UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Resistencia a la corrosión en recubrimientos comerciales Metaceram 25050 y Proxon 21071 producidos con el sistema de proyección térmica por llama

Laura Marcela Dimaté Castellanos

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

2011

Resistencia a la corrosión en recubrimientos comerciales Metaceram 25050 y Proxon 21071 producidos con el sistema de proyección térmica por llama

Laura Marcela Dimaté Castellanos

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería de Materiales y Procesos

Director (a):

Ph.D., Jhon Jairo Olaya Florez

Línea de Investigación:

Ingeniería de Superficies y Corrosión

Grupo de Investigación:

Análisis de Fallas e Integridad de Superficies AFIS

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento Ingeniería Mecánica y Mecatrónica

Bogotá, Colombia

Agradecimientos

En primer lugar agradezco a mi familia, todos y cada uno me brindaron el apoyo la confianza y el deseo de culminar este trabajo**.**

Al ingeniero Carlos Sierra propietario de Proymet por el tiempo dedicado los consejos dados y la aplicación de los recubrimientos porque sin su apoyo este trabajo no se hubiese podido realizar. De igual modo a todo el equipo técnico de la empresa Proymet.

A mis compañeros de maestría Leonardo Velasco y María Fernanda Ortíz por su apoyo y guianza.

A las operarias de los laboratorios de Tratamientos Termicos y Soldadura del Departameinto de Ingenierñia Mecánica y Mecatrónica.

A Cotecmar por proporcionar los recubrimientos y el equipo.

Resumen

En este proyecto se depositaron y caracterizaron los recubrimientos comerciales de marca Proxon 21071 de composición química Cu+11% Al-Fe y Metaceram 25050 (óxido de cromo), sobre sustratos de piezas navales susceptibles a ser recuperadas utilizando la técnica de proyección térmica por llama, con tres diferentes métodos de preparación de superficie: granallado por arena, granallado metálico y pulimiento por disco abrasivo. Se depositaron con el objetivo de recuperar piezas a base de aleaciones de bronce con y sin capa base (aleación a base de níquel), utilizadas en la industria naval. Posteriormente los recubrimientos depositados se caracterizaron microestructuralmente por medio de metalografía, difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Se estableció su resistencia a la corrosión por medio de pruebas electroquímicas a través del ensayo de voltamperometría cíclica (VC), la cual estudia el comportamiento reversible, cuasi-irreversible o irreversible de procesos de óxido-reducción en sistemas electroquímicos. También, se realizó la prueba de espectroscopía de impedancia electroquímica para determinar la degradación del recubrimiento con respecto al tiempo de ensayo. Para determinar los mecanismos de corrosión, se realizó un estudio microestructural a los productos de corrosión mediante SEM.

Palabras Clave

Cu + 11% (Al, Fe), óxido de cromo, proyección térmica por llama, resistencia a la corrosión, pruebas electroquímicas.

Abstract

In this project were deposited and characterized commercial coatings chemical composition Proxon is 21071 Cu +11% Al-Fe and Metaceram 25050 (chromium oxide), substrates of naval pieces that can be recovered using the projection technique called thermal spray with three different methods of surface preparation, sand blasting, grit blasting and polishing with grinding disc. Were deposited in order to repair parts based bronze alloys with and without bond coating (nickel base alloy) used in the shipbuilding industry. Subsequently deposited coatings were characterized microstructurally using metallography, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). It established its resistance to corrosion by electrochemical tests through the testing of cyclic voltammetry (CV), which studies the behavior of reversible, quasi-irreversible or irreversible redox processes in electrochemical systems. Also, the test was performed electrochemical impedance spectroscopy to determine the degradation of the coating with respect to testing time. In order to determine the mechanisms of corrosion, were made a microstructural study of the corrosion products by SEM.

Keywords

Cu + 11% (Al, Fe), chromium oxide, thermal spray flame, corrosion resistance, electrochemical.

