos elementos que para el sustrato sin corrosión, con la aparición del cloro aportado por la solución electrolítica.

Tabla 4-6: Composición química del sustrato de bronce después de ser sometido a corrosión durante 168h

Elemento	Cu	Al	Fe	Pb	Cl	Sn	Zn	Cr	Mg	Ni
%	62,6	32,349	1,756	1,098	0,76	0,599	0,302	0,212	0,153	0,086

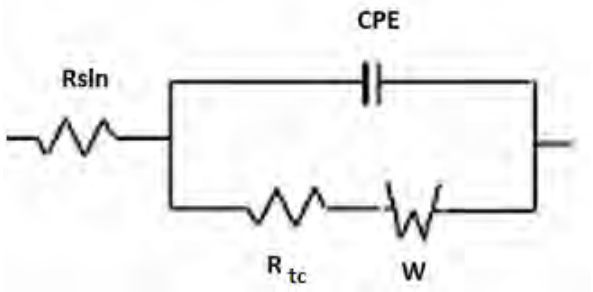
En la Figura 4-24: se presenta el diagrama de Bode para el bronce fosforado preparado con granallado con arena, en función del tiempo de inmersión. Se observa un incremento del ángulo de fase (Figura 4-24:(b)) a medida que aumenta el tiempo de inmersión, debido posiblemente a la formación de una capa pasiva de óxido de cobre que según estudios de Bendezú et al. [21] puede ser de Cu_2O. De igual modo, se observa que a medida que aumenta el tiempo de inmersión a bajas frecuencias el valor de la impedancia aumenta, valor que representa la resistencia a la polarización (R_p).

Figura 4-24: Diagramas de (a) Impedancia vs frecuencia (b) Ángulo de fase vs frecuencia para el sustrato de bronce fosforado preparado con granallado con arena.



Para modelar los resultados de impedancia se utilizó el circuito mostrado en la Figura 4-25:. Este circuito fue propuesto por Quartarone et al. [107] para bronce sometido a procesos corrosivos. Donde R_{sln} es la resistencia a la solución, R_{tc} es la resistencia a la trasferencia de carga, CPE es el elemento de fase constante, n es un exponente fraccionario para la interfase recubrimiento/electrolito, que por lo general asume el valor entre 0.5 y 1, el cual representa características capacitivas de las interfases [107]. Finalmente, W es la impedancia de Warburg la cual representa los procesos de transferencia de masa entre el recubrimiento y el electrolito [108].

Figura 4-25: Circuito equivalente para el sustrato de bronce [107].



En la Tabla 4-7: se presentan los valores de simulación del circuito propuesto para los resultados experimentales de la Figura 4-24:. El incremento de R_{tc} puede ser atribuido a la formación de óxidos de cobre que protegen la superficie contra la corrosión. El parámetro n es menor que 1 por lo tanto se trata de un capacitor con fugas de carga o masa. La línea que aparece a bajas frecuencias en el diagrama de ángulo de fase (Figura 4-25:(b)) se crea porque la trasferencia de carga es influenciada por el proceso de difusión semi-infinita, cuando el electrolito penetra la capa protectora formada en el bronce [107]. Según estudios,

el bronce presenta tres etapas durante proceso corrosivo; en la primera se forma una capa de corrosión la cual es homogénea, después esta capa aumenta su espesor y por último comienza a observarse corrosión localiza en la mayoría de los límites de grano; después de 20h de inmersión, casi todos esos ataques localizados gradualmente son cubiertos por otros productos de corrosión [109].

Tabla 4-7: Parámetros de la simulación de EIS para el sustrato de bronce fosforado

Muestra	Rsln [ohms/cm2]	Rct [ohms/cm2]	CPE [S*sa]	n	W [S/cm2]
1h	62,42	8,22E+03	3,13E-05	8,37E-01	5,08E-04
2h	55,76	1,21E+04	2,72E-05	8,09E-01	6,40E-04
24h	41,81	1,64E+04	3,97E-05	8,08E-01	4,58E-04
48h	39,40	1,48E+04	2,98E-05	8,28E-01	5,11E-04
168h	56,82	5,70E+04	1,89E-05	8,08E-01	2,50E-04

4.4.1.2 Recubrimiento de Cu-Al

En la Figura 4-26: se presenta la gráfica de impedancia en función del tiempo de inmersión, del recubrimiento de Cu-Al preparado con arena. Se nota que tiene un comportamiento similar al sustrato de bronce, es decir se presenta una sola constante de tiempo. La variación de la constante de tiempo con el tiempo de inmersión puede ser interpretada como que el recubrimiento es afectado por la solución en el tiempo de exposición. Pero en este caso se observa que los valores de impedancia van disminuyendo a medida que aumenta el tiempo de inmersión, pero al parecer es solo hasta las 24 horas de inmersión ya que después el valor de la impedancia aumenta. Un comportamiento muy similar se presenta en la Figura 4-27: donde se muestra la gráfica de impedancia de los recubrimiento de bronce preparado con arena depositado sobre capa base, aunque en este caso hay un pequeño incremento en la impedancia a bajas frecuencias. Comportamiento que se puede deber a la presencia de la capa base, la cual crea una interfase que puede actuar como una barrera adicional en el interior evitando la propagación de porosidad interconectada, ya que el recubrimiento de capa base es más compacto, con menor contenido de óxidos y mejor cohesión intralamelar comparado con el recubrimiento de bronce [12, 90].

Figura 4-26: Gráficas de Bode para el recubrimiento de bronce, preparado con granallado con arena (a) Impedancia vs frecuencia. (b) Ángulo de fase vs frecuencia.

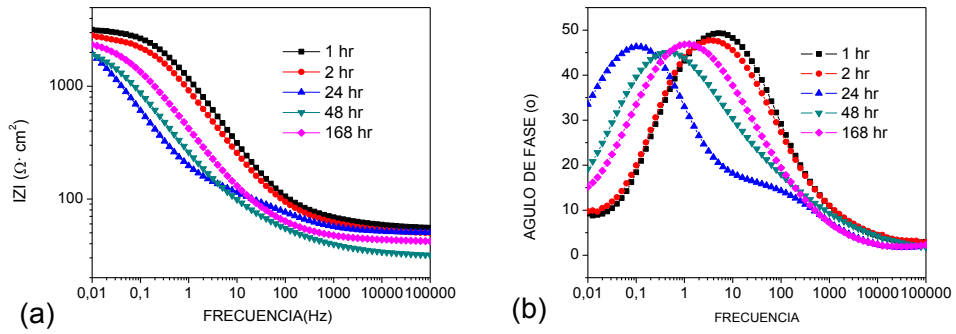
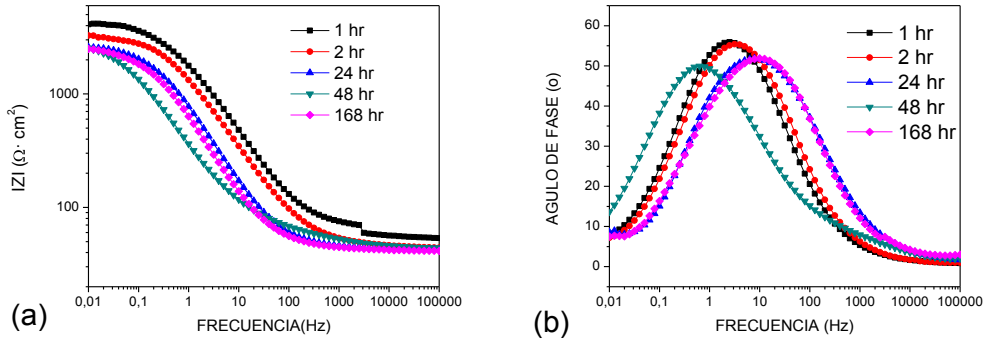


Figura 4-27: Gráficas de Bode para el recubrimiento de bronce con capa base, preparado con granallado con (a) Impedancia vs frecuencia. (b) Ángulo de fase vs frecuencia.



En la Figura 4-28: se presentan los diagramas de Bode para el recubrimiento Cu-Al preparado con Al_2O_3. Se observa que disminuye la magnitud de la impedancia a frecuencias bajas a medida que aumenta el tiempo de inmersión, pero a 48h y 168h el valor de la impedancia aumentó. A su vez, se observa que los valores de impedancia no son inferiores a los presentados para el sustrato de bronce tratado con Al_2O_3 como se mostró en la Figura 4-22:, comparado con las otras preparaciones superficiales. Esto no se esperaba ya que el sustrato de bronce bajo esta preparación de superficie tuvo el comportamiento más deficiente frente a la resistencia a la corrosión. Este comportamiento seguramente se debe a que los valores de rugosidad final no difieren demasiado (Tabla 4-5:), siendo lo que determina el valor final de la rugosidad del recubrimiento el que está en contacto con el electrolito. Adicionalmente es posible que las partículas de arena que están adheridas a la superficie presenten menor estabilidad electroquímica que las partículas de Al_2O_3 permitiendo que se oxiden más fácilmente sobre la superficie. Este comportamiento al

parecer está relacionado con las tensiones residuales de compresión que se inducen al realizar el granallado en la superficie, siendo posible que las propiedades fisicoquímicas varíen y en consecuencia la reactividad de las superficies y/o la conductividad [110]. Por otro lado, de nuevo se observa un comportamiento similar cuando se aplica adicionalmente capa base, tal como se muestra en la Figura 4-29:. Se aumentan las propiedades capacitivas y dieléctricas del sistema porque la capa base mejora las propiedades anticorrosivas.

Figura 4-28: Gráficas de Bode para el recubrimiento de bronce, preparado con granalla de alúmina (a) Impedancia vs frecuencia. (b) Ángulo de fase vs frecuencia.

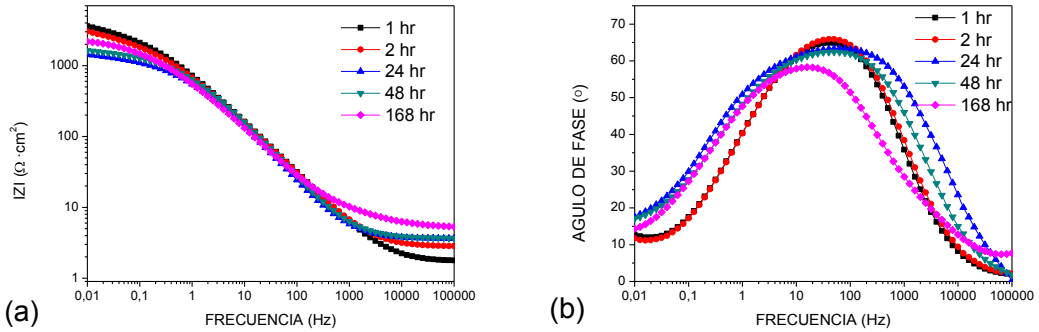
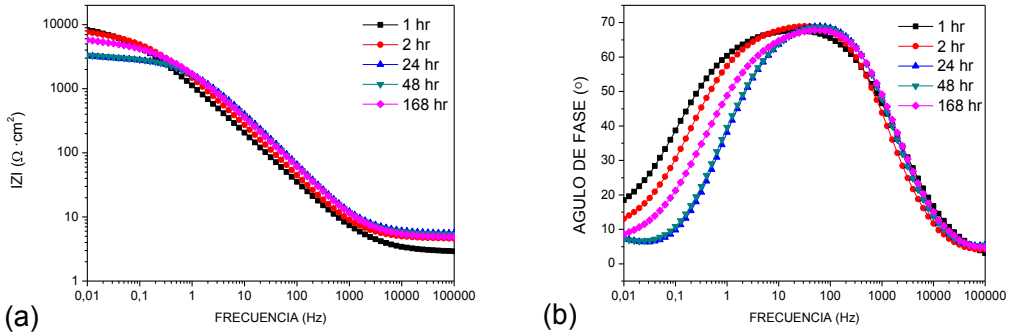


Figura 4-29: Gráficas de Bode para el recubrimiento de bronce, preparado con granalla con alúmina y capa base (a) Impedancia vs frecuencia. (b) Ángulo de fase vs frecuencia.



En la Figura 4-30: y Figura 4-31: se presentan las gráficas de Bode para el recubrimiento Cu-Al con y sin capa base respectivamente, preparados con pulidora con disco abrasivo. Se observa que los valores de impedancia disminuyen con el tiempo de contacto con el electrolito de NaCl, lo que indica que el electrolito penetró el sustrato a través de las fronteras de grano entre los splats, siendo el proceso de corrosión contralado por

trasferencia de masa [17]. Sin embargo, después de aproximadamente 24 horas de ensayo, la impedancia volvió a aumentar. Este proceso involucra la difusión de los reactantes a través de la capa por los defectos como los poros, característicos de estos recubrimientos. Generalmente la difusión de O_2 entre los defectos es mucho más lenta que la de los iones pequeños de Cl^-, siendo similar al proceso corrosivo por grietas [111]. De esta forma se hace evidente la influencia de los defectos presentados en los recubrimientos depositados por proyección térmica en el comportamiento frente al fenómeno corrosivo, así como las partículas no fundidas o las fronteras de grano, siendo éstos los que pueden permitir que el electrolito penetre fácilmente el recubrimiento hasta alcanzar el sustrato [112].

Figura 4-30: Gráficas de Bode para el recubrimiento de bronce, preparado con pulidora (a) Impedancia vs frecuencia. (b) Ángulo de fase vs frecuencia.

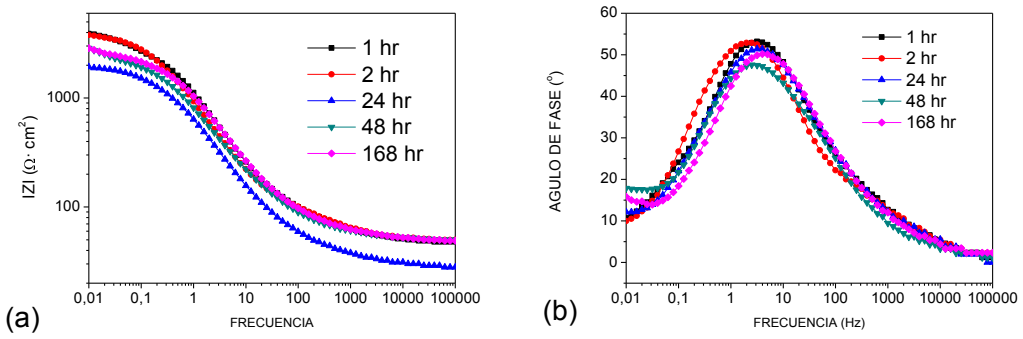
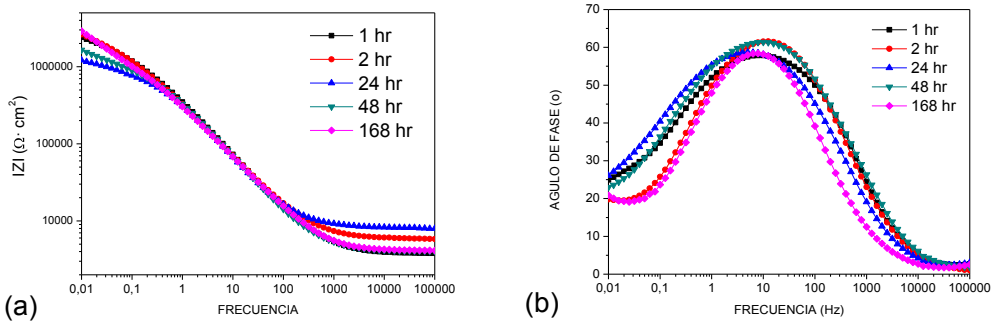


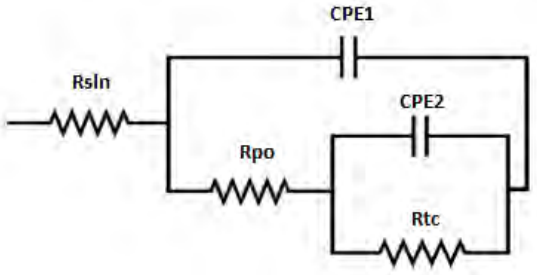
Figura 4-31: Gráficas de Bode para el recubrimiento de bronce con capa base, preparado con pulidora (a) Impedancia vs frecuencia. (b) Ángulo de fase vs frecuencia.



4.4.1.2.1 Simulación del circuito eléctrico equivalente para el recubrimiento Cu-Al

Para modelar los resultados de impedancia se utilizó el circuito mostrado en la Figura 4-32:., el cual fue propuesto por Dermaj et al [22] y Rahmouni et al [113] para bronce sometido a procesos corrosivos en una solución de NaCl. En este circuito se observan dos circuitos en paralelo (CPE_1,R_{po}), donde CPE_1 describe el carácter dieléctrico de la superficie del recubrimiento y R_{po} representa la resistencia a la transferencia de carga a través de la porosidad del recubrimiento. El otro circuito en paralelo (CPE_2,R_{tc}) describe el comportamiento del sustrato (en la interfase) en contacto con el electrolito, donde CPE_2 es elemento de fase constante de la doble capa entre el sustrato y la solución y R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga en la interfaz sustrato/recubrimiento. Finalmente R_{sln}, es la resistencia a la solución [22].

Figura 4-32: Circuito equivalente para el recubrimiento de bronce al aluminio para distintas preparaciones de superficie [22].



En la Tabla 4-8: se muestran los valores de los parámetros del CE para el recubrimiento de bronce depositado sobre las tres diferentes preparaciones de superficie: pulido y granallado con Al_2O_3 y arena. Las tendencias del comportamiento a la resistencia a la corrosión fueron similares para todos los tratamientos; en general se observó que la degradación del recubrimiento disminuye hasta un tiempo de 24 horas de ensayo y después aumenta. Esto posiblemente se debe a que el electrolito penetró el recubrimiento hasta alcanzar el sustrato pero estos poros o defectos son taponados por los productos de corrosión que no permite que el electrolito continúe penetrando, evitando así que el electrolito ataque severamente el sustrato [15-16].