Contenido

Resumen 3

Abstract 5

Lista de figuras 12

Lista de tablas 20

Introducción 22

Capítulo 1 25

1 Antecedentes 25

1.1 Antecedentes nacionales 25

1.1.1 Aplicaciones de la técnica de proyección térmica en la industria naval 25

1.1.2 Recubrimientos aplicados por la técnica de proyección térmica a la llama 25

1.1.3 Evaluación de la resistencia a la corrosión de recubrimientos aplicados por polvos la llama 28

1.2 Antecedentes internacionales 29

1.2.1 Recubrimientos aplicados por la técnica de polvos a la llama 29

1.2.1.1 Evaluación de la resistencia la corrosión de recubrimientos aplicados por polvos con llama 31

1.2.2 Evaluación de la resistencia a la corrosión de recubrimientos aplicados por proyección térmica 33

1.2.3 Evaluación de la resistencia a la corrosión para recubrimientos de cobre y bronce 43

1.2.4 Estudios del recubrimiento de óxido de cromo 46

1.2.5 Estudio de la influencia de la preparación de la superficie en la resistencia a la corrosión 48

2 Marco teórico 51

2.1 Proyección térmica 51

2.1.1 Evolución histórica 51

2.1.2 Descripción del proceso de proyección térmica 52

2.1.3 Procesos y Técnicas de Proyección Térmica 54

2.1.3.1 Calentamiento por combustión 56

2.1.3.1.1 Combustión por llama 56

2.1.4 Estructura y Propiedades de los recubrimientos 63

2.1.4.1 Splat 64

2.1.4.2 Partículas de óxido 66

2.1.4.3 Porosidad 66

2.1.4.4 Microgrietas 68

2.1.4.5 Morfología 68

2.1.5 Preparación superficial 70

2.1.5.1 Limpieza 70

2.1.5.1.1 Limpieza Mecánica 72

2.1.5.1.1.1 Limpieza por granallado 72

2.1.5.1.1.2 Roscado basto 74

2.1.6 Recubrimientos 74

2.1.6.1 Recubrimiento de capa base de liga Ni+11%(Al,Mo) 74

2.1.6.2 Recubrimiento de óxido de cromo (Metacetam 25050) 76

2.1.6.3 Recubrimiento Cu-Al (Proxon 21071) 77

2.2 Corrosión 78

2.2.1 Reacción electroquímica 79

2.2.2 Termodinámica de la corrosión 80

2.2.3 Cinética de la corrosión 81

2.2.4 Polarización 84

2.2.5 Pruebas electroquímicas para detección de la corrosión 85

2.2.5.1 Extrapolación de Tafel o polarización potenciodinámica 86

2.2.5.2 Voltamperometría cíclica 87

2.2.5.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) 89

2.2.5.3.1 Representación de los datos de impedancia 93

2.2.5.3.1.1 Diagrama de Nyquist. 93

2.2.5.3.1.2 Diagrama de Bode 94

2.2.5.3.1.3 Circuitos eléctricos equivalentes 94

2.3 Técnicas de caracterización microestructural 98

2.3.1 Difracción de Rayos X (XRD) 98

2.3.2 Microscopia de Barrido Electrónico SEM 99

2.3.3 Fluorescencia de Rayos X 101

2.3.4 Microscopía láser confocal 102

3 Desarrollo experimental 103

3.1 Procedimiento experimental 103

Figura 3-1: Desarrollo experimental 103

3.2 Prepararación de la superficie 104

3.3 Deposición de los recubrimientos 104

3.4 Análisis microestructural 105

3.4.1 Preparación metalográfica 105

3.4.2 Análisis por SEM 106

3.4.3 Análisis por difracción de rayos X 106

3.4.4 Análisis por Fluorescencia de Rayos X 106

3.4.5 Análisis de la rugosidad por microscopio confocal laser 106

3.5 Pruebas electroquímicas 107

Figura 3-2: Plano lateral de la celda utilizada para la realización de las pruebas electroquímicas [80] 107

3.5.1 Voltamperometría cíclica 107

3.5.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica 108

3.5.2.1 Corriente y potencial de corrosión 108

3.5.2.2 Índice de porosidad 108

3.5.2.3 Circuitos Eléctricos Equivalentes 109

3.6 Diseño de experimentos 109

3.6.1 Número de replicas de cada tratamiento 109

3.6.2 Tratamientos 110

3.6.3 Respuestas 112

3.6.4 Modelo de análisis de varianza 112

Capitulo 4 113

4 Resultados y discusión 113

4.1 Análisis microestructural 113

4.1.1 Sustrato 113

4.1.1.1 Medición de la rugosidad 115

4.1.2 Polvo del recubrimiento de capa de liga Ni-11%(Al, Mo) 117

4.1.3 Polvo de bronce al aluminio (Cu-Al) 118

4.1.4 Polvo del recubrimiento Cr_2O_3 119

4.1.5 Recubrimiento de capa base Ni-Al 119

4.1.6 Recubrimiento Cu-Al 121

4.1.7 Recubrimiento Cr_2O_3 125

4.2 Medición del espesor 128

4.3 Medición de la rugosidad 129

4.4 Análisis pruebas electroquímicas 132

4.4.1 Espectroscopia de impedancia electroquímica 132

4.4.1.1 Sustrato 132

4.4.1.2 Recubrimiento de Cu-Al 136

4.4.1.2.1 Simulación del circuito eléctrico equivalente para el recubrimiento Cu-Al 140

4.4.1.2.2 Análisis composición química 142

4.4.1.2.3 Análisis SEM 143

4.4.1.2.4 Análisis topográfico por microscopio confocal 144

4.4.1.2.5 Análisis de varianza 147

4.4.1.3 Recubrimiento Cr_2O_3 148

4.4.1.3.1 Simulación del circuito eléctrico 150

4.4.1.3.2 Análisis de composición química del recubrimiento Cr_2O_3 153

4.4.1.3.3 Análisis SEM 154

4.4.1.3.4 Análisis topográfico por microscopio confocal 155

4.4.1.3.5 Análisis de varianza del recubrimiento Cr_2O_3 157

4.4.2 Voltamperometrìa cíclica 158

4.4.2.1 Sustrato 158

4.4.2.2 Recubrimiento Cu-Al 160

4.4.2.2.1 Análisis de varianza Anova 162

4.4.2.3 Recubrimiento Cr_2O_3 163

4.4.2.3.1 Análisis de varianza 165

4.5 Mecanismo de corrosión propuesto 166

5 Conclusiones y recomendaciones 171

5.1 Conclusiones 171

5.2 Recomendaciones 172

Lista de figuras

Figura 1-1: Micrografía MEB de la sección transversal de los recubrimientos obtenidos a (a) 800X y (b) 1000X. Las flechas indican grietas 1: Partículas sin fundir 2: Poros interlaminares y 3: Poros [3]. 26

Figura 1-2: Característica morfológica de la superficie de los recubrimientos obtenidos (a) Ni–Al (b) Ni-Al y Ni-W-Co [4] 27

Figura 1-3: Impedancia de recubrimientos depositados con la antorcha Eutalloy, en una solución 0.2 M de Na_2SO_4 [6]. 28

Figura 1-4: Principio de la deposición de deposición del recubrimiento y el recubrimiento 100Cr6 con capa base obtenido [8]. 30

Figura 1-5: Recubrimientos después de ser sometidos a la cámara de niebla salina por 4000h por las técnicas de: (a) Polvos a la llama (b) Arco eléctrico [9]. 31

Figura 1-6: Micrografía SEM del recubrimiento de aluminio después de 4000h en la cámara de salina a 500X de los técnicas(a) Polvos a la llama (b) Arco eléctrico[9]. 32

Figura 1-7: (a) Micrografía SEM de la sección trasversal de los recubrimientos de aluminio corroídos después de 1 mes de exposición a la cámara salina y sus correspondientes mapas químicos. Mapa químico de los elementos (b) Al (c) O_2 (d) Fe (e) Cl [10]. 33

Figura 1-8: Diagrama de Bode (a) De las muestras W10, W15 y W20 (b) De la muestra W10 en el tiempo en una solución 3.5% de NaCl a 25 °C [11]. 34

Figura 1-9: Curva de polarización potenciodinámica de los recubrimientos Ni–5Al/WC–17Co inmerso en una solución de 3.5% NaCl a 25 °C (E_{cp}: Potencial critico de pasivación, E_b: rompimiento del potencial) [12]. 35

Figura 1-10: Curvas de polarización de los recubrimientos Cr_3C_2–NiCr [13]. 35

Figura 1-11: Diagrama de Bode en el tiempo para el recubrimiento Cr_3C_2–NiCr en una solución 3.4% NaCl [14]. 36

Figura 1-12: (a)Diagrama de fase Bode (b) Circuito equivalente del recubrimiento NiTi aplicado por HVOF a diferentes tiempos de inmersión [15]. 37

Figura 1-13: Micrografía SEM de la sección transversal del recubrimiento NiTi aplicado por HVOF después de ser sometidos a impedancia durante 14 días de inmersión [15]. 37

Figura 1-14: (a) Diagrama de Bode para el recubrimiento NiTi para distintos tiempos de inmersión en una solución NaCl a 3.5% aplicado por la técnica APS (b)Circuito equivalente después de 1 y 2 días de inmersión (c) Circuito equivalente después de 7 días de inmersión para el recubrimiento NiTi aplicado por APS [16]. 38