Tabla 4-8: Resultados simulación circuito eléctrico para el recubrimiento de bronce

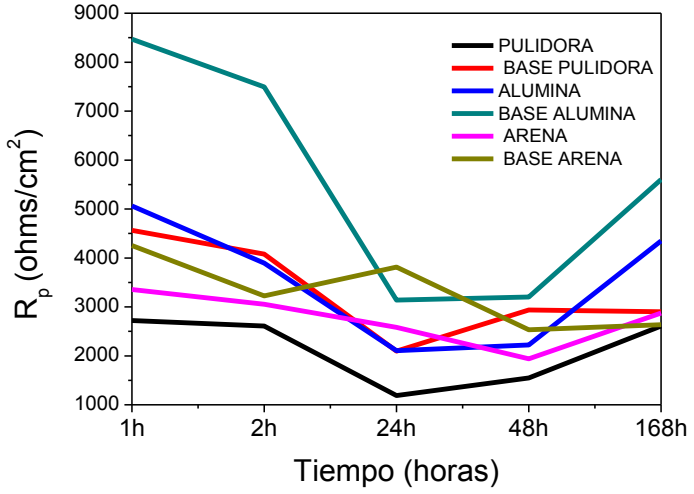
Muestra	Tiempo [h]	Rsln [ohms/cm2]	Rtc [ohms/cm2]	Rpo [ohms/cm2]	CPE1 [S*sa]	n	CPE2 [S*sa]	m
BRONCE ARENA	1	57,17	3,00E+03	6,84E+02	1,30E-15	0,92	9,92E-03	0,66
	2	52,16	2,72E+03	3,38E+02	8,75E-10	0,83	1,92E-04	0,65
	24	51,3	1,90E+03	3,53E+02	2,59E-06	0,64	4,58E-04	0,68
	48	31,11	1,87E+03	7,41E+01	7,36E-07	0,74	6,73E-04	0,61
	168	42,52	2,31E+03	5,67E+02	5,64E-07	0,98	7,84E-04	0,62
BRONCE BASE ARENA	1	53,53	4,25E+03	3,23E+03	1,23E-04	0,69	1,07E-04	0,51
	2	43,22	3,22E+03	1,99E+00	1,61E-04	0,7	1,01E-04	0,55
	24	41,47	2,59E+03	1,22E+00	1,61E-03	0,38	8,71E-05	0,6
	48	42,52	2,33E+03	2,07E+02	5,23E-03	0,54	3,71E-04	0,75
	168	43,38	2,31E+03	3,25E+02	1,35E-03	0,71	4,95E-04	0,75
BRONCE GRANALLA	1	16,78	3,48E+03	1,59E+03	5,88E-05	0,44	2,71E-05	0,81
	2	28,74	2,83E+03	1,06E+03	5,86E-05	0,48	2,53E-05	0,79
	24	33,91	1,37E+03	7,34E+02	1,64E-04	0,35	2,62E-05	0,74
	48	36,08	1,59E+03	6,37E+02	8,65E-04	0,33	2,87E-05	0,68
	168	55,73	2,16E+03	2,19E+03	1,33E-03	0,67	4,55E-05	0,81
BRONCE BASE GRANALLA	1	54,59	7,96E+03	5,05E+02	2,45E-07	0,87	2,10E-05	0,76
	2	53,47	7,48E+03	1,16E+01	2,00E-06	0,93	1,39E-05	0,73
	24	28,15	3,14E+03	7,39E+00	7,52E-06	0,82	3,27E-06	0,46
	48	43,22	3,20E+03	2,97E+01	6,78E-06	0,84	4,30E-05	0,57
	168	47,22	5,60E+03	8,95E+01	6,45E-06	0,83	7,18E-05	0,59
BRONCE PULIDORA	1	42,58	2,72E+03	1,32E+03	2,52E-06	0,88	9,59E-05	0,64
	2	54,59	2,61E+03	1,83E+02	2,28E-05	0,69	6,24E-05	0,89
	24	77,6	1,19E+03	1,20E-01	1,80E-05	0,85	5,66E-05	0,62
	48	40,75	1,55E+03	1,56E+02	2,48E-05	0,83	4,39E-05	0,6
	168	37,75	2,61E+03	2,32E+02	7,36E-05	0,66	9,01E-04	0,86
BRONCE BASE PULIDORA	1	47,22	4,42E+03	1,43E+02	4,32E-05	0,85	2,63E-05	0,7
	2	49,78	3,98E+03	9,81E+01	1,15E-04	0,82	1,54E-04	0,69
	24	28,72	2,04E+03	5,65E+01	1,08E-04	0,82	2,97E-04	0,58
	48	48,71	2,93E+03	6,47E+00	3,48E-04	0,64	9,82E-03	0,63
	168	49,47	2,90E+03	2,97E+01	2,55E-04	0,66	1,96E-03	0,68

Lo anterior se corrobora con la disminución R_{tc} y R_{po} a medida que pasa el tiempo de ensayo hasta 24 horas, lo que se puede interpretar como la difusión del electrolito, sin embargo, este fenómeno se lleva a cabo a baja velocidad de difusión [15-16, 18, 108, 114]. Después se observa un aumento del valor de R_{po}, seguramente debido a la acumulación local de productos de corrosión en los defectos [15-16]. El aumento del valor de CPE_1 se puede interpretar por un incremento del proceso corrosivo, a su vez causa el incremento en la rugosidad del recubrimiento, parámetro que se evaluó con microscopio confocal. Por otro

lado se aprecia que decrece el valor de CPE_2 hasta las 24 horas de inmersión, lo cual se puede deber a una disminución de las especies disponibles para el balance de carga. Después éste valor aumenta posiblemente a la acumulación de las especies reactivas durante el proceso corrosivo [113].

Un parámetro importante que se utiliza normalmente para analizar el comportamiento de materiales frente al proceso corrosivo es el valor de resistencia a la polarización (R_p) [14]. Se define como $R_p = R_{tc} + R_{po}$ [108, 115]. En la Figura 4-33: se presenta el valor de resistencia la polarización en función del tiempo de inmersión. Los mayores valores corresponden a los recubrimientos depositados sobre las superficies preparadas con granalla metálica, seguidos de los de arena y por último los pulidos con disco abrasivo. De igual modo se observa que los recubrimientos que fueron depositados sobre capa base tienen los más altos valores de R_p, es decir, siendo la capa base le brinda una protección adicional al recubrimiento, posiblemente por la formación de una nueva interfase y la formación de una capa pasivada [18].

Figura 4-33: Resistencia total en función del tiempo de inmersión para el recubrimiento de bronce con diferentes preparaciones de superficie.



4.4.1.2.2 Análisis composición química

En la Tabla 4-9: se presenta la composición química del recubrimiento de bronce preparado con granallado con Al_2O_3, después de ser sometido al proceso corrosivo. Se observa la presencia de cloro; debido posiblemente a la formación de productos corrosivos, como

CuCl [20, 109, 116-117]. Por otro lado, los resultados también arrojan la presencia de los mismos elementos detectados en el recubrimiento sin corroer.

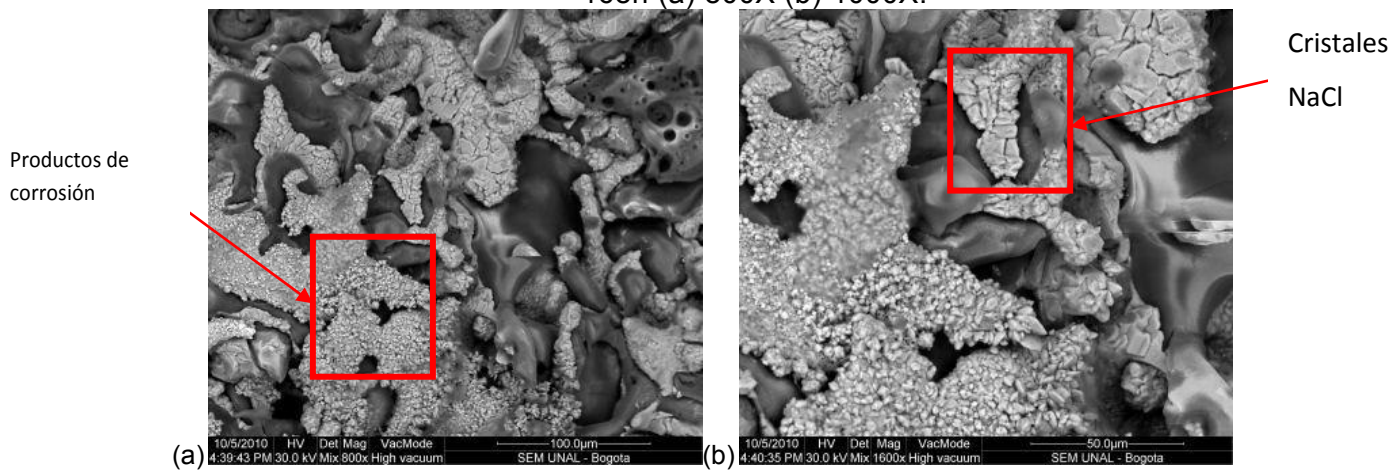
Tabla 4-9: Composición química elemental XRF del recubrimiento de bronce después de ser sometido a la prueba de impedancia

Elemento	Cu	Al	Fe	Pb	Cl	Sn	Zn	Cr	Mg	Ni
%	62,68	32,34	1,75	1,09	0,76	0,59	0,30	0,21	0,15	0,08

4.4.1.2.3 Análisis SEM

En la Figura 4-34: se puede observar una micrografía SEM del recubrimiento de bronce, preparado con granalla con alúmina y capa base. Se observan algunos productos de corrosión adheridos al recubrimiento, lo cual concuerda bien con el trabajo de Regina et al. para recubrimientos aplicados por llama, quien reporta que los óxidos formados durante la deposición del recubrimiento de proyección térmica con llama quedan bien adheridos a la superficie y que los productos de corrosión usualmente se forman sobre éstos [9]. Este comportamiento fue reportado por Galvele et al.[118] que propuso que el rompimiento de la capa pasiva y comienzo del proceso corrosivo puede ocurrir en la capa de óxidos formada durante la deposición. Adicionalmente, el proceso corrosivo se puede acelerar, debido a la difusión de la solución electrolítica que puede atacar el sustrato por debajo de esta capa de óxidos.

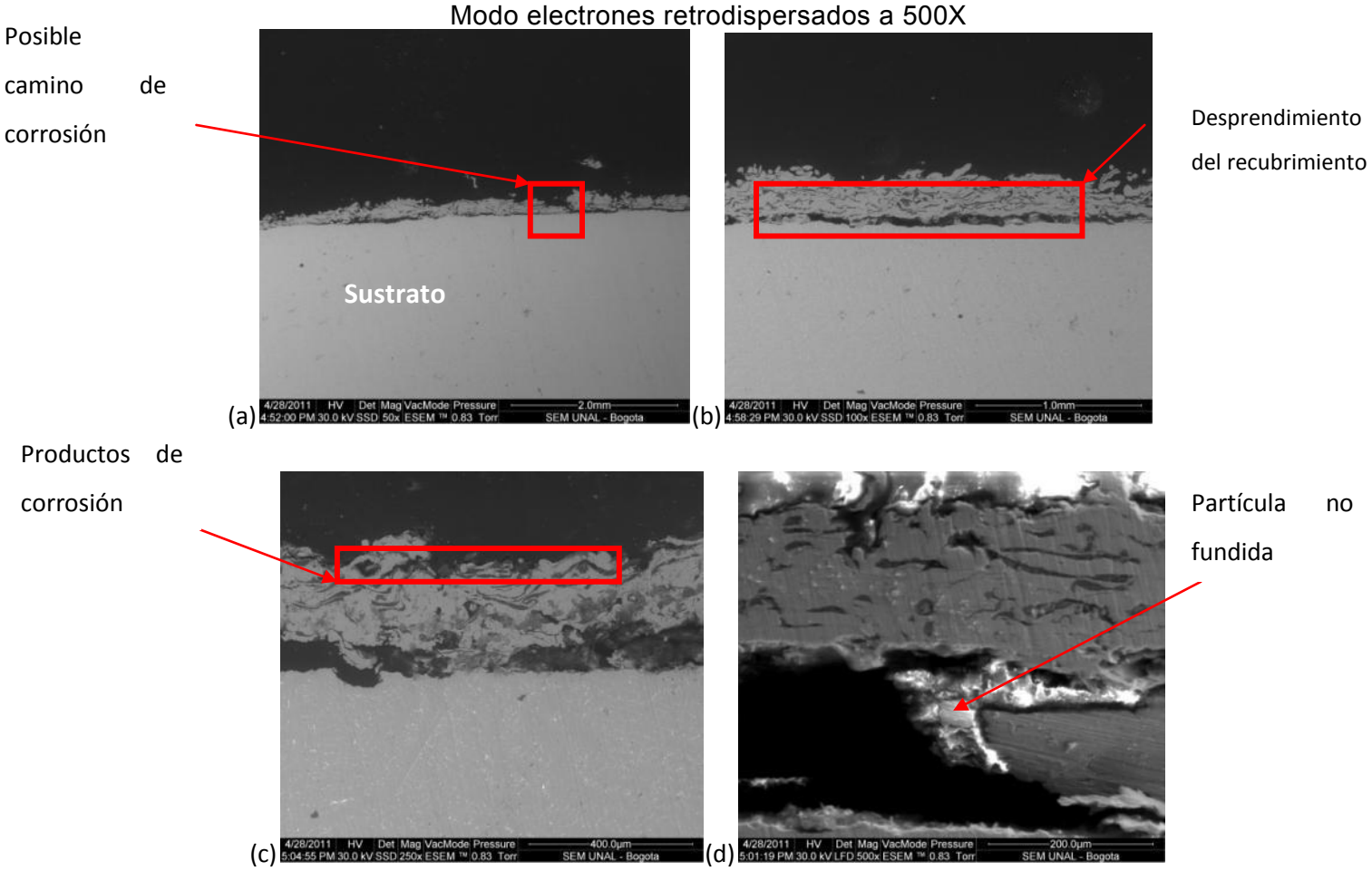
Figura 4-34: Micrografía SEM del recubrimiento de bronce preparado con granalla con alúmina y capa base, después de ser sometido al ensayo de impedancia durante 168h (a) 800X (b) 1000X.



En la Figura 4-35: se presentan las micrografías de la sección transversal SEM del recubrimiento de bronce y capa base preparado con granalla con alúmina después de ser

sometido al ensayo de impedancia durante 168h. Se puede observar que el electrolito penetró hasta la superficie del sustrato para finalmente delaminarlo. También se observa en la superficie del recubrimiento una capa formada seguramente por productos de corrosión [119]. A su vez, se realizó otra micrografía en modo de electrones retrodispersados LFD (Figura 4-35:(d)) que nos permite observar que efectivamente si hay un vacío entre el recubrimiento y el sustrato. También se aprecian partículas no fundidas o semi-fundidas. En la Figura 4-35:(a) es posible observar un posible camino que tomo el electrolito, hasta que finalmente desprendió el recubrimiento.

Figura 4-35: Micrografía SEM de la sección trasversal del recubrimiento de bronce después de ser sometido a corrosión (a-c) Modo de electrones secundarios (d) Modo electrones retrodispersados a 500X



4.4.1.2.4 Análisis topográfico por microscopio confocal

En las Figura 4-36: a Figura 4-38: se presentan las imágenes tomadas con el microscopio confocal para el recubrimiento de bronce preparado con granalla con arena, alúmina y disco

abrasivo, respectivamente, después de haber sido sometidos al ensayo de impedancia durante 168h. Adicionalmente, en la Tabla 4-10: se presentan los datos promedio de la rugosidad de la superficie de los recubrimientos de bronce, después de ser sometidos a corrosión. En general se observa un pequeño aumento de la rugosidad de la superficie con respecto a las superficies que no fueron sometidas al proceso corrosivo, seguramente debido a la formación de productos de corrosión sobre la superficie del recubrimiento.

Tabla 4-10: Rugosidad promedio de los recubrimientos de bronce después de haber sido sometidos al proceso corrosivo.

MATERIAL	RSa[µm]	Ra [µm]
Bronce pulidora	23.340	20.678
Bronce base pulidora	23.567	22.143
Bronce granalla	24.565	24.56
Bronce base granalla	20.564	18.535
Bronce arena	23.567	18.984

Figura 4-36: Análisis topográfico del recubrimiento de bronce preparado con arena después del ensayo de impedancia durante 168h.