Figura 1-15: (a) Diagrama de Bode para el recubrimiento NiTi para distintos tiempos de inmersión en una solución NaCl a 3.5% aplicado por la técnica HVOF (b)Circuito equivalente [16]. 39
Figura 1-16: Curva de polarización cíclica para el recubrimiento de Al depositado por proyección en frío y del aluminio puro en un tiempo de inmersión de 1h en una solución 3.5% de NaCl [17]. 39
Figura 1-17: (a) Diagrama de Nyquist para el recubrimiento de Al depositado por proyección en frío y del aluminio puro en una solución 3.5% de NaCl [17]. 40
Figura 1-18: Circuito equivalente para el recubrimiento de Al depositado por proyección en frío [17]. 41
Figura 1-19: (a)Diagrama de Nyquist del recubrimiento Al_2O_3-13%TiO_2 en una solución Na_2SO_4 al 6% para diferentes tiempos de inmersión (b)Circuito equivalente [18]. 41
Figura 1-20: Micrografía SEM del proceso de falla del recubrimiento NiCrBSi después de ser sometido a corrosión [19]. 42
Figura 1-21: Mecanismo electroquímico de corrosión preferencial para recubrimientos metálicos porosos [19]. 43
Figura 1-22: Diagrama de Bode para el cobre con dos procedimientos de pulido en una solución 0.5M de NaCl. Procedimiento 1: Línea continua negra. Procedimiento 2: Línea punteado roja [20]. 44
Figura 1-23: Circuito equivalente propuesto para explicar el comportamiento de la superficie del cobre en una solución NaCl 0.5M [20]. 44
Figura 1-24: (a) Diagrama de Bode para el bronce inmerso en una solución de NaCl 0.5 molL-1 [21]. 45
Figura 1-25: Circuito eléctrico equivalente para simular el bronce [22]. 46
Figura 1-26: Micrografía del recubrimiento Cr_2O_3 aplicado por la técnica de proyección por plasma (APS) [23]. 46
Figura 1-27: Curvas de polarización del sustrato 316L, y los recubrimientos Cr_2O_3/316 y Cr_2O_3/80NiCr [24]. 47
Figura 1-28: Micrografías de las secciones transversales de Cr_2O_3/316 y Cr_2O_3/80NiCr/316 (a) Cr_2O_3/316 antes de corrosión (b) Cr_2O_3/316 después de corrosión (c) Cr_2O_3/80NiCr/316 antes de corrosión (d) Cr_2O_3/80NiCr/316 después de ser sometido al ensayo de corrosión [24]. 48
Figura 1-29: Tasa de corrosión vs. Tiempo de inmersión del recubrimiento Al_2O_3 en una solución 1N de H_2SO_4 en función de la rugosidad de la superficie [25]. 49

Figura 1-30: Curva de polarización anódica de las aleaciones Ti6Al4V con preparaciones de superficie de pulido (P), granallado con arena con tamaño de partícula 180-300 µm(LR) y con alúmina con tamaño de partícula de 500 µm(HR) [26]. 50

Figura 2-1: Micrografía SEM de la sección transversal de un recubrimiento de (a) estructura laminar (b) presencia de estructura de grano columnar dentro de los splats [27]. 52
Figura 2-2: Esquema del proceso de proyección térmica [31]. 53
Figura 2-3: Diagrama esquemático de los procesos de proyección térmica de acuerdo a la energía empleada [27]. 55
Figura 2-4: Esquema de aspersión térmica por llama de polvos [5]. 56
Figura 2-5: Diagrama esquemático del enlazamiento del splat con el sustrato con diferentes rugosidades [33]. 58
Figura 2-6: Pistola de aspersión por llama de polvo [19]. 59
Figura 2-7: Esquema de la pistola Castodyn 8000 [35]. 60
Figura 2-8: Diagrama de disposición de los gases para la pistola Castodyn 8000 [35].....61
Figura 2-9: Sección transversal típica de un recubrimiento proyección, mostrando la estructura laminar de óxidos y inclusiones [27]. 64
Figura 2-10: Esquema de la estructura típica de los splats [27]. 65
Figura 2-11: Influencia de la temperatura del sustrato en el esparcimiento de las partículas [28].....65
Figura 2-12: Micrografía SEM (a-c) superficial (d-f) vista sección transversal de la morfología de recubrimientos de Mo sobre sustratos de: (a,d) acero inoxidable (b,e) latón (c,f) aluminio [40]. 66
Figura 2-13: Estructura típica de los defectos presentados en los recubrimientos de proyección térmica [27]. 67
Figura 2-14: Dinámica de formación de una lámina de colisión [28]. 69
Figura 2-15: Impacto de una gota de estaño de 600 µm sobre una superficie de acero inoxidable pulido a espejo con Vo=20 m/s (a) $T_{s,i}$=25 °C and (b) $T_{s,i}$=200 °C [41]. 70
Figura 2-16: Superficie metálica real con capas de contaminación [28]. 71
Figura 2-17: Método de roscado para la preparación superficial de piezas cilíndricas [35].74
Figura 2-18: Morfologías de los splats del recubrimiento Ni-Al producido por diferentes técnicas [43].....75

Figura 2-19: Micrografía SEM la superficie de Cr_2O_3 aplicado por la técnica de proyección térmica (a) sección transversal (b) superficial [47].....76
Figura 2-20: Micrografía de electrones retrodispersados de la sección transversal del recubrimiento de bronce al aluminio [50].....78
Figura 2-21: Reacción de la corrosión [55].....79
Figura 2-22: Cobre en equilibrio dinámico E^0 [28].....82
Figura 2-23: Gráfica ecuación de Tafel [55].....84
Figura 2-24: Desviación del potencial electroquímico para una lámina de cobre [55].....85
Figura 2-25: Curva de polarización potenciodinámica [58].....86
Figura 2-26: Voltaje como función del tiempo para voltamperimetría cíclica [60].....87
Figura 2-27: Esquema de una curva de voltamperometría cíclica típica [62].....87
Figura 2-28: Respuesta sinusoidal en corriente para un sistema lineal, como respuesta a la aplicación de una señal en potencial [64].....91
Figura 2-29: Obtención de la Figura de Lissajous a partir de la señal de entrada y salida en potencial y corriente, respectivamente [64].....92
Figura 2-30: Diagrama de Nyquist, Impedancia real vs. Impedancia Imaginaria [64].....93
Figura 2-31: Diagrama de Bode. Representación el módulo de la impedancia |Z|, y el ángulo de fase vs. el logaritmo de la frecuencia [62].....94
Figura 2-32: Circuito Randles [64].....95
Figura 2-33: Diagrama de Nyquist para el circuito de Randles. Las intersecciones con el eje Z' a altas y bajas frecuencias son R_s y R_{tc} respectivamente [68].....95
Figura 2-34: Circuito equivalente que simula los fenómenos de difusión [64].....96
Figura 2-35: Diagrama de Nyquist para un sistema controlado por difusión [64].....97
Figura 2-36: Diferentes espectros de impedancia, obtenidos mediante la utilización de un CPE con diferentes valores para n [64].....98
Figura 2-37: Esquema de Difracción de Rayos X en los planos cristalinos de un sólido.....99
Figura 2-38: Esquema de los componentes principales de un Microscopio Electrónico de Barrido SEM [74].....100
Figura 2-39: Esquema de la instrumentación de un equipo de Fluorescencia de Rayos X [77].....101
Figura 2-40: Esquema del funcionamiento del microscopio láser confocal [79].....102

Figura 3-1: Desarrollo experimental 103

Figura 3-2: Plano frontal de la celda utilizada para la realización de las pruebas electroquímicas [80] 107

Figura 4-1: Difractograma del sustrato de bronce preparado con pulidora, con granalla metálica y arenado. 114
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 114
Figura 4-3: Micrografía SEM a 800X del sustrato de bronce después de (a) Granallado con arena (b) Granallado con alúmina 115
Figura 4-4: Análisis topográfico del sustrato de bronce preparado con pulidora con disco abrasivo. 116
Figura 4-5: Análisis topográfico del sustrato de bronce preparado con granalla con arena. 116
Figura 4-6: Análisis topográfico del sustrato de bronce preparado con granalla con granalla. 117
Figura 4-7: Difractograma del polvo utilizado como capa base Ni-Al 118
Figura 4-8: Difractograma del Polvo Cu-Al. 118
Figura 4-9: Difractograma del polvo del recubrimiento Cr_2O_3. 119
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. 120
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. 121
Figura 4-12: Difractograma del recubrimiento Cu-Al depositado sobre diferentes preparaciones de superficie. 122
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 y Ni-(Al,Mo) (d) Granallado con Al_2O_3 (e) Granallado con arena y Ni-(Al,Mo) (f) Granallado con arena. 123
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. . 124
Figura 4-15: Difractograma del recubrimiento Cr_2O_3 depositado sobre diferentes preparaciones de superficie. 125

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 126
Figura 4-17: Micrografías SEM a 1000 X del recubrimiento Cr_2O_3 preparados con granalla con alúmina con capa base. 128
Figura 4-18: Espesores de los recubrimientos de bronce al aluminio y Cr_2O_3. 128
Figura 4-19: Análisis topográfico del recubrimiento de Ni-Al preparado con arena. 130
Figura 4-20: Análisis topográfico del recubrimiento de Cu-Al preparado con arena. 131
Figura 4-21: Análisis topográfico del recubrimiento de Cr_2O_3 preparado con arena.....131
Figura 4-22: Diagramas de Bode (b) Ángulo de fase vs frecuencia (c) Impedancia vs frecuencia para el sustrato de bronce después de pulido, granallado con arena y alúmina después de 168h.....133
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. 133
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. 134
Figura 4-25: Circuito equivalente para el sustrato de bronce [107]. 135
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. 137
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. 137
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.....138
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.....138
Figura 4-30: Gráficas de Bode para el recubrimiento de bronce, preparado con pulidora (a) Impedancia vs frecuencia. (b) Ángulo de fase vs frecuencia. 139
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. 139
Figura 4-32: Circuito equivalente para el recubrimiento de bronce al aluminio para distintas preparaciones de superficie [22].....140
Figura 4-33: Resistencia total en función del tiempo de inmersión para el recubrimiento de bronce con diferentes preparaciones de superficie. 142

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. 143
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 144
Figura 4-36: Análisis topográfico del recubrimiento de bronce preparado con arena después del ensayo de impedancia durante 168h. 145
Figura 4-37: Análisis topográfico del recubrimiento de bronce preparado con granalla con alúmina después del ensayo de impedancia durante 168h. 146
Figura 4-38: Análisis topográfico del recubrimiento de bronce preparado con pulidora con disco abrasivo después del ensayo de impedancia durante 168h. 146
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. 148
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. 149
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. 149
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. .. 149
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. 150
Figura 4-44: Circuito equivalente para el recubrimiento de Cr_2O_3 [18]. 151
Figura 4-45: Resistencia total en función del tiempo de inmersión para el recubrimiento de óxido de cromo con diferentes preparaciones de superficie. 153
Figura 4-46: Micrografía SEM del recubrimiento de Cr_2O_3 después de ser sometido a impedancia sobre las siguientes preparaciones de superficie. 154
Figura 4-47: Micrografía SEM de la sección trasversal del recubrimiento Cr_2O_3 con capa base (a) 500X (b) 1000X. 155
Figura 4-48: Análisis topográfico del recubrimientoCr_2O_3 preparado con granalla con arena después del ensayo de impedancia durante 168h. 156
Figura 4-49: Análisis topográfico del recubrimientoCr_2O_3 preparado con granalla con alúmina después del ensayo de impedancia durante 168h. 156

Figura 4-50: Análisis topográfico del recubrimientoCr_2O_3 preparado con pulidora con disco abrasivo después del ensayo de impedancia durante 168h. 157
Figura 4-51: Curva de voltamperometría cíclica del sustrato de broce preparado con (a) granallado con arena (b) pulidora (c) granallado con alúmina. 159
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. 161
Figura 4-53: Curva de voltamperometría cíclica del recubrimiento óxido de cromo con capa base, preparado con granalla con alúmina y arenado y pulidora. 164
Figura 4-54: Propagación del electrolito a través de la superficie preparada con granalla con alúmina. 168
Figura 4-55: Propagación del electrolito a través de la superficie preparada con disco abrasivo. 169
Figura 4-56: Propagación del electrolito a través de la superficie preparada con granalla con arena. 169
Figura 4-57: Propagación del electrolito en un recubrimiento con capa base. 170

Lista de tablas

Tabla 2-1: Características y propiedades de los procesos de proyección térmico [28]. 56
Tabla 2-2: Propiedades de los recubrimientos de polvos por combustión de gases [28]. ...61
Tabla 2-3: Propiedades de los recubrimientos aplicados por la técnica de polvos a la llama [37-38]. 62
Tabla 2-4: Lista de recubrimientos que es posible aplicar con el equipo de proyección térmica de llama Castodyn 8000 [39]. 63
Tabla 2-5: Propiedades del recubrimiento Proxon 21021 [42]. 75

Tabla 3-1: Parámetros de deposición de los recubrimientos.....105
Tabla 3-2: Datos de corriente y voltaje de corrosión obtenidos en la prueba piloto para Metaceram 25050 sobre bronce 110
Tabla 3-3: Número de réplicas obtenidas para el recubrimiento Cr_2O_3 sobre bronce.....110
Tabla 3-4: Factores y niveles del diseño de experimentos 111
Tabla 3-5: Tratamientos para el diseño de experimentos 111