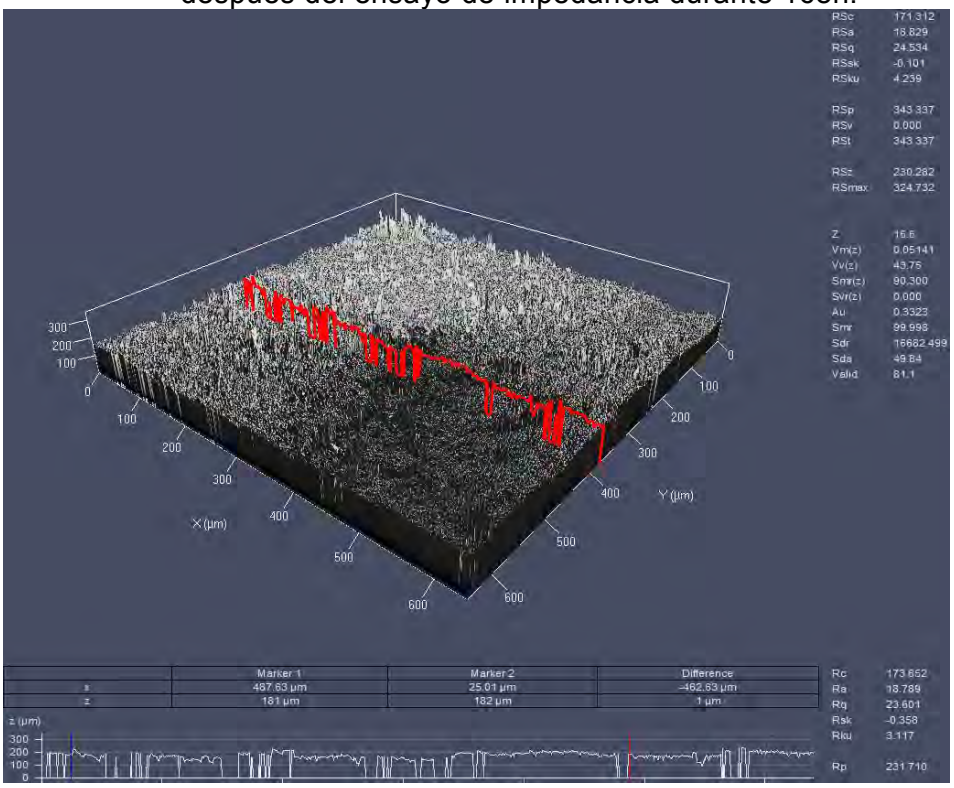


Figura 4-37: nálisis topográfico del recubrimiento de bronce preparado con granalla con alúmina después del ensayo de impedancia durante 168h.

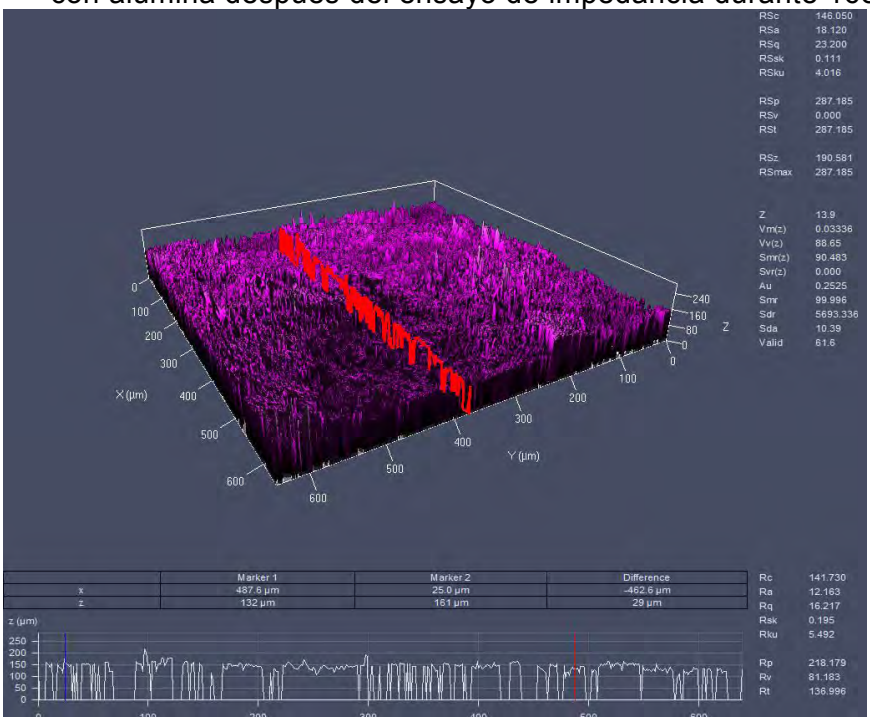
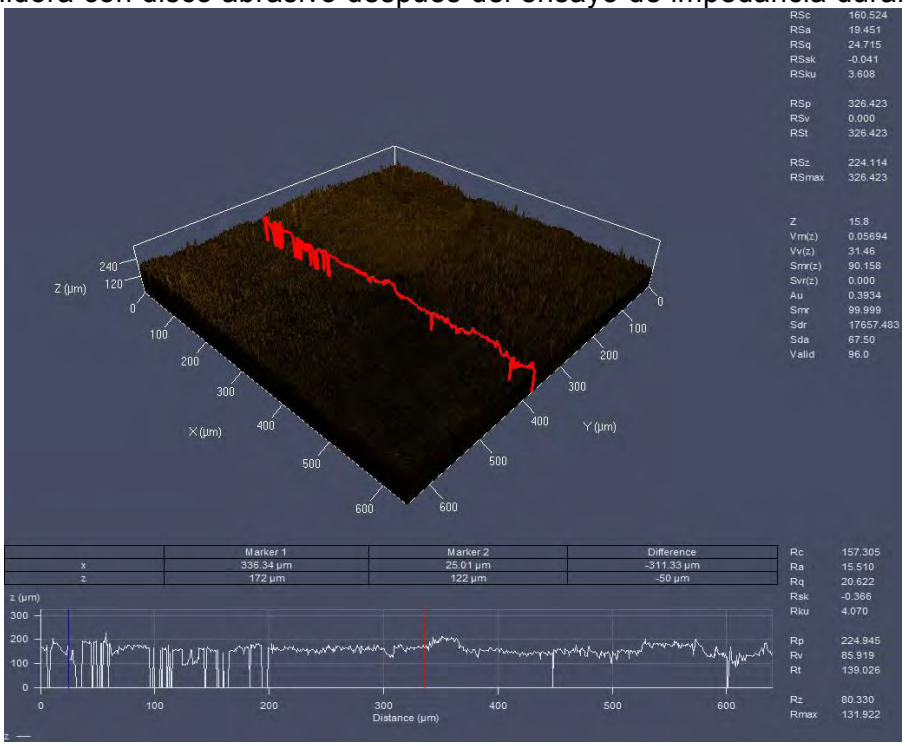


Figura 4-38: Análisis topográfico del recubrimiento de bronce preparado con pulidora con disco abrasivo después del ensayo de impedancia durante 168h.



4.4.1.2.5 Análisis de varianza

Con el fin de establecer qué incidencia tiene la preparación de la superficie, el uso o no de una capa base de liga y el tiempo de exposición de los recubrimientos al contacto con el electrolito, se realizó un ANOVA factorial con el valor de la resistencia a la polarización, siendo este valor representativo para observar el comportamiento frente al fenómeno corrosivo. El procedimiento consiste en descomponer la variabilidad de R_p en las contribuciones debidas a varios factores. Se ha elegido la suma de cuadrados Tipo III (valor por defecto), y se ha medido la contribución de cada factor independientemente de los efectos del resto de los factores.

En la Tabla 4-11: se presentan los valores obtenidos del análisis de varianza factorial. Se observa que el uso de la capa base, como las horas de exposición al electrolito no tienen influencia en el valor de R_p, ya que su P-valor es mayor que 0.05, mientras que la preparación de la superficie si tiene significancia estadística.

Tabla 4-11: Análisis de varianza para la resistencia a la polarización de corrosión para el recubrimiento de bronce

FUENTE	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
PREPARACIÓN	1,13047E7	2	5,65233E6	3,78	0,0436
BASE	1,288E7	1	1,288E7	6,34	0,0695
HORAS	7,1382E6	4	1,78455E6	2,88	0,4925
RESIDUOS	4,46647E7	22	2,03021E6		
TOTAL	7,38338E7	29			

Que la capa base no tenga un efecto sobre la resistencia a la polarización posiblemente se deba a que el recubrimiento de bronce actúa como un recubrimiento auto-enlazante. Por medio de una reacción exotérmica apenas alcanza el sustrato, generándose un fenómeno de fusión-difusión que consiste en que las primeras partículas que llegan al recubrimiento elevan localmente la temperatura del sustrato y debajo de esta zona de impacto la partícula y el sustrato interactúan. Si el calor disponible es suficiente el sustrato se puede fundir formando capas microscópicas de la aleación; pero si por el contrario no se produce la fusión, la interacción puede ser caracterizada por la difusión de estado sólido a alta temperatura, nuevamente dando como resultado una capa base de aleación [32].

Ahora bien, se observa que el tiempo de inmersión tampoco tiene efectos significativos sobre la resistencia a la polarización, posiblemente debido a los productos de corrosión

formados y los residuos que se desprenden durante el tiempo de inmersión del recubrimiento en el electrolito.

4.4.1.3 Recubrimiento Cr_2O_3

En las Figura 4-39: a Figura 4-43: se presentan las gráficas de Bode en función del tiempo de ensayo para el recubrimiento Cr_2O_3, preparado con granallado por arena, alúmina y pulidora, con y sin capa base. Cabe aclarar que los recubrimientos preparados con pulidora con disco abrasivo no se pudieron realizar, dado que estos recubrimientos no presentaron buena adherencia con el sustrato.

En las gráficas se puede observar que la impedancia aumenta a medida que aumenta el tiempo de inmersión. Posiblemente esto se presente por el rápido crecimiento de los productos de corrosión dentro de los defectos del recubrimiento, que producen una disminución de la conducción iónica [13-14, 120] y/o la pasivación simultanea del recubrimiento [121].

En el diagrama del ángulo de fase se pueden observar dos constantes de tiempo bien definidas para todas las combinaciones de recubrimientos. Se aprecia que el ángulo de fase aumenta con el tiempo del ensayo. La primera constante de tiempo se puede relacionar con la superficie y los defectos del recubrimiento, mientras que la segunda constante se relaciona con el proceso de corrosión en el sustrato [16, 122].

Figura 4-39: Gráficas de Bode para el recubrimiento Cr_2O_3, preparado con granallado por arena (a) Impedancia vs frecuencia. (b) Ángulo de fase vs frecuencia.

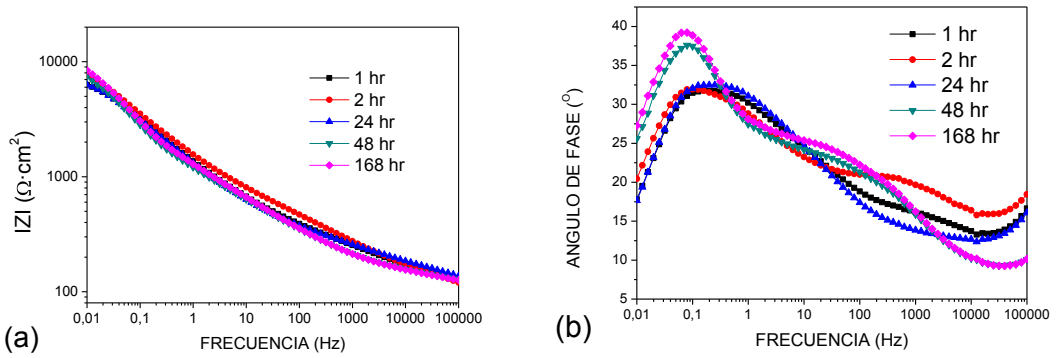


Figura 4-40: Gráficas de Bode para el recubrimiento Cr_2O_3 con capa base, preparado con granallado por arena (a) Impedancia vs frecuencia. (b) Ángulo de fase vs frecuencia.

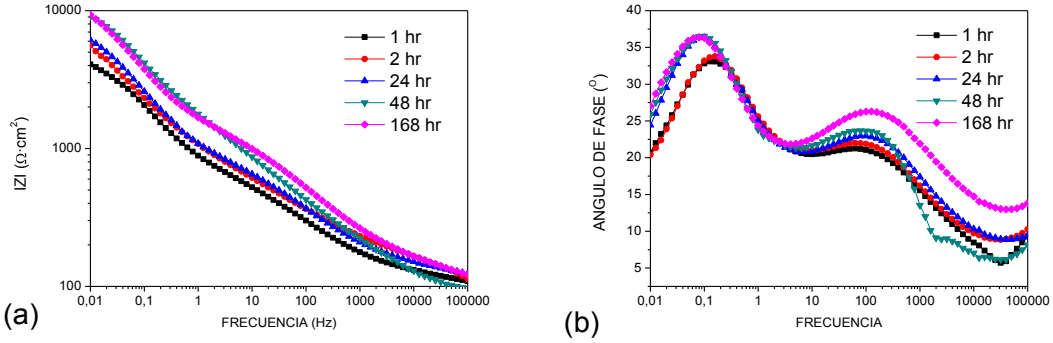


Figura 4-41: Gráficas de Bode para el recubrimiento Cr_2O_3, preparado con granallado por alúmina (a) Impedancia vs frecuencia. (b) Ángulo de fase vs frecuencia.

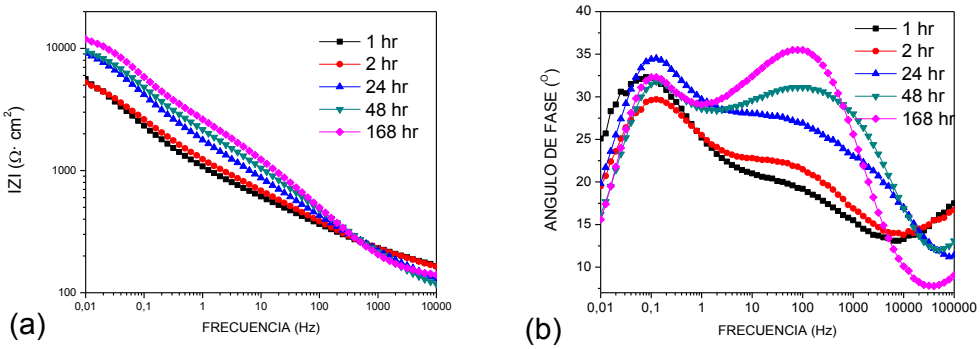


Figura 4-42: Gráficas de Bode para el recubrimiento Cr_2O_3 con capa base, preparado con granallado por alúmina (a) Impedancia vs frecuencia. (b) Ángulo de fase vs frecuencia.

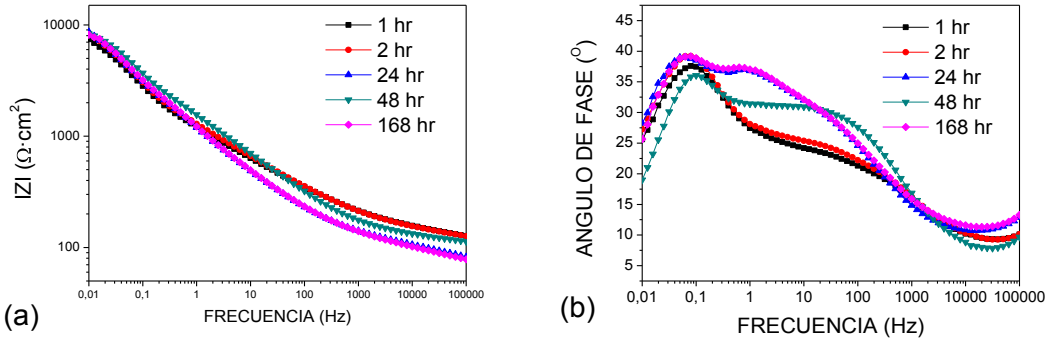
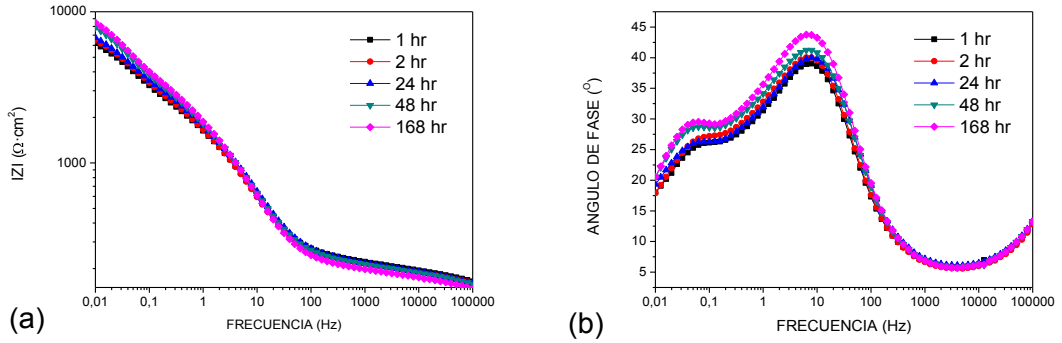


Figura 4-43: Gráficas de Bode para el recubrimiento de Cr_2O_3 con capa base, preparado con pulidora (a) Impedancia vs frecuencia. (b) Ángulo de fase vs frecuencia.