Tabla 4-1: Composición química del bronce fosforado 113
Tabla 4-2: Rugosidad promedio del sustrato de bronce con distintas preparaciones de superficie 115
Tabla 4-3: Composición química del recubrimiento Cu-Al. 121
Tabla 4-4: . Composición química del recubrimiento Cr_2O_3 125
Tabla 4-5: Rugosidad promedio de los recubrimientos de los recubrimiento de Cu-Al y Cr_2O_3 con diferentes preparaciones de superficie. 129
Tabla 4-6: Composición química del sustrato de bronce después de ser sometido a corrosión durante 168h 134
Tabla 4-7: Parámetros de la simulación de EIS para el sustrato de bronce fosforado 136
Tabla 4-8: Resultados simulación circuito eléctrico para el recubrimiento de bronce.....141
Tabla 4-9: Composición química elemental XRF del recubrimiento de bronce después de ser sometido a la prueba de impedancia.....143
Tabla 4-10: Rugosidad promedio de los recubrimientos de bronce después de haber sido sometidos al proceso corrosivo. 145

Tabla 4-11: Análisis de varianza para la resistencia a la polarización de corrosión para el recubrimiento de bronce.....147
Tabla 4-12: Resultados de la simulación circuito eléctrico para el recubrimiento Cr_2O_3 ...152
Tabla 4-13: Composición química elemental XRF del recubrimiento Cr_2O_3 después de ser sometido a la prueba de impedancia.....154
Tabla 4-14: Rugosidad promedio de los recubrimientos de Cr_2O_3 después de haber sido sometidos al proceso corrosivo. 156
Tabla 4-15: Análisis de varianza para la resistencia a la polarización de corrosión para el recubrimiento de Cr_3O_2. 157
Tabla 4-16: Datos representativos de las curvas potencio dinámicas para el sustrato de bronce con diferentes preparaciones de superficie. 160
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. 162
Tabla 4-18: Análisis de varianza para el potencial de corrosión para el recubrimiento de bronce.....162
Tabla 4-19: Análisis de varianza para el corriente de corrosión para el recubrimiento de bronce.....163
Tabla 4-20: Datos representativos de las curvas potenciodinámicas para el recubrimiento Cr_2O_3, con diferentes preparaciones de superficie. 165
Tabla 4-21: Análisis de varianza para el potencial de corrosión para el recubrimiento de Cr_2O_3.....165
Tabla 4-22: Análisis de varianza para el potencial de corrosión para el recubrimiento de Cr_2O_3.....166

Introducción

El estudio y mejoramiento de las propiedades de los materiales, están intrínsecamente ligados con el desarrollo tecnológico. Por esta razón, se hace necesario iniciar investigaciones sobre un material específico bajo ciertas condiciones y pruebas que determinen la viabilidad del material para las condiciones de servicio a las que estará sometido, en este caso en el campo de la industria naval.

La proyección térmica en el área de tecnología de superficies, ha surgido en los últimos años como una técnica que permite a bajo costo y con excelentes resultados la recuperación de piezas. En el área de la industria de la naval debido a las agresivas condiciones del medio en el que se encuentran operando las embarcaciones, muchas de sus partes constitutivas presentan deterioro en términos de desgaste y corrosión, algunas de estas piezas no se producen en serie y resultan en altos costos de adquisición y largos períodos de espera, ocasionando retrasos significativos por mayor tiempo muerto de mantenimiento

Ahora bien, en la actualidad existen diversos métodos para la recuperación de piezas como proyección térmica, soldadura, y sistemas electroquímicos. De estos sistemas se escogió la proyección térmica por llama, ya que se caracteriza por su fácil implementación en la recuperación de motores, por su versatilidad en los rangos de operación, capacidad de trabajar en superficies de diversas geometrías, tamaños y materiales, por las propiedades y durabilidad que pueden obtenerse en una pieza recuperada y por la reducción de costos y tiempos muertos que supone la adquisición de una pieza nueva, o las reparaciones sucesivas de una pieza por otro método.

Aunque es complejo hacer un listado de piezas que se presentan normalmente para recuperación, se percibe que hay una gran cantidad de piezas de bronce como lo son las válvulas, las camisas de motor y las propelas; por lo que el recubrimiento Cu-Al (Proxon 21071) se presenta como una buena alternativa para la aplicación en las piezas en las cuales se evidencien tanto desgaste abrasivo, como corrosión. Adicionalmente, este recubrimiento presenta ventajas como que no distorsiona la pieza o altera sus dimensiones y estructura, no es afectado por los esfuerzos residuales, la dureza del recubrimiento es homogénea y es de fácil maquinado. Por otro lado, la versatilidad que proporciona un recubrimiento como el óxido de cromo (Metaceram 25050) en piezas de barco como las

que se presentan generalmente en el astillero para su recuperación, es una excelente alternativa para partes que están sometidas a condiciones extremas de desgaste y que estén expuestas a ambientes corrosivos, especialmente en ambientes salinos.

Teniendo en cuenta que las piezas susceptibles a reparar en la industria naval se desempeñan en una solución heterogénea, como lo es el agua de mar, la cual contiene una gran cantidad de material sólido disuelto, gases disueltos y varias especies de materia orgánica, adicionalmente teniendo en cuenta la variedad de parámetros que influencian el proceso corrosivo de las superficies expuestas al agua como la salinidad, concentración de oxígeno disuelto, la temperatura y la velocidad y tipo de especies biológicas. Se decidió evaluar la resistencia a la corrosión por medio de pruebas electroquímicas con un electrolito NaCl al 3%, el cual simula el comportamiento del agua marina. Por otro lado, no se encontraron estudios que evalúen la resistencia a la corrosión para los materiales que propone este trabajo y menos aún en ambientes tan agresivos como el salino, motivo por el cual se decidió realizar esta investigación.

Para evaluar el comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos propuestos, se empleó la técnica de Espectroscopía de impedancia electroquímica EIS. Esta permite observar y medir la estabilidad del recubrimiento en el tiempo. Asumiendo que el recubrimiento se comporta como una resistencia eléctrica en el cual interfiere tanto en el intercambio de electrones como en el de masa, el análisis de EIS se realiza mediante simulaciones de circuitos eléctricos, en los cuales los componentes del circuito representan algún fenómeno físico-químico del proceso corrosivo, proporcionando información según el tiempo de inmersión. Por otro lado también, la técnica de voltamperometría cíclica brinda información sobre el potencial de corrosión (Ecorr) y la densidad de corriente de corrosión (icorr) que de forma indirecta indican la velocidad de corrosión instantánea del material en estudio y del mecanismo de falla del mismo, y adicionalmente permite establecer si el proceso corrosivo es reversible, cuasi-irreversible o irreversible.

Las pruebas electroquímicas están acompañadas por una caracterización microestructural. Dentro de estas técnicas se cuentan con difracción de rayos X con el objetivo de conocer la estructura cristalina de los recubrimientos; microscopía electrónica de barrido (MEB) y Fluorescencia de

Rayos X para obtener una aproximación del porcentaje de los elementos químicos presentes en los recubrimientos.

Este trabajo se centra, en el estudio comparativo de recubrimientos potencialmente útiles para ser aplicados en la industria naval, con el fin de establecer su comportamiento frente al proceso corrosivo en un ambiente que simula al que estarán sometidos durante su funcionamiento, buscando finalmente se pueda implementar esta técnica en un laboratorio en el astillero de Cotecmar.

Objetivo general

Determinar la influencia de la variación del método de preparación de la superficie con las combinaciones de los materiales de sustrato de uso naval y bronce fosforado con y sin capa base, con los recubrimientos comerciales Proxon 21071 y Metaceram 25075 depositados con la técnica de proyección térmica por llama, sobre su comportamiento en la resistencia a la corrosión.

Objetivos específicos

- Producir recubrimientos de marcas comerciales Proxon 21071 y Metaceram 25050 sobre sustratos bronce con y sin recubrimiento base; preparando la superficie con pulidora abrasiva, granallado metálico y granallado por arena siguiendo los parámetros de proyección establecidas por el fabricante.
- Caracterizar microestructuralmente los recubrimientos producidos utilizando las técnicas de microscopia óptica y electrónica de barrido y difracción de rayos X.
- Evaluar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos producidos mediante técnicas electroquímicas de espectroscopia de de impedancia electroquímica y voltamperometría cíclica.

Capítulo 1

1 Antecedentes

1.1 Antecedentes nacionales

En la revisión del estado del arte a nivel nacional, se encontraron investigaciones relacionadas con la técnica de polvos a la llama, principalmente para recubrimientos a base de níquel, carburos y aceros inoxidables. En cuanto a la resistencia a la corrosión se encontraron dos trabajos uno empleando la técnica de sales fundidas en un acero de bajo carbono y el otro de una aleación de níquel y caracterizando la resistencia a la corrosión por la técnica EIS. No se encontró información acerca de evaluación de la corrosión para los recubrimientos a de bronce u óxido de cromo.

1.1.1 Aplicaciones de la técnica de proyección térmica en la industria naval

Lucena [1] desarrolló el estado del arte del análisis de falla de piezas de la industria naval que pueden ser recuperadas por técnicas de proyección térmica. Determinó que empresas a nivel mundial ofrecen las distintas técnicas de proyección térmica, junto con la sustentación teórica. Se presentaron el tipo de fallas encontradas en piezas de motor y concluyó que en la industria naval es ampliamente notoria la existencia de piezas que sufren procesos de desgaste, tanto abrasivo como adhesivo y/o corrosión. La identificación del mecanismo por el cual éstas se degradan se fundamenta en buena parte por cualquier acción correctiva que se desee tomar con el fin de aumentar la vida útil de éstas. Además, dada la gran similitud existente entre los diferentes mecanismos de desgaste o corrosión, es muy común llegar a una conclusión errónea acerca del mecanismo de falla de una pieza, haciéndose necesario realizar un examen exhaustivo que tenga en cuenta todos los factores que afectaron el componente durante su servicio. Para ello es de suma importancia contar con los datos suministrados por el propietario o fabricante de la pieza, así como las condiciones en que se conservó ésta durante su embalaje y transporte al laboratorio.

1.1.2 Recubrimientos aplicados por la técnica de proyección térmica a la llama

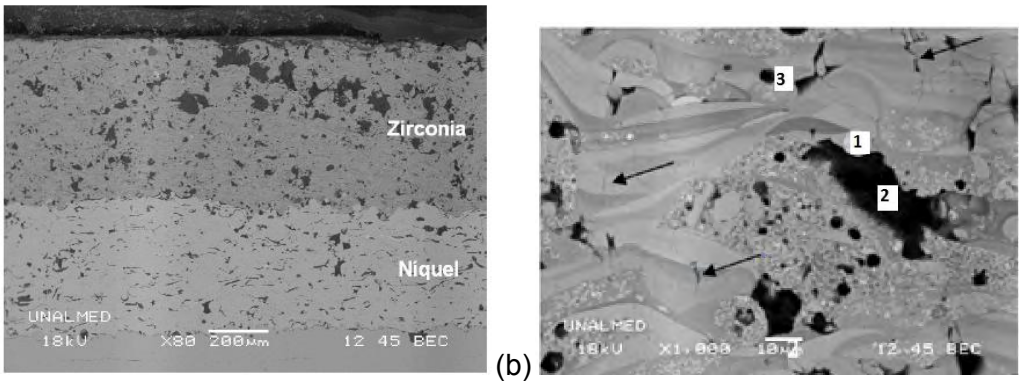
Muñoz et al. [2] evaluaron dos recubrimientos aplicados por la técnica de proyección térmica por combustión. Las aleaciones aplicadas fueron 89Ni 55Al y 81.8Fe 16Cr 2Ni

0.2Co. La preparación de la superficie la realizaron por chorro de arena. Realizaron pruebas de resistencia cortante, adherencia, desgaste abrasivo, desgaste por deslizamiento y flexión en cuatro puntos.

Encontraron que el recubrimiento Fe-Cr-Ni-C presentó menor pérdida de masa, tanto para desgaste abrasivo como para el desgaste por deslizamiento. El recubrimiento usado como capa base Ni-Al-Mo presentó mayor porosidad y el recubrimiento Fe-Cr-Ni-C presentó mayor cantidad de partículas no fundidas y óxidos. La falla ocurrida en el ensayo de adherencia para las probetas con los recubrimientos fue de característica adhesiva y cohesiva. El esfuerzo en el que se presenta la fisura por flexión en el recubrimiento multicapa disminuyó con el aumento del espesor.

González et al. [3] estudiaron la microestructura de la capa de enlace a base de níquel y del cerámico de zirconia-alúmina depositados con la técnica de proyección térmica a la llama. Debido al escaso tiempo de la llama, la rápida solidificación y la difusión entre la zirconia-alúmina del polvo cerámico durante la formación del recubrimiento, se crean dos tipos de laminillas en la capa superior: la primera está constituida por lamellas que tienen diferentes tonalidades de grises causadas por las pequeñas variaciones en la composición de la solución sólida de zirconia tetragonal con alúmina amorfa y la otra estructura está constituida por lamellas de morfología granular caracterizada por precipitados de zirconia monoclínica en una matriz de alúmina. En la Figura 1-1: se puede observar estructura típica del recubrimiento obtenido donde están presentes grietas y otros defectos de este tipo de estructuras.