4.4.1.3.1 Simulación del circuito eléctrico

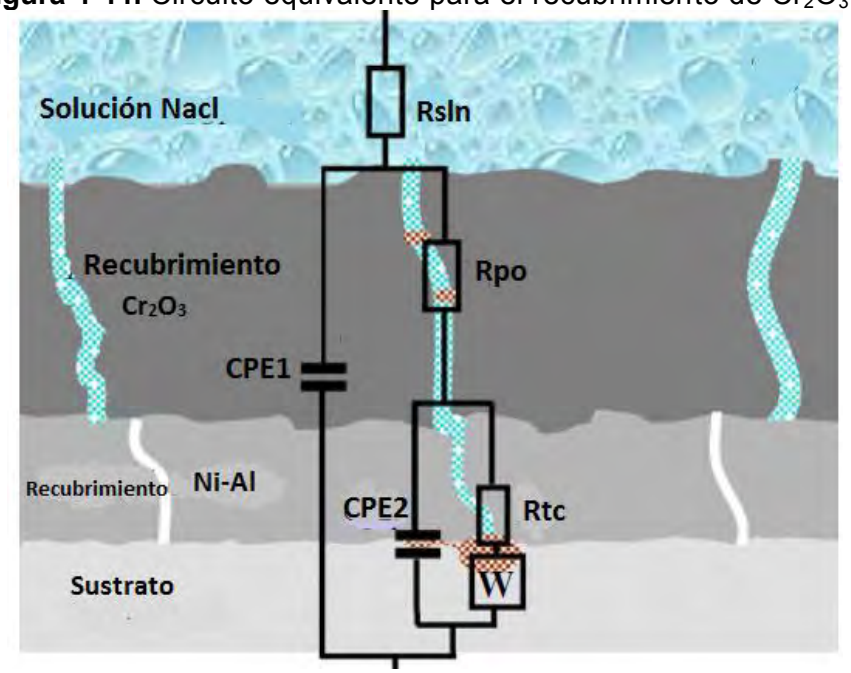
Para la simulación del circuito eléctrico se tomó en cuenta las dos constantes de tiempo observadas en las gráficas de ángulo de fase. Todos los recubrimientos se pudieron simular con un solo circuito, propuesto por Wang et al.[18] para recubrimientos depositados por proyección térmica. En la Figura 4-44: se presenta el circuito que se ajusta a los recubrimientos de óxido de cromo. Este circuito se ajusta tanto a los que poseen capa base como los que no, debido a que los dos recubrimientos forman superficies pasivadas, por lo que se pueden tomar como un solo recubrimiento [18]. La primera parte del circuito (R_{po},CPE_1) se asocia con la resistencia de la solución del electrolito dentro de los poros, siendo un valor inversamente proporcional a la porosidad del recubrimiento y proporcional a la longitud de los poros (R_{po}) y la capacitancia del recubrimiento (CPE_1). La segunda parte del circuito (CPE_2,R_{tc}), está relacionada con la resistencia a la trasferencia de carga (R_{tc}) y de la capacitancia de la doble capa (CPE_2), y W es la impedancia difusiva Warburg [123-124].

En este caso, los valores pequeños de R_{po}, se pueden interpretar como la facilidad del electrolito para pasar a través de los poros y de una baja habilidad protectora del recubrimiento. Debido a la cantidad de defectos observados en los recubrimientos, el electrolito posiblemente alcanzó el sustrato y ya que el recubrimiento de Ni-Al es más noble que el sustrato, una vez la solución de NaCl alcance el sustrato seguramente se formó un par galvánico, generándose así corrosión preferencial en el sustrato. En el caso que el recubrimiento no tenga capa base ocurrirá lo mismo ya que el recubrimiento de Cr_2O_3 es más noble que el sustrato de bronce fosforado.

Por otro lado, los valores de R_{tc} y CPE_2 reflejan el comportamiento electroquímico de los procesos corrosivos del sustrato durante el tiempo de inmersión, por ende, la resistencia a la corrosión del recubrimiento puede ser evaluada por medio del por el parámetro $R_{tc.}$. Los pequeños valores de Rt_c, se interpretan como la facilidad de que ocurra el fenómeno de trasferencia de carga a través de la interfase solución/sustrato y de que se presente corrosión en el sustrato [18].

Finalmente la impedancia Warburg se presenta debido a que la concentración del electrolito que puede decrecer gradualmente a través de su recorrido por los poros, entonces la impedancia Warburg describe la difusión semi-infinita a través de éstos.

Figura 4-44: Circuito equivalente para el recubrimiento de Cr_2O_3 [18].



En la Tabla 4-12: se presentan los valores de la simulación de los circuitos para el recubrimiento de óxido de cromo, depositado sobre tres diferentes preparaciones de superficie: pulido y granallado con Al_2O_3 y arena, con y sin capa base.

Tabla 4-12: Resultados de la simulación circuito eléctrico para el recubrimiento Cr_2O_3.

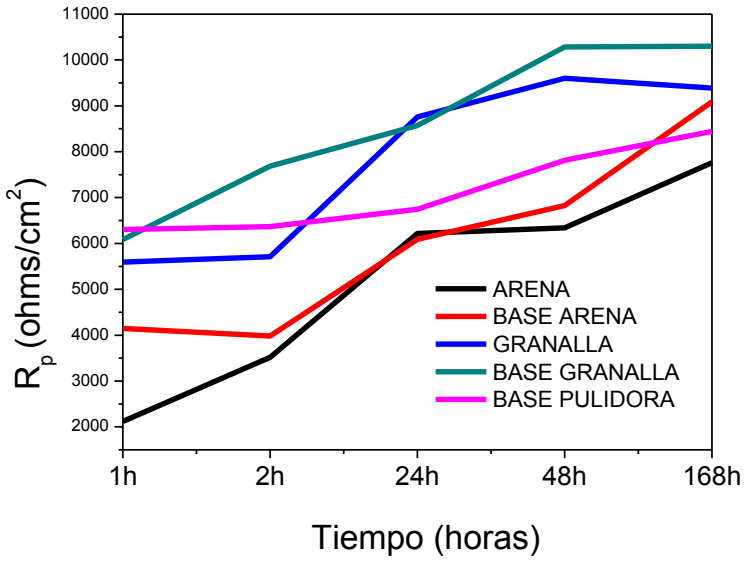
Muestra	*Tiempo [h]*	*Rtc [ohms/cm²]*	*Rsln [ohms/cm²]*	*Rpo [ohms/cm²]*	*CPE1 [S*s^a]*	*n*	*CPE₂ [S*sa]*	*m*	W *[S/cm²]*
Cr_2O_3 ARENA	1	2.006	113	3,91E-12	8,83E-04	0,52	8,74E-09	0,89	3,55E+04
	2	3.374	145	2,08E-12	6,40E-04	0,64	2,72E-08	0,97	3,64E+04
	24	6.085	131	8,56E-14	4,19E-04	0,75	1,74E-08	0,85	3,74E+04
	48	6.212	127	1,00E-13	4,04E-04	0,69	2,00E-08	0,84	4,53E+04
	168	7.641	119	1,65E-13	3,44E-04	0,67	5,69E-10	0,94	6,25E+03
Cr_2O_3 BASE ARENA	1	4.022	125,1	1,51E-09	5,70E-04	0,56	1,03E-04	0,86	8,68E-01
	2	3.900	80,2	9,18E-09	6,00E-04	0,65	7,11E-03	0,81	1,60E+02
	24	6.002	88	5,55E-11	5,49E-04	0,66	4,29E-03	0,89	1,69E+03
	48	6.610	216,6	6,80E-10	5,57E-04	0,66	3,33E-03	0,94	1,13E+03
	168	9.017	68,6	1,67E-08	3,36E-04	0,56	1,64E-03	0,83	1,03E-03
Cr_2O_3 GRANALLA	1	5.487	109,1	1,07E-07	5,00E-04	0,58	3,13E+00	0,71	7,95E+03
	2	5.602	109,8	2,42E-11	4,12E-04	0,74	1,24E-02	0,94	2,72E+04
	24	8.696	64,68	2,13E-06	2,90E-04	0,68	1,57E+00	0,85	1,38E+05
	48	9.301	301,1	2,30E-10	2,18E-04	0,61	5,07E-03	0,92	8,78E+05
	168	9.111	281,4	1,95E-12	1,48E-04	0,65	1,09E-02	0,96	1,88E-02
Cr_2O_3 BASE GRANALLA	1	5.894	191	3,02E-05	3,10E-04	0,53	4,83E+01	0,73	2,96E+03
	2	7.484	204,2	1,55E-07	4,06E-04	0,67	8,18E-03	0,83	1,15E+04
	24	8.339	232	4,14E-10	4,69E-05	0,52	5,84E-03	0,94	4,77E+05
	48	10.050	237,5	3,15E-06	1,70E-04	0,76	3,90E+00	0,88	8,67E+05
	168	**10.050**	230,9	5,99E-10	1,76E-04	0,73	3,15E+00	0,99	1,68E-02
Cr_2O_3 BASE PULIDORA	1	6.06E	152,2	2,89E-03	2,96E-04	0,53	3,22E-03	0,79	4,18E-04
	2	6.45E	158,2	1,30E-03	3,29E-04	0,7	6,07E-03	0,79	5,28E-04
	24	6.67E	169,2	1,30E-03	3,29E-04	0,7	6,07E-03	0,79	7,28E-04
	48	7.88E	169,2	1,30E-03	3,29E-04	0,7	6,07E-03	0,79	8,28E-04
	168	8.34E	143,2	1,67E+01	2,45E-04	0,6	2,10E-03	0,7	4,45E-04

El aumento de la resistencia a la polarización indica que se está formando una capa de óxido en el recubrimiento. El valor de la impedancia de Warburg aumenta hasta 48h, esto representa que la velocidad a la que penetra el electrolito es alta [18]. Sin embargo, a 168h disminuye, seguramente porque los poros están llenos de solución y más productos de corrosión se acumulan en éstos. Los valores de n, están relacionados con la difusión del electrolito a través de los poros, estos valores están entre 0.52 y 0.73, es decir, se está comportando como un capacitor con fugas [123]. La disminución del valor CPE_1 está asociado con el aumento del espesor por los productos de corrosión formados [16]. Las

variaciones de los valores de R_{sln} se pueden atribuir a los productos formados durante el proceso corrosivo. Por otro lado, la disminución del valor de CPE_2 indica que las características dieléctricas de la capa pasiva están disminuyendo por la presencia de fenómenos de difusión de especies electroquímicamente activas.

En la Figura 4-45: se observa una gráfica de tiempo de inmersión versus R_p, donde se puede apreciar que para todos los recubrimientos el valor de la resistencia a la polarización aumenta a medida que pasa el tiempo de inmersión. Sin embargo, los recubrimientos que mejor comportamiento presentaron, al igual que en el caso del bronce, son los preparados con granallado con alúmina. A su vez, la base les proporciona también un mejoramiento frente al comportamiento a la corrosión. Al parecer, la presencia de la capa base contribuye a que el electrolito no penetre tan rápidamente hasta el sustrato; debido a que presenta menor porosidad que el recubrimiento cerámico y adicionalmente le proporciona mejor adherencia al recubrimiento, evitando que éste se desprenda.

Figura 4-45: Resistencia total en función del tiempo de inmersión para el recubrimiento de óxido de cromo con diferentes preparaciones de superficie.



4.4.1.3.2 Análisis de composición química del recubrimiento Cr_2O_3

En la Tabla 4-13: se presenta la composición química obtenida por la técnica de XRF del recubrimiento Cr_2O_3 preparado con granalla con alúmina, después de ser sometido al ensayo de impedancia durante 168h. Se observa principalmente la presencia de Cr, por otro lado se eleva el contenido de Cl a 2,735 y se encuentran otros elementos como el Al,

que posiblemente se le pueda atribuir a la alúmina utilizada en la preparación .Por otro lado, elementos como el Sn, Zn, ect, se podrían tomar como defecto del equipo.

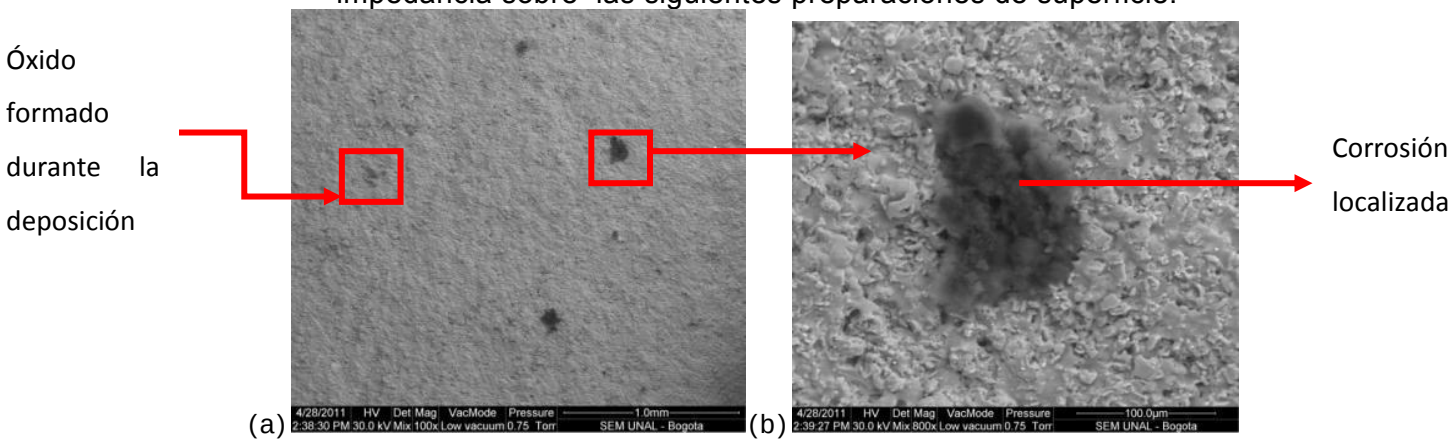
Tabla 4-13: Composición química elemental XRF del recubrimiento Cr_2O_3 después de ser sometido a la prueba de impedancia.

Elemento	Cr	Cl	Sn	Zn	Mg	Pb	Al	Fe	Si
%	91,819	2,735	0,885	0,281	0,272	0,228	0,147	0,092	0,068

4.4.1.3.3 Análisis SEM

En la Figura 4-46: se presentan micrografías SEM del recubrimiento de Cr_2O_3 preparado con granalla con alúmina, después de ser sometido al ensayo de impedancia durante 168h. Se puede observar que evidentemente se presenta corrosión localizada [11, 125]. A su vez, se pueden observar los óxidos formados durante la deposición del recubrimiento y de igual modo la porosidad elevada del recubrimiento. En estos recubrimientos no fue tan clara la evidencia de formación de cristales de NaCl. Al parecer el recubrimiento es menos poroso, pero de igual modo el electrolito penetró el recubrimiento.

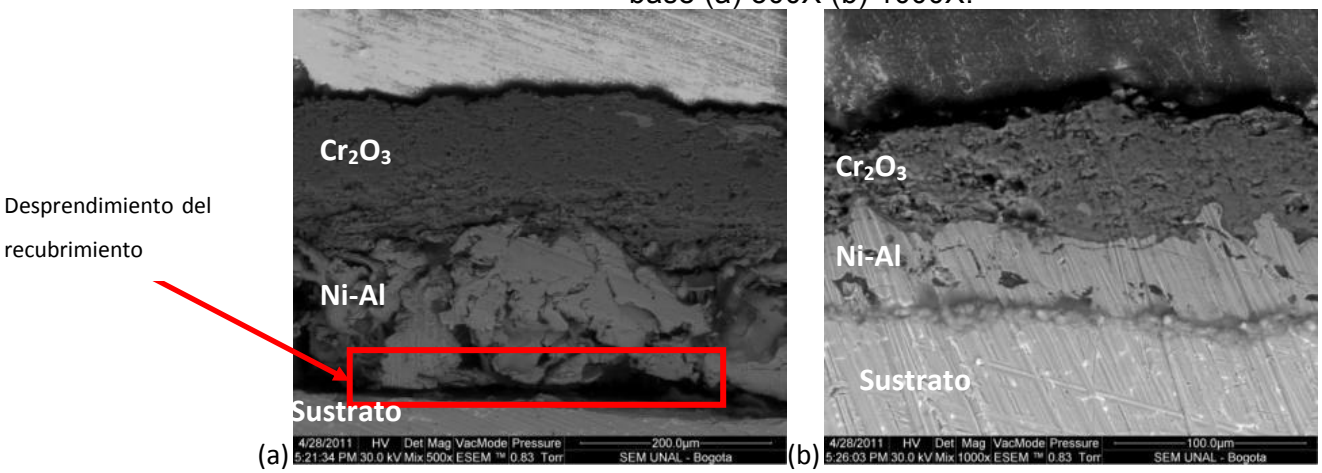
Figura 4-46: Micrografía SEM del recubrimiento de Cr_2O_3 después de ser sometido a impedancia sobre las siguientes preparaciones de superficie.



En la Figura 4-47: se presentan las micrografías SEM de sección transversal del recubrimiento de Cr_2O_3 preparado con granalla con alúmina, después de ser sometido al ensayo de impedancia durante 168h. Evidentemente se observa que el electrolito penetró el recubrimiento a través de los poros y defectos hasta alcanzar el sustrato y lograr el desprendimiento. Esto puede ser debido a que los productos de corrosión se precipitan dentro del recubrimiento entre las subcapas de la interfase sustrato/recubrimiento,

agudizado por el estrés causado por el proceso de deposición dentro del recubrimiento y la interfase recubrimiento/sustrato [11]. Este es uno de los problemas presentados por estos recubrimientos, que a pesar de que su estructura hace más difícil la penetración directa del electrolito, la presencia de estos defectos igual permite que éste alcance el sustrato [126]. Creus et al [127] estudiaron el efecto de la porosidad como parámetro crítico en la resistencia a la corrosión, encontrando que las formas observadas en las micrografías de la Figura 4-47: son inherentes a los recubrimientos proyectados. A diferencia del estudio realizado por Li et at. [24], donde se investigó la resistencia a la corrosión del recubrimiento Cr_2O_3 depositado por proyección térmica, y encontraron que cuando la muestra poseía capa base, el electrolito corroía la capa base, en este caso se corroe el sustrato ya que el recubrimiento de capa base es más noble que el sustrato.

Figura 4-47: Micrografía SEM de la sección trasversal del recubrimiento Cr_2O_3 con capa base (a) 500X (b) 1000X.



4.4.1.3.4 Análisis topográfico por microscopio confocal

En las Figura 4-48: a Figura 4-50: se pueden observar las imágenes tomadas con el microscopio confocal para el recubrimiento de Cr_2O_3 preparado con granalla con arena, alúmina y disco abrasivo, respectivamente, después de haber sido sometidos al ensayo de impedancia durante 168h. En la Tabla 4-14: se presenta los valores de rugosidad obtenidos después de someter a los recubrimientos al ensayo de impedancia durante 168h. Se aprecia que hay un pequeño incremento de la rugosidad, debido a la acumulación de los productos corrosivos.

Tabla 4-14: Rugosidad promedio de los recubrimientos de Cr_2O_3 después de haber sido sometidos al proceso corrosivo.

MATERIAL	RSa[µm]	Ra [µm]
Cr_2O_3 arena	18.765	16.863
Cr_2O_3 base arena	17.644	18.123
Cr_2O_3 granalla	16.789	15.785
Cr_2O_3 base granalla	19.542	20.342
Cr_2O_3 base pulidora	18.534	15.634

Figura 4-48: Análisis topográfico del recubrimientoCr_2O_3 preparado con granalla con arena después del ensayo de impedancia durante 168h.

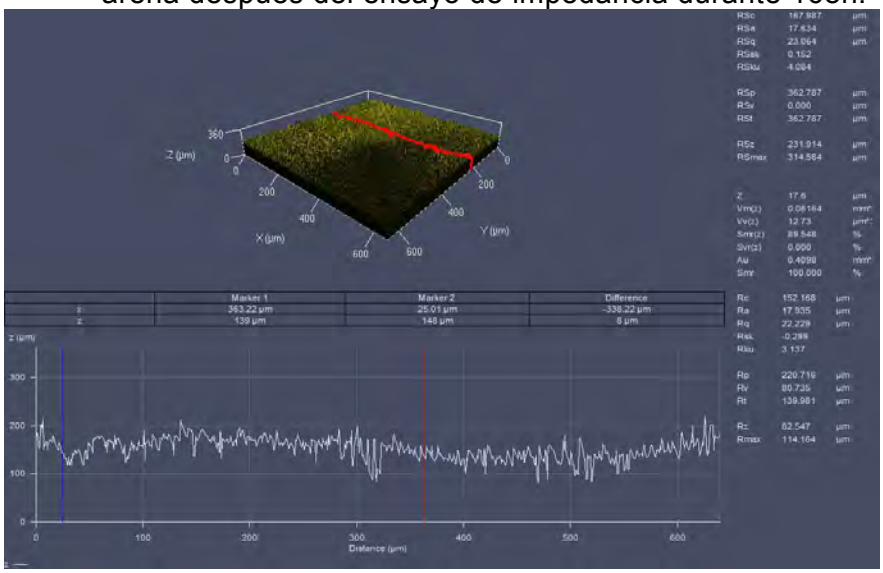


Figura 4-49: Análisis topográfico del recubrimientoCr_2O_3 preparado con granalla con alúmina después del ensayo de impedancia durante 168h.

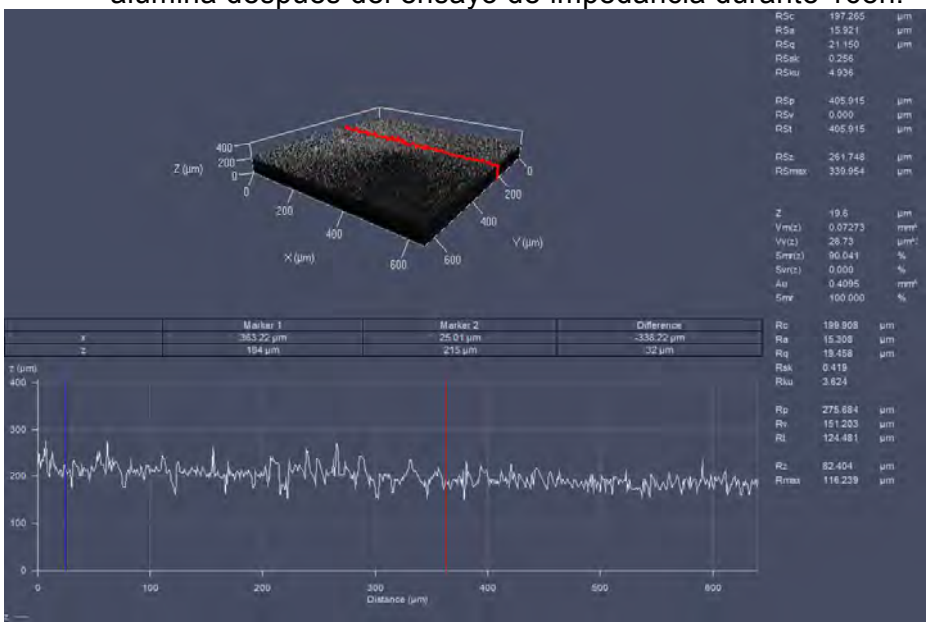
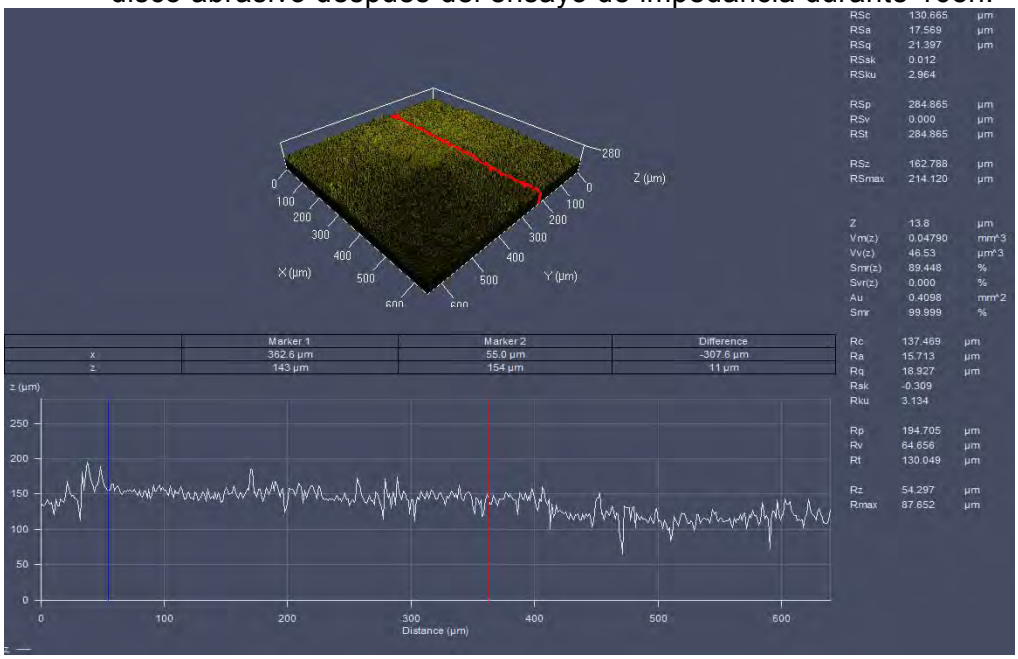


Figura 4-50: Análisis topográfico del recubrimientoCr_2O_3 preparado con pulidora con disco abrasivo después del ensayo de impedancia durante 168h.



4.4.1.3.5 Análisis de varianza del recubrimiento Cr_2O_3

Para determinar estadísticamente el efecto de los factores evaluados se realizó un análisis de varianza factorial con los valores de R_p obtenidos durante la prueba de impedancia realizada. El análisis se realizó nuevamente, como en el caso del recubrimiento de bronce, por medio de la suma de cuadrados.

En la Tabla 4-15: se presentan los datos obtenidos del análisis de varianza, donde se observa que el P-Valor para todos los efectos es menor que 0.05, así que con una confiabilidad del 95% se puede afirmar que tanto el método de preparación de la superficie (granallado con alúmina, arena y pulidora) tiene un efecto estadísticamente significativo en la respuesta de R_p durante el fenómeno de corrosión.

Tabla 4-15: Análisis de varianza para la resistencia a la polarización de corrosión para el recubrimiento de Cr_3O_2.

FUENTE	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
PREPARACIÓN	3,04904E7	2	1,52452E7	21,06	0,0000
BASE	5,53836E6	1	5,53836E6	7,65	0,0132
HORAS	7,23732E7	4	1,80933E7	24,99	0,0000
RESIDUOS	3,23074E7	17	723966,0		
TOTAL	1,08365E8	24			

A diferencia del recubrimiento de bronce, se encontró que para el recubrimiento de Cr_2O_3 si tiene efecto la capa base y las horas de prueba para la variable respuesta R_p. Posiblemente el recubrimiento de óxido de cromo, al no ser un recubrimiento auto-enlazante, si se hace necesario el uso de la capa base de liga. El hecho de que el tiempo de exposición tenga un efecto en la respuesta de R_p puede ser debido al menor espesor del recubrimiento de Cr_2O_3 ya que el electrolito necesita menos tiempo para penetrar hasta el sustrato y, como cualitativamente se observó en las imágenes de microscopia óptica y electrónica, es un recubrimientos más denso y con menores defectos, obstruyendo así el paso del electrolito al sustrato.

4.4.2 Voltamperometrìa cíclica

4.4.2.1 Sustrato

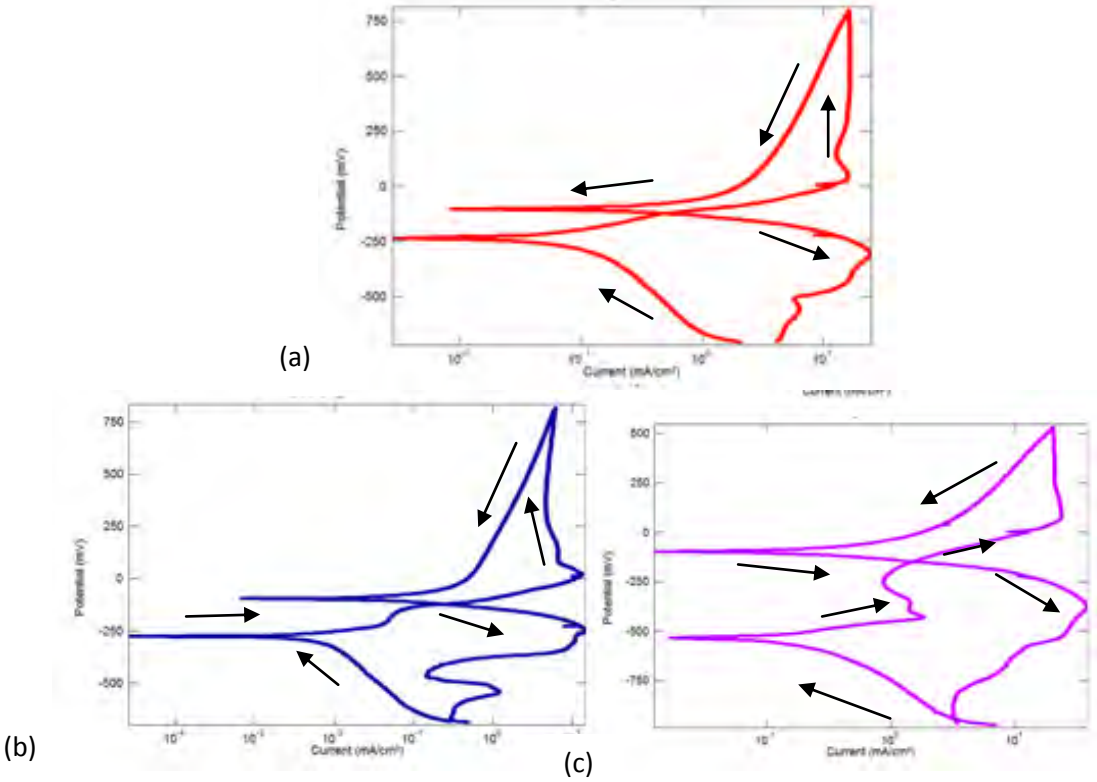
En la Figura 4-51: se observa la curva de voltamperometría cíclica del sustrato de bronce preparado con pulidora, granalla con alúmina y arena. Se observa que el sustrato preparado con granalla con arena presenta potenciales más altos y corrientes más bajas por lo que presenta mejor resistencia a la corrosión. La superficie granallada con arena y tratada con pulidora, presentan zonas de pasivación que comienzan aproximadamente a una corriente de ~10 mA/cm^2. Los potenciales de corrosión se encuentran entre -600 y -200 mV en concordancia con los encontrados por Rahmouni et al.[113].

Por otro lado, la curva de disolución decrece a valores menores indicando que los productos de oxidación formados son estables y no permiten que se disuelvan en el tiempo. Al tener diferentes valores de potencial en reposo se asume que no es un proceso reversible. Las curvas de disolución para las tres preparaciones tienen mayor potencial y corriente; el incremento en la densidad de corriente se puede atribuir a la formación de los compuestos CuCl, y Cu_2O los cuales protegen al sustrato [113].

Los resultados obtenidos concuerdan con los de impedancia donde se observó que la preparación que mejor resistencia tenía era la de la superficie tratada con granalla con arena, seguida por la pulida con disco abrasivo y por último la preparada con granalla con alúmina; lo que concuerda con la Figura 4-22: donde se presentan los diagramas de Bode para los distintos tipos de preparación de superficie. Seguramente, como se explicó anteriormente, debido a la baja rugosidad de la superficie del sustrato preparado con arena y con pulidora con disco abrasivo como lo muestra la Tabla 4-2:. Por otro lado, en la superficie granallada con Al_2O_3 se observa la formación de dos productos de corrosión,

para el caso de pulidora con disco abrasivo solo uno, mientras que para la superficie granallada con arena no se presentan productos de corrosión. Todos los fenómenos corrosivos son irreversibles ya que los potenciales de formación y disolución son distintos. En la curva anódica del proceso de disolución para todos los casos decrece con corrientes menores indicando que los productos formados son estables y no permiten que se diluyan [62].

Figura 4-51: Curva de voltamperometría cíclica del sustrato de broce preparado con (a) granallado con arena (b) pulidora (c) granallado con alúmina.



En la Tabla 4-16: se presentan los datos representativos de las curvas potenciodinámicas. Se observa que el mayor potencial de corrosión se presenta para el sustrato granallado con arena, lo cual ya fue discutido en la sección 4.1.1. Se observa que la superficie preparada con arena presenta valores de E_{corr} más nobles comparados con el recubrimiento tratado con granalla metálica.

Tabla 4-16: Datos representativos de las curvas potencio dinámicas para el sustrato de bronce con diferentes preparaciones de superficie.

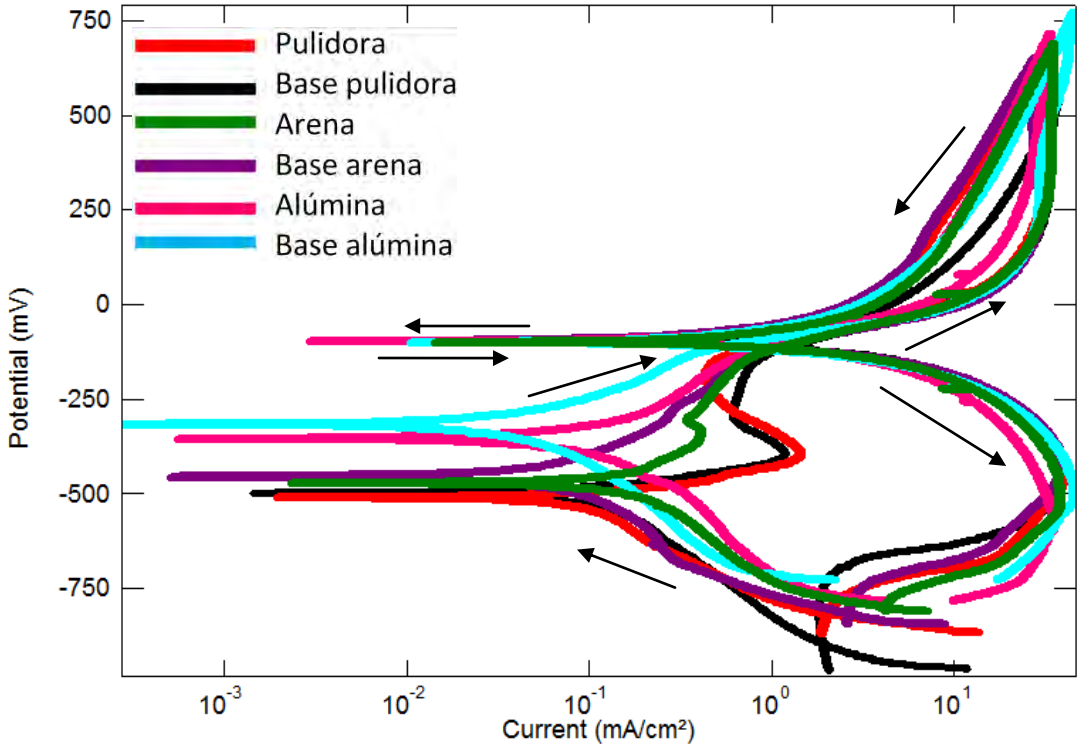
MUESTRA	E_{corr} [mV]	I_{corr} [mA/cm2]	E_{Pa} [mV]	I_{Pa} [mA/cm2]	R_p [ohms/cm2]
SUSTRATO ARENA	-230,36	1,39E-01	-154,89	-0.023	1,52E+05
SUSTRATO PULIDO	-275,69	7,80E-03	-103,90	-0.004	2,02E+04
SUSTRATO ALÚMINA	-523,11	2,12E-01	-98,8	-0.078	9,27E+02

4.4.2.2 Recubrimiento Cu-Al

En la Figura 4-52: se observa la curva de voltamperometría cíclica del recubrimiento de bronce sobre todas las preparaciones de superficies propuestas. El recubrimiento que presenta menor actividad electroquímica, menor tendencia termodinámica y mayor resistencia a iniciar el proceso corrosión es el preparado sobre la superficie granallada con alúmina, que a su vez tiene capa base, seguido de la misma preparación pero sin la capa base. El comportamiento de las otras preparaciones (arena y pulidora) es similar. También se observa que para bronce preparado con arena y bronce base pulidora, se forman productos de corrosión, el primero entre -500 y -250 mV y el segundo entre -250 y 150mv terminando con una zona de desprendimiento de oxigeno.