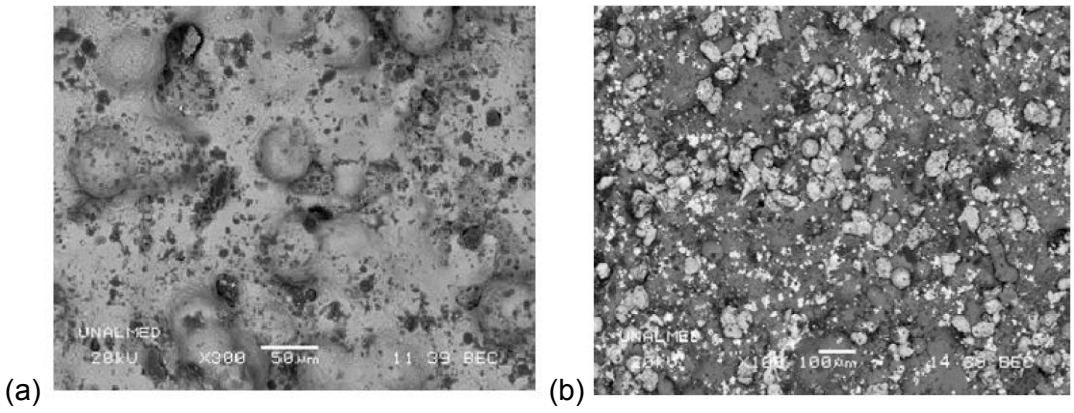
Figura 1-1: Micrografía MEB de la sección transversal de los recubrimientos obtenidos a (a) 800X y (b) 1000X. Las flechas indican grietas 1: Partículas sin fundir 2: Poros interlaminares y 3: Poros [3].



(a) (b)

En la Universidad de Antioquia Echeverri et al. [4] realizaron un estudio de la resistencia al desgaste de recubrimientos WC y Ni – W- Co depositados mediante proyección térmica a la llama sobre sustratos de acero al carbono. Los recubrimientos fueron obtenidos mediante combustión de oxígeno-acetileno con una antorcha Eutalloy. El material utilizado fue caracterizado químicamente mediante absorción atómica (AA), espectroscopia de energía dispersiva (EDS) y difracción de rayos X. El análisis morfológico, tanto del material depositado como de los recubrimientos obtenidos se realizó mediante microscopía electrónica de barrido. La resistencia al desgaste de los recubrimientos se determinó por deslizamiento abrasivo sobre una superficie de SiC con tamaño de grano de 600 mesh, a una velocidad relativa de 550 rpm durante 20 minutos, y con una carga de 937.5 gramos aplicada en dirección normal a la superficie del recubrimiento. Establecieron que en general los recubrimientos mejoraron la resistencia al desgaste abrasivo del sustrato sobre el cual fueron depositados. El comportamiento frente al desgaste abrasivo se debe a la combinación de la baja sinterización de las partículas y de la morfología puntiaguda e irregular de éstas. En la Figura 1-2:(a) se muestran las micrografías SEM superficiales del recubrimiento Ni-Al el cual posee unas cuantas partículas sin fundir embebidas en una capa de níquel fundido, mientras que en la Figura 1-2:(b) se presenta la superficie del recubrimiento Ni–W-Co–Fe–Si–Cr que posee mayor cantidad de partículas sin fundir y una geometría es más irregular.

Figura 1-2: Característica morfológica de la superficie de los recubrimientos obtenidos (a) Ni–Al (b) Ni-Al y Ni-W-Co [4]

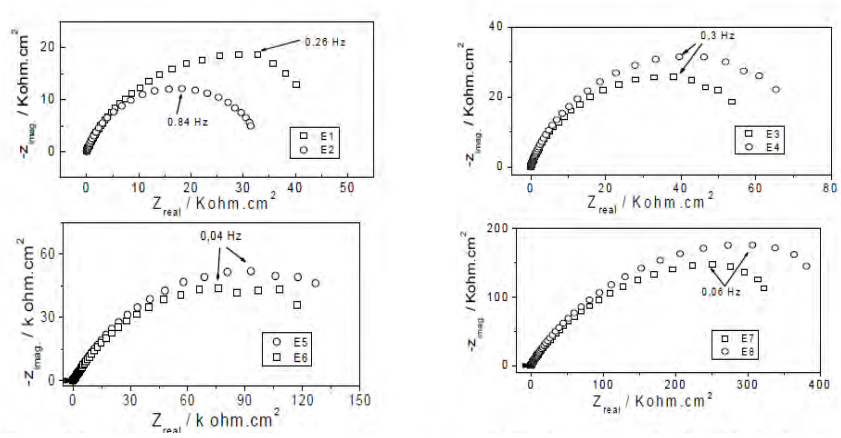


1.1.3 Evaluación de la resistencia a la corrosión de recubrimientos aplicados por polvos la llama

En la Universidad Tecnológica de Pereira Marulanda et al. [5] realizaron una investigación sobre protección contra la corrosión por sales fundidas a altas temperaturas de un recubrimiento de acero al carbono empleando proyección térmica mediante la técnica de polvos autofundibles. Para ello se empleó una mezcla de sal corrosiva 20% Na_2SO_4 - 80% V_2O_5, entre 700°C y 850°C. Los resultados de las pruebas gravimétricas mostraron una deficiente protección de la capa rociada térmicamente y se presentó alta degradación en el recubrimiento protector, debido a que las temperaturas de exposición fueron mayores que las temperaturas de fusión de las sales.

Montoya et a. [6] depositaron aleaciones de alto contenido de níquel, níquel-cobalto-tungsteno y carburo de silicio-níquel por la técnica proyección térmico por llama, con distintos equipos (Eutalloy y Terodyn) y se estudió la capacidad de dichos recubrimientos para proteger un sustrato de acero de la corrosión en un medio agresivo. En la Figura 1-3: se presentan los diagramas de Nyquist de los recubrimientos depositados con la antorcha Eutalloy, en una solución 0.2 M de Na_2SO_4. Se observa un arco capacitivo abierto y achatado asociado a múltiples constantes de tiempo de procesos electroquímicos ocurridos en la superficie de los recubrimientos y en sus poros. No se observa procesos de difusión, por lo que deducen que los poros no son continuos y para la difusión del electrolito al sustrato AISI-SAE 1010.

Figura 1-3: Impedancia de recubrimientos depositados con la antorcha Eutalloy, en una solución 0.2 M de Na_2SO_4 [6].



Concluyeron que el nivel de porosidad de los recubrimientos obtenidos con la antorcha Eutalloy son un poco inferiores a los de la antorcha Terodyn y además más gruesos. Sin embargo el incremento del espesor del recubrimiento no significa mejoras en las propiedades anticorrosivas, ya que los esfuerzos térmicos generados en recubrimientos muy gruesos pueden ocasionar la aparición de grietas en el mismo, lo cual facilita la penetración del electrolito corrosivo al interior del recubrimiento, lo que aparentemente ocurrió en esta investigación.