En todas las curvas se observa, en la rama anódica, un comportamiento pasivo aproximadamente a los 250 mV. El rápido incremento de la corriente en recubrimientos depositados por proyección térmica después de la zona pasiva, usualmente se debe a corrosión localizada, comúnmente conocida como corrosión por picado, ya que ocurre un rompimiento de la capa pasivada [128]. En el caso de los recubrimientos de bronce, potenciales por debajo de 0 mV, en la zona activa pasiva, se pueden atribuir a la formación de una capa de CuCl [21, 129], la cual está asociada con altas tasas de corrosión cuando el material es sometido a ambientes marinos. La curva de disolución decrece a valores menores de densidad de corriente indicando que el producto de oxidación que se formó es estable y no tiene tiempo para disolverse nuevamente. Por otro lado, la línea de la curva de disolución no se cruza con la de formación, lo que indica que los materiales formados no conducen fácilmente, por lo que la interacción entre la nueva superficie con los electrones o iones disminuye, comportándose como un aislante [62].

Figura 4-52: Curva de voltamperometría cíclica del recubrimiento de bronce con y sin capa base sobre una superficie con preparación superficial de granallado con arena y alúmina y pulido.



En la Tabla 4-17: se presentan los valores más relevantes de las curvas potenciodinámicas obtenidas para el recubrimiento de bronce. Se observa que los valores más altos de I_{corr}, un parámetro relacionado directamente con la tasa de corrosión [130], están asociados a los recubrimientos depositados sobre la superficie preparada con arena. A pesar los valores de la rugosidad de estos recubrimientos hayan sido menores antes de la deposición de los recubrimientos, la falta de adherencia aparentemente permite que el electrolito penetre más fácilmente el recubrimiento. Posiblemente, esto se debe a que el enlazamiento de las partículas proyectadas en los puntos de anclaje al momento que se deposita el recubrimiento depende de la rugosidad del sustrato [131]. Se observa que los recubrimientos que presentan más bajos valores de I_{corr} son los que más alto potencial en reposo presentan, en este caso corresponden a los tratados con granalla con alúmina. Esto nos indica que son los que mejor se comportan frente al fenómeno corrosivo.

Tabla 4-17: Datos representativos de las curvas potenciodinámicas para el sustrato de bronce y los recubrimientos de bronce y Cr_2O_3, con diferentes preparaciones de superficie.

MUESTRA	E_{corr} [mV]	I_{corr} [mA/cm^2]	E_{Pa} [mV]	I_{Pa} [mA/cm^2]	R_p [ohms/cm^2]	Porosidad (P) %
BRONCE PULIDORA	-512,7	1,10E-01	-97.42	-0.0054	1,82E+03	9,78
BRONCE BASE PULIDORA	-501,87	9,07E-02	-98.707	-0.0311	1,87E+03	8,78
BRONCE GRANALLA	-357,99	8,39E-02	-96.923	0.0127	2,62E+03	8,08
BRONCE BASE GRANALLA	-322,3	3,42E-02	-108,94	0.0107	6,41E+03	9,02
BRONCE ARENA	-455,5	3,75E-02	-98,707	0.014	4,76E+03	8,24
BRONCE BASE ARENA	-454,2	6,81E-02	-98.84	0.0085	4,60E+03	8,33

4.4.2.2.1 Análisis de varianza Anova

Con el fin de determinar estadísticamente el efecto de los factores evaluados (preparación y uso o no de base) se realizó un análisis de varianza factorial con los valores de I_{corr} y E_{corr} obtenidos durante la prueba de voltamperometría cíclica para el recubrimiento de bronce. Se realizó el análisis por medio de la suma de cuadrados. En las Tabla 4-18: y Tabla 4-19: se presentan los análisis de varianza obtenidos para los recubrimientos de bronce para los factores E_{corr} y I_{corr} respectivamente. Se observa que el P-Valor para todos los efectos es menor que 0.05, por lo que con una confiabilidad del 95% se puede afirmar que tanto el método de preparación de la superficie (granallado con alúmina, arena y pulidora) como el uso de la capa base tienen un efecto estadísticamente significativo en la respuesta de E_{corr} y I_{corr} obtenidos por pruebas de voltamperometría cíclica.

Tabla 4-18: Análisis de varianza para el potencial de corrosión para el recubrimiento de bronce

FUENTE	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
PREPARACIÓN	29228,3	2	14614,1	92,71	0,0107
BASE	381,125	1	381,125	42,42	0,0260
RESIDUOS	315,252	14	157,626		
TOTAL	29924,7	17			

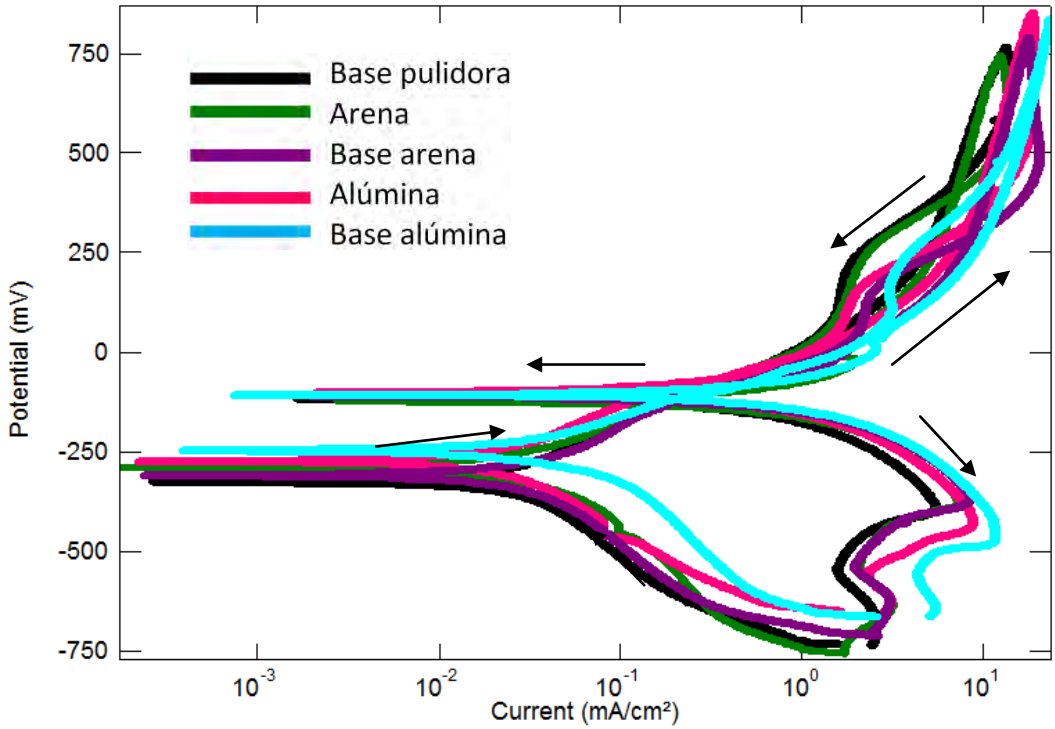
Tabla 4-19: Análisis de varianza para el corriente de corrosión para el recubrimiento de bronce

FUENTE	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
PREPARACIÓN	0,0243338	2	0,0121669	558,71	0,0425
BASE	0,000316246	1	0,000316246	558,71	0,0018
RESIDUOS	0,0000435532	14	0,0000217766		
TOTAL	0,0246936	17			

4.4.2.3 Recubrimiento Cr_2O_3

En la Figura 4-53: se presenta la curva de voltamperometría cíclica del recubrimiento óxido de cromo sobre todas las preparaciones de superficies propuestas. Se debe tener en cuenta que la superficie preparada con pulidora no se pudo realizar la prueba, ya que el recubrimiento no se adhirió al sustrato. Se observa un comportamiento electroquímico similar en todos los recubrimientos; al parecer no hay productos de oxidación en la etapa de formación en la rama anódica. El potencial primario de pasivación de los recubrimientos es similar, pero al determinar la resistencia a la polarización se observan pequeñas diferencias, las cuales concuerdan con los datos obtenidos en impedancia y son congruentes con los datos del recubrimiento del bronce en cuanto a la incidencia del método de preparación de superficie. Se observa una zona de semi-pasivación aproximadamente a 250 mV. Aunque en este caso, a diferencia del recubrimiento de bronce, el ramal anódico en la etapa de disolución se cruza con la curva de formación en la zona de pasivación lo que indica que los productos formados son pasivantes. Las densidades de corriente son mayores en la etapa de disolución, presentándose una mayor área superficial que interactúa con el electrolito, pudiendo de éste modo liberar una mayor cantidad de corriente al material [62].

Figura 4-53: Curva de voltamperometría cíclica del recubrimiento óxido de cromo con capa base, preparado con granalla con alúmina y arenado y pulidora.



En la Tabla 4-20: se presentan los valores de I_{corr}, E_{corr}, I_{Pa}, $E_{Pa,}$ resistencia a la polarización (R_p) y porcentaje de porosidad (P). Se aprecian algunas diferencias significativas entre el método de preparación de la superficie, tanto como para el sustrato como para los recubrimientos.

A su vez se observa que el método de preparación de la superficie tiene un efecto en el potencial de corrosión para el recubrimiento. Estos valores son cercanos al del sustrato, lo que implica que el recubrimiento cerámico tiene un efecto similar sobre la cinética del proceso corrosivo. Los valores de E_{corr} para el recubrimiento Cr_2O_3 son mayores cuando los recubrimientos son tratados con granalla metálica, lo que implica que el potencial del electrodo fue alcanzado y es un indicativo del mejoramiento de la resistencia a la corrosión [132]. Por otro lado también se observa que cuando el material posee capa base, éste tiene un efecto protector subyacente en el sustrato contra la corrosión posiblemente porque se minimiza el efecto del coeficiente de expansión térmica entre el sustrato y el recubrimiento [133], evitando que se creen grietas durante el proceso de deposición, por las cuales posteriormente puede penetrar el electrolito. Los valores de I_{corr} para el recubrimiento de Cr_2O_3 obtenidos durante la prueba de voltamperometría cíclica fueron calculados usando

las pendientes de Tafel que establece que los valores más bajos son mejores a la resistencia a la corrosión. [132].

Tabla 4-20: Datos representativos de las curvas potenciodinámicas para el recubrimiento Cr_2O_3, con diferentes preparaciones de superficie.

MUESTRA	E_{corr} [mV]	I_{corr} [mA/cm^2]	E_{corr} [mV]	I_{corr} [mA/c^2]	R_p [ohms/cm^2]	Porosidad (P) %
CERAMICO ARENA	-323,23	1,95E-01	-123.8	0,0027	1,23E+04	5,54297
CERAMICO BASE ARENA	-263,17	1,88E-01	-72.45	0.0008	1,16E+04	6,27647
CERAMICO GRANALLA	-173,31	5,42E-02	-109.9	0.0019	1,21E+04	6,90892
CERAMICO BASE GRANALLA	-113,86	3,58E-02	-115.2	0.0007	1,25E+04	6,987
CERAMICO BASE PULIDORA	-288,01	8,03E-02	-115.2	0.0015	8,83E+03	6,55713

4.4.2.3.1 Análisis de varianza

Para determinar estadísticamente el efecto de los factores evaluados (preparación y uso o no de base) se realizó un análisis de varianza factorial con los valores de I_{corr} y E_{corr} obtenidos durante la prueba de voltamperometría cíclica para el recubrimiento de óxido de cromo. Se realizó el análisis por medio de la suma de cuadrados. En las Tabla 4-21: y Tabla 4-22: se presentan los análisis de varianza obtenidos para los recubrimientos Cr_2O_3 para los factores E_{corr} y I_{corr} respectivamente.

Se observa que el P-Valor para todos los efectos es menor que 0.05, por lo que con una confiabilidad del 95% se puede afirmar que tanto el método de preparación de la superficie (granallado con alúmina, arena y pulidora) y el uso de la capa base tienen un efecto estadísticamente significativo en la respuesta de E_{corr} y I_{corr} obtenidos por pruebas de voltamperometría cíclica. Por tanto no se rechaza la hipótesis alterna (H_1).

Tabla 4-21: Análisis de varianza para el potencial de corrosión para el recubrimiento de Cr_2O_3

FUENTE	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
BASE	3570,66	1	3570,66	38383,88	0,0032
PREPARACIÓN	23437,5	2	11718,7	125974,16	0,0020
RESIDUOS	0,093025	11	0,093025		
TOTAL	29832,7	14			

Tabla 4-22: Análisis de varianza para el potencial de corrosión para el recubrimiento de Cr_2O_3

FUENTE	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
BASE	0,00016129	2	0,00016129	44,96	0,0268
PREPARACIÓN	0,0227706	1	0,0113853	350,42	0,0372
RESIDUOS	0,00003249	11	0,00003249		
TOTAL	0,0228082	14			

4.5 Mecanismo de corrosión propuesto

Finalmente, se propone un mecanismo de corrosión que permita comprender el proceso corrosivo al que fue sometido el recubrimiento. Ahora bien, teniendo en cuenta que los recubrimientos depositados por polvos a la llama presentan una porosidad considerablemente alta, y defectos como partículas no fundidas y/o semifundidas, óxidos y microgrietas. Estos defectos se observaron en las micrografías SEM mostradas den las Figura 4-34: y Figura 4-46:, donde se apreció claramente sitios preferentes de corrosión y en las micrografías SEM de sección transversal mostradas en las Figura 4-35: y Figura 4-47:, donde se observó que el electrolito logró penetrar hasta el sustrato. Por otro lado, se puede establecer que gran número de iones de Cl presentes en la zona de transición, desde la superficie del recubrimiento hasta la interfase, promovieron la reacción del sustrato con la solución de NaCl al 3%. De esta forma, se va a generar una reacción catódica la cual ocurre en la superficie del recubrimiento y una reacción anódica en la superficie del sustrato, descritas por las siguientes reacciones:

$$M - ne \rightarrow M^{n+} \qquad \text{(Anódica)}$$

$$O_2 + 2H_2 = +4e \rightarrow 4OH^- \qquad \text{(Catódica)}$$

A su vez, el proceso de corrosión se complementa con los iones producidos por la reacción anódica que se mueven a través de los poros del recubrimiento y se combinan con los productos OH^- producidos en la reacción catódica, tal como lo describe la siguiente reacción:

$$M^{n+} + nOH^- \rightarrow M(OH)_n$$

Sin embargo, sobre la superficie del sustrato puede suceder una reacción con los iones positivos que están presentes en la zona anódica, y con los iones de Cl^- para mantener la

neutralidad eléctrica. Por lo tanto, grandes cantidades de MCln son formados en la interfase, siguiendo la siguiente reacción:

$$MCl_n + nH_2O \rightarrow M(OH)_n + nHCl$$

Tanto los iones de H^+ como Cl- que se difunden hasta el sustrato a través de los poros o las fronteras de los splats ,pueden acelerar el proceso de corrosión en el sustrato; mientras que los productos de corrosión se van acumulando cada vez más, en los defectos del recubrimiento. Es así, que se aumentan las fuerzas de tensión hasta producir una delaminación del recubrimiento, produciéndose un proceso de corrosión preferencial del sustrato bajo el recubrimiento [19].

Por otro lado, la superficie del recubrimiento con mayor rugosidad, presenta un mayor número de sitios preferenciales donde se va a desarrollar la corrosión selectiva o por picado. Esto debido a que la superficie más rugosa posee picos y valles, que actúan como sitios activos y promueven la corrosión por medio de sus bordes afilados [25]. Pero a su vez, la adherencia del recubrimiento también depende en gran medida de la rugosidad. Esto se debe a que cuando la rugosidad de la superficie no es lo suficientemente alta, el splat resultante no permite que ocurra enlazamiento entre las partículas proyectadas y el sustrato; debido a su rápido enfriamiento y solidificación. Por lo tanto, el enlace mecánico no puede ser efectivamente creado bajo la acción de la contracción térmica durante la solidificación de la gota proyectada. Ahora bien, sólo cuando el sustrato posee una superficie lo suficientemente rugosa, es decir, cuando el espaciamiento máximo en el perfil de la superficie es comparable al tamaño del splat; el enlace mecánico entre la partícula proyectada y las asperezas de la superficie efectivamente se producirá. Por otra parte, el enlace mecánico se incrementa cuando las partículas se fundan completamente sobre la superficie rugosa [33].

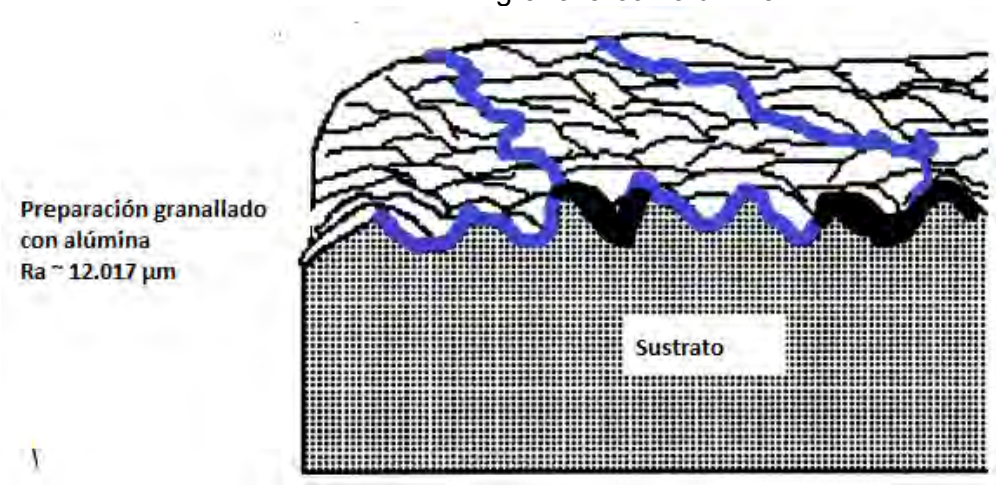
A su vez, la adhesión del recubrimiento al sustrato también se puede dar por efectos de enlaces metalúrgicos o físicos. La unión metalúrgica es el resultado de la interdifusión en la interfase entre el recubrimiento y los constituyentes del sustrato. Pero para hallar este fenómeno interdifusivo es necesario hacer una análisis de composición químico en la interfase, recubrimiento/sustrato, lo cual está fuera del alcance de esta investigación. Mientras que el enlace físico resulta de la alta presión de impacto de las partículas en su fase líquida/sólida, de este modo, la fracción líquida que rodea la partícula sólida entra en

contacto con la superficie del sustrato bajo la presión de impacto sustancial de la partícula sólida, resultando así, en fuerzas de Van Der Waals [33].

El efecto de la rugosidad en la preparación de la superficie del sustrato parece tener poca influencia en la rugosidad final de la superficie de acuerdo a los resultados presentados en la Tabla 4-5:. Sin embargo, el efecto en la adherencia del recubrimiento, parece ser el más importante en la resistencia a la corrosión. Esto se ve reflejado porque a pesar de que la superficie preparada con granalla fue la más rugosa, fue la que mejor resistencia a la corrosión presentó.

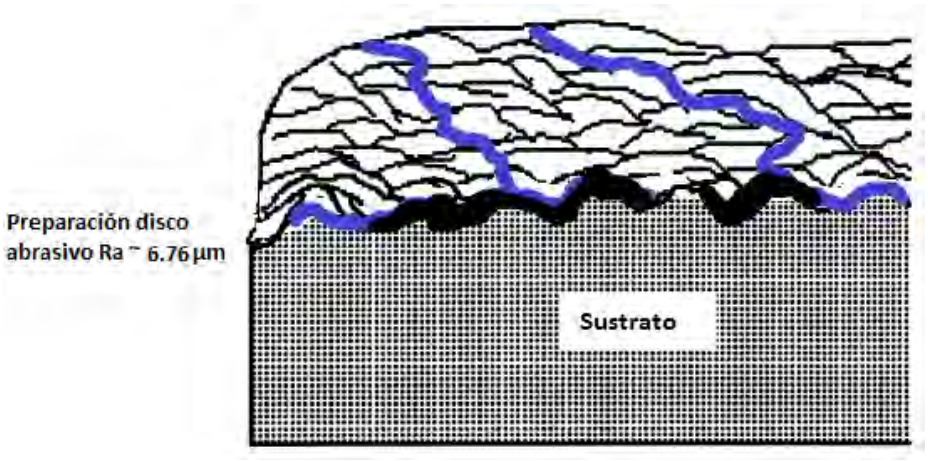
En la Figura 4-54: se presenta la propagación del electrolito en el recubrimiento preparado con granalla con alúmina, donde se observa de que a pesar de que el electrolito penetró el sustrato, el desprendimiento del recubrimiento fue menor, dado que la adherencia fue mejor, debido al mayor valor de la rugosidad.

Figura 4-54: Propagación del electrolito a través de la superficie preparada con granalla con alúmina.



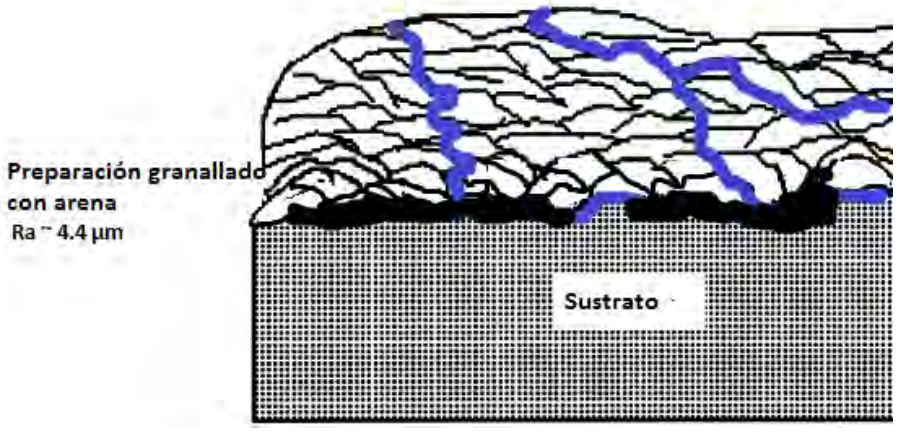
En la Figura 4-55: se presenta un esquema de la propagación del electrolito a través de un recubrimiento preparado con pulidora con disco abrasivo, donde se puede apreciar que el electrolito encontró un camino de corrosión, pero al llegar éste al sustrato debido a las tensiones creadas por la acumulación de los productos de corrosión logró desprender el recubrimiento.

Figura 4-55: Propagación del electrolito a través de la superficie preparada con disco abrasivo.



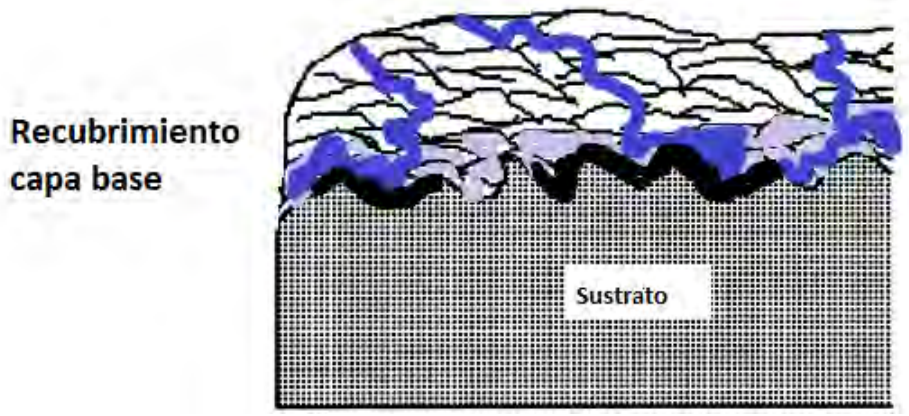
De modo similar, el recubrimiento que fue preparado con granalla con arena, al ser sometido al proceso corrosivo sufrió delaminación, pero en este caso fue más severa, pues presentaba más baja rugosidad y por lo tanto menor adherencia, permitiendo así el desprendimiento casi total del recubrimiento. Este comportamiento al parecer ser se vio agravado por la baja estabilidad electroquímica que las partículas de arena que quedaron adheridas al sustrato en el momento de su proyección, permitiendo así que se oxiden más fácilmente sobre la superficie y disminuyendo consecuentemente la adherencia del sistema sustrato/recubrimiento. Este comportamiento puede estar relacionado con las tensiones residuales de compresión que se inducen al realizar el granallado en la superficie.

Figura 4-56: Propagación del electrolito a través de la superficie preparada con granalla con arena.



En el caso donde el recubrimiento se depositó sobre la capa base, el electrolito penetró, de igual forma el recubrimiento por los poros, las fronteras de los splats u otros defectos, pero al llegar el electrolito al sustrato, éste se propaga a través de la interfase base/sustrato. Posiblemente, esto es causado porque el recubrimiento de capa base tiene un comportamiento más noble que el sustrato de bronce, y una vez el electrolito alcanza el sustrato, se crea un par galvánico entre los dos sistemas, por ende, se lleva a cabo la corrosión preferencial en el sustrato como se puede ver en la Figura 4-57:.

Figura 4-57: Propagación del electrolito en un recubrimiento con capa base.



5 Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

Se lograron depositar recubrimientos por medio de la técnica de polvos a la llama con los mismos parámetros de deposición, variando la preparación de la superficie para obtener diferentes calidades de recubrimientos, demostrando así la importancia de la preparación de la superficie para la técnica de proyección térmica.

La microestructura de los recubrimientos de Cu-Al y Cr_2O_3 fue de estructura laminar y presentaban poros, microgrietas partículas sin fundir y partículas semifundidas. En el recubrimiento Cu-Al fue evidente la formación de splats mientras que el recubrimiento Cr_2O_3 presento una estructura más compacta y densa. El método de preparación de la superficie no tuvo efecto en la microestructura final de los recubrimientos.

Se logro establecer que el mejor método de preparación de la superficie para cualquiera de los dos recubrimientos es granallado con alúmina ya que proporciona mayor rugosidad al recubrimiento, aumentando su adherencia y así haciendo más difícil la delaminación del recubrimiento después de que el electrolito penetra el recubrimiento.

El uso de la capa base tiene un efecto sobre la resistencia a la corrosión del recubrimiento Cr_2O_3, mientras que para el recubrimiento Cu-Al no la tiene. Debido a que el recubrimiento de bronce actúa como un material auto-enlazante, permitiendo que se adhiera mejor el recubrimiento. Adicionalmente la menor formación de óxidos en la interfase sustrato/recubrimiento del recubrimiento del bronce, seguramente porque el mecanismo de unión está relacionado con la afinidad del aluminio por el oxígeno, promueve la oxidación exotérmica de las superficies de la partícula y remueve los óxidos de la superficie del substrato, mejorando así la adherencia.

El recubrimiento de Cr_2O_3 tiene un mejor comportamiento frente a la corrosión que el recubrimiento de bronce, presentando valores más nobles de E_{corr} y por la superficie pasiva formada, aunque al momento de ser aplicado se deben tener en cuenta otros variables como a que esfuerzos va a estar sometida la pieza a recubrir.

El mecanismo de corrosión para los recubrimientos ocurre a través de los poros y defectos del material, permitiendo que el electrolito penetre hasta llegar al sustrato, y al llegar este al sustrato se hace dependiente de la rugosidad el desplazamiento de la solución a través del sustrato y de la adherencia en la interfase.

Los valores que determinan la resistencia a la corrosión de los recubrimientos no fueron mejores que los del sustrato sin recubrimiento, debido a la microestructura porosa de los recubrimientos. Pero, teniendo en cuenta que a la aplicación de estos recubrimientos son para recuperación dimensional más que para sistema protector; estos recubrimientos son una alternativa viable para ser aplicados en la industria naval, bajo las condiciones de preparación de superficie adecuada.

5.2 Recomendaciones

Para la implementación de la técnica de proyección térmica en el astillero, es recomendable instalar un sistema automatizado que permita tener un control sobre el espesor del recubrimiento sobre toda la pieza.

A pesar de que se realizó el análisis químico por la técnica XRF, es recomendable para futuros estudios emplear la técnica EDS, antes y después del fenómeno corrosivo y adicionalmente, para detectar el fenómeno interdifusivo es necesario hacer una análisis de composición química en la interfase sustrato/recubrimiento.

Modificar el tamaño de la partícula de la alúmina y evaluar cómo afecta la rugosidad, la adherencia y la resistencia a la corrosión de los recubrimientos.

Bibliografía

[1] J. Lucena, "Análisis de falla de piezas de la industria naval que pueden ser recuperadas por técnicas de proyección térmica.," *Tesis de pregrado. Universidad Nacional de Colombia,* 2008.

[2] J. C. Jorge Muñoz, "Análisis mecánico y tribológico de los recubrimientos Fe-Cr-Ni-C y Ni-Al-Mo," *Dyna,* vol. 153, 2007.

[3] A. G. L. Gonzalez Hernandez, Esperanza, Tamayo Castrillon, Ana Victoria (Autor) and E. F. Restrepo Hoyos, Hernandez, Fredy "Análisis de la microestructura y de las fases de recubrimiento de zirconia-alúmina (Zr O2Al2O3) elaborados por proyección térmica," *Dyna (Medellín),* vol. 077, 2010.

[4] J. B. S. Echeverri, F. Vargas, "Estudio de la resistencia al desgaste de recubrimientos depositados mediante proyección térmica sobre acero al carbono," *Scientia et Technica,* vol. Vol XIII, 2007.

[5] A. G. J. Marulanda, J. Vitola, "Protección contra la corrosión por sales fundidas de un acero al carbono por rociado térmico," *Universidad Tecnológica de Pereira,* 2008.

[6] F. V. Juan Montoya, Jorge Calderon, "Recubrimientos Ni-SiC y Ni-Co-W depositados por proyección térmica," *Dyna,* vol. 76, 2009.

[7] I. Iordanova*, et al.*, "Characterization of flame-sprayed and plasma-sprayed pure metallic and alloyed coatings," *Surface and Coatings Technology,* vol. 72, pp. 23-29, 1995.

[8] M. A. Bradai*, et al.*, "Study of microstructure, phases and microhardness of metallic coatings deposited by flame thermal spray," *Journal of Materials Processing Technology,* vol. 200, pp. 410-415, 2008.

[9] R. M. H. Pombo Rodriguez*, et al.*, "Comparison of aluminum coatings deposited by flame spray and by electric arc spray," *Surface and Coatings Technology,* vol. 202, pp. 172-179, 2007.

[10] D. Chaliampalias*, et al.*, "High temperature oxidation and corrosion in marine environments of thermal spray deposited coatings," *Applied Surface Science,* vol. 255, pp. 3104-3111, 2008.

[11] M. Magnani*, et al.*, "WC-CoCr coatings sprayed by high velocity oxygen-fuel (HVOF) flame on AA7050 aluminum alloy: electrochemical behavior in 3.5% NaCl solution," *Materials Research,* vol. 10, pp. 377-385, 2007.

[12] A. Lekatou*, et al.*, "Corrosion properties of HVOF cermet coatings with bond coats in an aqueous chloride environment," *Thin Solid Films,* vol. 516, pp. 5700-5705, 2008.

[13] L. Fedrizzi*, et al.*, "Corrosion and wear behaviour of HVOF cermet coatings used to replace hard chromium," *Electrochimica Acta,* vol. 49, pp. 2803-2814, 2004.

[14] J. M. Guilemany*, et al.*, "Comparative study of Cr3C2-NiCr coatings obtained by HVOF and hard chromium coatings," *Corrosion Science,* vol. 48, pp. 2998-3013, 2006.

[15] M. M. Verdian*, et al.*, "Electrochemical impedance spectroscopy of HVOF-sprayed NiTi intermetallic coatings deposited on AISI 1045 steel," *Journal of Alloys and Compounds,* vol. 507, pp. 42-46, 2010.

[16] M. M. Verdian*, et al.*, "Corrosion performance of HVOF and APS thermally sprayed NiTi intermetallic coatings in 3.5% NaCl solution," *Corrosion Science,* vol. 52, pp. 1052-1059, 2010.

[17] Y. Tao*, et al.*, "Microstructure and corrosion performance of a cold sprayed aluminium coating on AZ91D magnesium alloy," *Corrosion Science,* vol. 52, pp. 3191-3197, 2010.

[18] Y. Wang*, et al.*, "Microstructure, spallation and corrosion of plasma sprayed Al2O3-13%TiO2 coatings," *Corrosion Science,* vol. 51, pp. 2924-2931, 2009.

[19] W.-M. Zhao, *et al.*, "Corrosion mechanism of NiCrBSi coatings deposited by HVOF," *Surface and Coatings Technology,* vol. 190, pp. 293-298, 2005.
[20] Y. Van Ingelgem, *et al.*, "Investigation of the first stages of the localized corrosion of pure copper combining EIS, FE-SEM and FE-AES," *Electrochimica Acta,* vol. 52, pp. 7642-7650, 2007.
[21] R. P. G. R. del P. Bendezú 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.
[22] A. Dermaj, *et al.*, "Electrochemical and spectroscopic evidences of corrosion inhibition of bronze by a triazole derivative," *Electrochimica Acta,* vol. 52, pp. 4654-4662, 2007.
[23] G. Reisel and R. B. Heimann, "Correlation between surface roughness of plasma-sprayed chromium oxide coatings and powder grain size distribution: a fractal approach," *Surface and Coatings Technology,* vol. 185, pp. 215-221, 2004.
[24] C. L. Li, *et al.*, "The effect of NiCr intermediate layer on corrosion behavior of Cr2O3 ceramic coated materials," *Surface and Coatings Technology,* vol. 124, pp. 53-60, 2000.
[25] E. Çelik, *et al.*, "Effect of grit blasting of substrate on the corrosion behaviour of plasma-sprayed Al2O3 coatings," *Surface and Coatings Technology,* vol. 116-119, pp. 1061-1064, 1999.
[26] V. Barranco, *et al.*, "Characterization of roughness and pitting corrosion of surfaces modified by blasting and thermal oxidation," *Surface and Coatings Technology,* vol. 204, pp. 3783-3793, 2010.
[27] M. R. Dorfman, "Thermal spray coatings," in *Handbook of Environmental Degradation of Materials*, K. Myer, Ed., ed Norwich, NY: William Andrew Publishing, 2005, pp. 405-422.
[28] J. Marulanda, "Rociado Térmico."
[29] R. W. S. R. Knight, "Thermal Spray Forming of Materials,," *Powder Metal Technologies and Applications,ASM Handbook, ASM International.,* vol. 7, pp. 408–419, 1998.
[30] R. C. Tucker, "Thermal Spray Coatings," *Surface Engineering, ASM Handbook,,* vol. 5, pp. 497–509, 1994.
[31] M. L. Thorpe, "Thermal Spray: Industry in Transition," *Adv.Mater. Process.,* vol. 143 (No. 5), pp. 50-56, 1993.
[32] A. International., "Handbook of Thermal Spray Technology," 2004.
[33] 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.
[34] C. Eutectic, "Brochure Equipo Castodyn 8000 DS 8000 ECO," 2005.
[35] C. Eutectic, "Manual de Funcionamiento. Pistola Castodyn DS 8000.," 2000.
[36] J. B. S. Grainger, "Engineering coatings: Design and application," vol. Ed. Abington Publishing. Segunda Edición, 1998.
[37] P. Tafa, "Power Solutions Catalog," 2000.
[38] S. Metco, "Thermal Spray Materials Guide," 2006.
[39] "Technical Data Book. Eutectic & Castolin," 2008.
[40] L. Li, *et al.*, "Substrate melting during thermal spray splat quenching," *Thin Solid Films,* vol. 468, pp. 113-119, 2004.
[41] R. Dhiman, *et al.*, "Predicting splat morphology in a thermal spray process," *Surface and Coatings Technology,* vol. 201, pp. 7789-7801, 2007.
[42] "Technical Data sheet Proxon 21021. Eutectic & Castolin," 2000.

[43] S. Sampath, *et al.*, "Role of thermal spray processing method on the microstructure, residual stress and properties of coatings: an integrated study for Ni-5 wt.%Al bond coats," *Materials Science and Engineering A,* vol. 364, pp. 216-231, 2004.

[44] S. Sampath, "Microstructural characteristics of plasma spray consolidated amorphous powders," *Materials Science and Engineering: A,* vol. 167, pp. 1-10, 1993.

[45] K. G. Xiaolu Pang, "Microstructure and mechanical properties of chromium oxide coatings," *J. Mater. Res.,,* vol. 22, 2007.

[46] K. G. Xiaolu Pang, Huisheng Yang, Lijie Qiao, Yanbin Wang and A. A. Volinsky, "Interfacial Microstructure of Chromium Oxide Coatings," *Advanced Enginieering Materials,* vol. 9, 2007.

[47] G. Bolelli, *et al.*, "Wear behaviour of thermally sprayed ceramic oxide coatings," *Wear,* vol. 261, pp. 1298-1315, 2006.

[48] "Technical Data sheet. Eutectic & Castolin. Metaceram 25050," 2000.

[49] D. Féron, "Corrosion behaviour and protection of copper and aluminium alloys in seawater," *Woodhead Publishing,* 2007.

[50] K. S. Tan, *et al.*, "The slurry erosion behaviour of high velocity oxy-fuel (HVOF) sprayed aluminium bronze coatings," *Wear,* vol. 255, pp. 195-205.

[51] "Technical Data sheet. Proxon 21071," *Eutectic & Castolin,* 20.

[52] J. Huertas, "Curso de diplomado de Control de la corrosión," *Universidad Industrial de Santander. Bogotá. Colombia 2004.,* 2004.

[53] J. G. J. Avila, "La física y la química de la corrosión. La corrosión metálica como ciencia aplicada," *Disponible en: http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen/ciencia2/09/htm/sec_,* 2010.

[54] R. G. Kelly, "Electrochemical Thermodynamics and Kinetics of Relevance to Corrosion," *Corrosion technology,* 2003.

[55] J. Genésca, "Más allá de la herrumbre," *México D. F.,* 1996.

[56] J. Florez, "Influencia del sustrato en el comportamiento a la corrosión de películas de TaN," *Tesis de maestría. Universidad Nacional Autónoma de México.,* 2003.

[57] S. D. Cramer and B. S. Covino, Jr., "ASM Handbook, Volume 13A - Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection," ed: ASM International, 2003.

[58] A. A. Cáceres Jiménez, "Corrosión erosión de nitruros de niobio, NbN," *Tesis M.S.,* vol. Universidad Nacional de Colombia, Medellín, 2007.

[59] D. Andrienko, "Cyclic Voltammetry," *Disponible en: http://www.mpip-mainz.mpg.de/~andrienk/journal_club/cyclic_voltammetry.pdf. Visitada el 24/02/2001,* 2008.

[60] D. o. C. E. a. Biotechnology, "Linear Sweep and Cyclic Voltametry: The Principles," *Universidad de Cambridge. Disponible en: http://www.ceb.cam.ac.uk/pages/linear-sweep-and-cyclic-voltametry-the-principles.html,* 2011.

[61] A. Handbook, "Corrosion," *Science and Technology. American Society of Metals. International Committe USA,* vol. 13, 1992.

[62] M. R., "Comportamiento de películas delgadas de Níquel obtenidas por diferentes técnicas para la prevención de corrosión en medio amargo.," *Tesis de Doctorado. Universidad Autonoma de México.,* 2006.

[63] P. A. Schweitzer, "Fundamentals of corrosion : mechanisms, causes, and preventative methods," *Taylor & Francis Group,* 2010.

[64] M. San Martín, "Efecto de la temperatura en la evaluación de recubrimientos anticorrosivos," *Tesis de Doctorado. Universidad Autonoma de México.,* 2006.

[65] M. T. Orazem, B., "Electrochemical Impedance Spectroscopy," *John Wiley & Sons, Inc., Hoboken,* 2008.

[66] N. Perez, "Electrochestry and Corrosion Science," *John Wiley & Sons, Inc., Hoboken,* 2004.
[67] D. A. Bonell, "Scanning probe microscopy and spectroscopy: theory, techniques, and applications," *Edited by Dawn Bonnell. Wiley-VCH. Second Edition,* 2001.
[68] S. Arzola, "Técnicas electroquímicas aplicadas al estudio de la corrosión de un acero al carbono: influencia de la concentración de Na2SO4," *Tesis de Maestría. Universidad Autonoma de México.,* 2001.
[69] D. A. Harrington and P. van den Driessche, "Mechanism and equivalent circuits in electrochemical impedance spectroscopy," *Electrochimica Acta,* vol. In Press, Corrected Proof.
[70] A. M. U. Piratoba, J Olaya, "Impedancia Electroquímica- Interpretación de diagramas típicos con circuitos equivalentes," *Revista Dyna.,* vol. 164, 2009.
[71] J. F. Watts, "X-ray photoelectron spectroscopy," *Surface Science Techniques,* 1994.
[72] 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.
[73] R. Kuehl, "Diseño de experimentos. Principios estadísticos para el diseño y análisis de investigaciones," *Thomson Learning* 2001.
[74] "Purdue University," *Disponible en: http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm,* vol. Consultada el 1 Mayo 2011, 2011.
[75] A. Handbook, "Materials Characterization," *Metals Handbook,* vol. 10, 1986.
[76] D. e. http://www.amptek.com/xrf.html, "X Ray Fluorescence Spectroscopy (XRF)," Consultada el 29/04/2011.
[77] C. k. E. C. Richard Brundle, Jr., and Shaun Wilson, "Encyclopedia of Materiah Characterization," *Butxetworch-Heinemann,* 1992.
[78] Z. Manual, "Manual Microscopio Confocal."
[79] C. Microscopy, "Disponible en: http://www.lookfordiagnosis.com/mesh_info.php?term=Microscopy%2C+Confocal&lang=1. Visitada el 30/04/2011."
[80] O. García, "Obtención y caracterización electroquímica y estructural de recubrimientos de cromo decorativo a partir de soluciones de cromo trivalente," *TEsis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia,* 2010.
[81] P.-P.-.-. JCPDS.
[82] A. Afshar*, et al.*, "Electrodeposition of graphite-bronze composite coatings and study of electroplating characteristics," *Surface and Coatings Technology,* vol. 187, pp. 293-299, 2004.
[83] J. Hwang*, et al.*, "Comparison of phosphor bronze metal sheet produced by twin roll casting and horizontal continuous casting," *Journal of Materials Engineering and Performance,* vol. 7, pp. 495-503, 1998.
[84] R. Balaji*, et al.*, "Electrodeposition of bronze-PTFE composite coatings and study on their tribological characteristics," *Surface and Coatings Technology,* vol. 201, pp. 3205-3211, 2006.
[85] P.-P. JCPDS, "00-001-0972 ".
[86] P.-P. JCPDS, "01-089-4789 ".
[87] P.-P. JCPDS, "03-065-5973 ".
[88] P.-P. JCPDS, "03-065-0430 ".
[89] P.-P. JCPDS, "00-003-1043 ".
[90] C. Xu*, et al.*, "Study on salt spray corrosion of Ni-graphite abradable coating with 80Ni20Al and 96NiCr-4Al as bonding layers," *Surface and Coatings Technology,* vol. In Press, Corrected Proof.
[91] P.-P. JCPDS, "00-028-0005 ".

[92] W. Liang, *et al.*, "Microstructures and properties of PVD aluminum bronze coatings," *Thin Solid Films,* vol. 376, pp. 159-163, 2000.
[93] P.-P. JCPDS, "00-002-1362 ".
[94] A. Cellard, *et al.*, "Wear resistance of chromium oxide nanostructured coatings," *Ceramics International,* vol. 35, pp. 913-916, 2009.
[95] A. Cellard, *et al.*, "Optimization of chromium oxide nanopowders dispersion for spray-drying," *Journal of the European Ceramic Society,* vol. 27, pp. 1017-1021, 2007.
[96] P.-P. JCPDS, "00-001-1239 ".
[97] P.-P. JCPDS, "00-014-0481 ".
[98] S. e. a. Nunes, "Handbook 2. Properties and Selectrion: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials," *ASM International,* 1992.
[99] B. Uyulgan, *et al.*, "Wear behaviour of thermal flame sprayed FeCr coatings on plain carbon steel substrate," *Journal of Materials Processing Technology,* vol. 190, pp. 204-210, 2007.
[100] S. Kumar, *et al.*, "Characterization and comparison between ball milled and plasma processed iron-aluminium thermal spray coatings," *Surface and Coatings Technology,* vol. 201, pp. 1267-1275, 2006.
[101] R. Westergård, *et al.*, "An evaluation of plasma sprayed ceramic coatings by erosion, abrasion and bend testing," *Wear,* vol. 246, pp. 12-19, 2000.
[102] N. Kahraman and B. Gülenç, "Abrasive wear behaviour of powder flame sprayed coatings on steel substrates," *Materials & Design,* vol. 23, pp. 721-725, 2002.
[103] C. Navas, *et al.*, "Abrasive wear behaviour of laser clad and flame sprayed-melted NiCrBSi coatings," *Surface and Coatings Technology,* vol. 200, pp. 6854-6862, 2006.
[104] Y. Y. Santana, *et al.*, "Measurement of residual stress in thermal spray coatings by the incremental hole drilling method," *Surface and Coatings Technology,* vol. 201, pp. 2092-2098, 2006.
[105] E. Arslan, *et al.*, "Influence of Surface Roughness on Corrosion and Tribological Behavior of CP-Ti After Thermal Oxidation Treatment," *Journal of Materials Engineering and Performance,* vol. 19, pp. 428-433, 2010.
[106] J. R. Galvele, et al, "Degradación de materiales - Corrosión," *Primera ed, ed. J. Baudino. Buenos Aires, Argentina. 409.,* 2006.
[107] G. Quartarone, *et al.*, "Investigation of the inhibition effect of indole-3-carboxylic acid on the copper corrosion in 0.5 M H2SO4," *Corrosion Science,* vol. 50, pp. 3467-3474, 2008.
[108] C. Liu, *et al.*, "An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part II.: EIS interpretation of corrosion behaviour," *Corrosion Science,* vol. 45, pp. 1257-1273, 2003.
[109] I. V. Yves Van Ingelgem, Jean Vereecken and and A. Hubin, "Study of copper corrosion products formed during localized corrosion using field emission Auger electron spectroscopy," *Surface and Interface Analysis,* vol. 40, pp. 273-276, 2008.
[110] D. R. C. Aparicio, F.J Gil, C. Fonseca, M. Barbosa, G. Nussbaum, A. García, J.A Planell, "Comportamiento a la corrosión de implantes de titanio granallados," *Biomecánica, VII, 13 (21-26),,* 1999.
[111] C. Xu, *et al.*, "Study on salt spray corrosion of Ni-graphite abradable coating with 80Ni20Al and 96NiCr-4Al as bonding layers," *Surface and Coatings Technology,* vol. 205, pp. 4154-4161, 2011.
[112] T. Lister, *et al.*, "Corrosion of thermal spray hastelloy C-22 coatings in dilute HCl," *Journal of Thermal Spray Technology,* vol. 11, pp. 530-535, 2002.

[113] K. Rahmouni, *et al.*, "Corrosion of copper in 3% NaCl solution polluted by sulphide ions," *Corrosion Science,* vol. 47, pp. 3249-3266, 2005.

[114] Q. B. C. Liu, A. Leyland, A. Matthews, "EIS comparison on corrosion performance of PVD TiN and CrN coated mild steel in 0.5N NaCl aqueous solution," *Corrosion Science,* vol. 45, pp. 1243–1256, 2003.

[115] C. Liu, *et al.*, "An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part I. Establishment of equivalent circuits for EIS data modelling," *Corrosion Science,* vol. 45, pp. 1243-1256, 2003.

[116] J. P. Diard, *et al.*, "Copper electrodissolution in 1 M HCl at low current densities. II. Electrochemical impedance spectroscopy study," *Electrochimica Acta,* vol. 43, pp. 2485-2501, 1998.

[117] G. Kear, *et al.*, "Electrochemistry of non-aged 90-10 copper-nickel alloy (UNS C70610) as a function of fluid flow: Part 2: Cyclic voltammetry and characterisation of the corrosion mechanism," *Electrochimica Acta,* vol. 52, pp. 2343-2351, 2007.

[118] J. R. Galvele, "Trasport Processes and the Mechanism of Pitting Metals," *Electrochemical Society,* vol. 123, 1976.

[119] A. Lekatou, *et al.*, "Electrochemical behaviour of cermet coatings with a bond coat on Al7075: Pseudopassivity, localized corrosion and galvanic effect considerations in a saline environment," *Corrosion Science,* vol. 52, pp. 2616-2635, 2010.

[120] L. Fedrizzi, *et al.*, "Wear-corrosion mechanism of hard chromium coatings," *Wear,* vol. 253, pp. 1173-1181, 2002.

[121] F. J. Martin, *et al.*, "Impedance studies of the passive film on aluminium," *Corrosion Science,* vol. 47, pp. 3187-3201, 2005.

[122] D. Yang, *et al.*, "EIS diagnosis on the corrosion behavior of TiN coated NiTi surgical alloy," *Current Applied Physics,* vol. 5, pp. 417-421, 2005.

[123] J. M. Guilemany, *et al.*, "Effects of thickness coating on the electrochemical behaviour of thermal spray Cr3C2-NiCr coatings," *Surface and Coatings Technology,* vol. 153, pp. 107-113, 2002.

[124] D. C. S. J.R. Scully, M.W. Kendig,, "Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation," *ASTM Publication,* 1993.

[125] D. He, *et al.*, "Corrosion Behavior of Arc Sprayed Nickel-Base Coatings," *Journal of Thermal Spray Technology,* vol. 16, pp. 850-856, 2007.

[126] J. M. Guilemany, *et al.*, "Corrosion behaviour of thermal sprayed nitinol coatings," *Corrosion Science,* vol. 51, pp. 171-180, 2009.

[127] J. Creus, *et al.*, "Porosity evaluation of protective coatings onto steel, through electrochemical techniques," *Surface and Coatings Technology,* vol. 130, pp. 224-232, 2000.

[128] J. Tuominen, *et al.*, "Improving corrosion properties of high-velocity oxy-fuel sprayed inconel 625 by using a high-power continuous wave neodymium-doped yttrium aluminum garnet laser," *Journal of Thermal Spray Technology,* vol. 9, pp. 513-519, 2000.

[129] S. S. Rosatto, *et al.*, "Electrochemical studies of copper-aluminum-silver alloys in 0.5 M H2SO4," *Electrochimica Acta,* vol. 46, pp. 1043-1051, 2001.

[130] V. A. D. Souza and A. Neville, "Linking electrochemical corrosion behaviour and corrosion mechanisms of thermal spray cermet coatings (WC-CrNi and WC/CrC-CoCr)," *Materials Science and Engineering: A,* vol. 352, pp. 202-211, 2003.

[131] M. H. Staia, *et al.*, "Effect of substrate roughness induced by grit blasting upon adhesion of WC-17% Co thermal sprayed coatings," *Thin Solid Films,* vol. 377-378, pp. 657-664, 2000.

[132] C.-H. Hsu, *et al.*, "Effects of CrN/EN and Cr2O3/EN duplex coatings on corrosion resistance of ADI," *Thin Solid Films,* vol. 517, pp. 5248-5252, 2009.
[133] S. H. Cho, *et al.*, "Corrosion behavior of plasma-sprayed Al2O3-Cr2O3 coatings in hot lithium molten salt," *Journal of Nuclear Materials,* vol. 399, pp. 212-218, 2010.

Logros alcanzados con este trabajo

Ponencias en Congresos

L.M. Dimaté Castellanos, J.A. Morales Torres, J.J. Olaya Florez. Electric arc spray coatings for the naval industry. II International Ship Desing and Naval Engineering Congress. Cartagena, Colombia. Marzo de 2011.

Artículos

L.M. Dimaté Castellanos, J.J. Olaya Florez, E.A. López Covaleda, J.A. Morales Torres. Producción y resistencia a la corrosión de recubrimientos de WC-Co y Fe-Nb-Cr-W aplicado por la técnica de proyección térmica para aplicaciones en la industria naval. Revista de la Escuela Colombiana de Ingeniería.Aprobado.

L.M. Dimaté Castellanos, J.A. Morales Torres, J.J. Olaya Florez. Electric arc spray coatings for the naval industry. Ship Science and Technology Journal. Aprobado.

Dimaté Castellanos L. M., Olaya Flórez J.J. Resistencia a la corrosión en recubrimientos Cu-Al producido con el sistema de proyección térmica por llama. Revista de Ingeniería. En evaluación.