1.2 Antecedentes internacionales

En la revisión del estado del arte de fuentes internacionales se encontró que se han realizado varios estudios de recubrimientos depositados por proyección térmica con llama, aunque generalmente las investigaciones realizadas se centran en la técnica de HVOF. Específicamente para el recubrimiento de bronce aplicado por proyección térmica tan solo se encontró un artículo donde aplicaban bronce por HVOF para evaluar corrosión-erosión. En cuanto al recubrimiento Cr_2O_3 se encontró un artículo donde aplicaba éste recubrimiento pero por la técnica de plasma y realizaron pruebas electrodinámicas. A continuación se presenta el resumen de las principales investigaciones a nivel internacional.

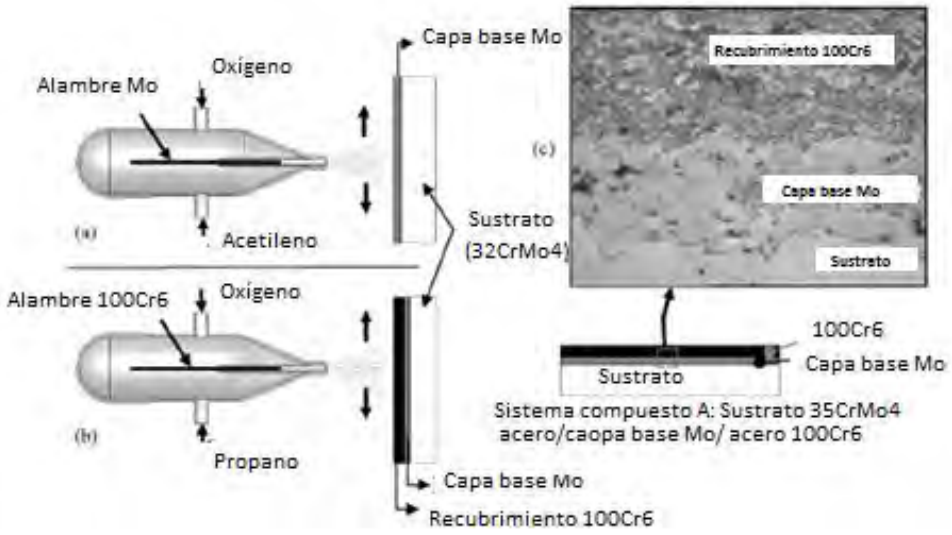
1.2.1 Recubrimientos aplicados por la técnica de polvos a la llama

Iordanova et al. [7] caracterizaron la composición, estructura y propiedades de los recubrimientos de Molibdeno puro depositados por la técnica de proyección térmica por plasma, y de aleaciones de Ni y Cu depositadas por la técnica de polvos a la llama. Estos recubrimientos se estudiaron por diferentes métodos incluyendo difracción de rayos X, espectroscopía de rayos X y SEM. Igualmente se evaluó la dureza Vickers y la porosidad. Se encontró que las aleaciones tienen diferente composición química a la reportada por los fabricantes. Además la heterogeneidad en la composición química fue más pronunciada en los recubrimientos a base de níquel, lo cual está conectado con la heterogeneidad original del polvo y por los parámetros termofísicos (bajo punto de fusión y alta conductividad térmica) menos favorables para la producción de recubrimientos de proyección térmica de níquel comparados con los de cobre. Los recubrimientos presentaron una textura fibrosa por lo que se hizo difícil estimar los esfuerzos residuales por el método de rayos X. Solo fue posible medir estos esfuerzos para el recubrimiento de Molibdeno puro, tomando en cuenta

los efectos de la porosidad y la anisotropía cristalográfica del módulo de Young y el radio de Poisson.

Amokrene et al. [8] realizaron un estudio usando la técnica de proyección térmica por llama depositando el recubrimiento 100Cr6 de composición química 68.84Fe 1.05C 0.96Cr 0.6Mn 0.15Mo con y sin capa base de un recubrimiento de molibdeno sobre el sustrato 35CrMo4. Se determinó la influencia que tiene la capa base sobre el recubrimiento final. Para lograrlo, se prepararon dos sustratos y sobre uno de ellos se depositó la capa base con dos espesores diferentes y sobre el otro se realizó un estudio del rol que desempeña el recubrimiento sin capa base. En la Figura 1-4: se observa que el recubrimiento obtenido presenta una estructura de capas superpuestas en las que se distingue el material de la base, el material del sustrato y el material de recubrimiento. Para un primer caso, se evaluó la deposición de una capa de 0.2mm del material de la base. Las zonas donde el espesor era exactamente de 0.2mm presentaron grietas entre los 25 µm y 30um, lo que indica que este valor es un espesor crítico para el desarrollo de microgrietas en la mitad de la capa, las cuales tienden a propagarse por el estado de tensión de esta zona. Se recomendó el uso de un espesor de capa de base de 0.1mm. El análisis XRD reveló la presencia de fases estables BCC y FCC en el recubrimiento. La constitución del recubrimiento es especialmente de láminas de acero y óxido de hierro. La dureza del recubrimiento depositado es superior a la dureza individual del material base y del material de recubrimiento.

Figura 1-4: Principio de la deposición de deposición del recubrimiento y el recubrimiento 100Cr6 con capa base obtenido [8]



1.2.1.1 Evaluación de la resistencia la corrosión de recubrimientos aplicados por polvos con llama

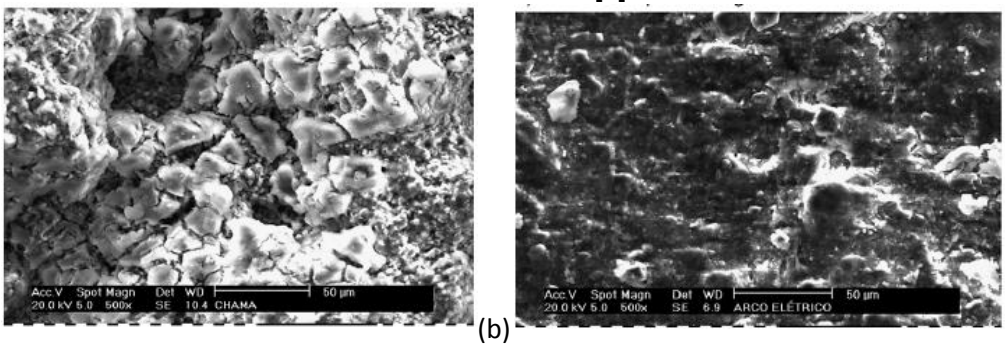
Regina et al. [9] compararon los resultados de una prueba de corrosión hecha a un recubrimiento de óxido de aluminio aplicado por medio de las técnicas de llama y arco eléctrico. Se utilizaron muestras de acero ASTM 283 grado C, como sustrato. Las muestras fueron introducidas en una cámara de niebla salina para simular las condiciones de una atmósfera marina durante 4000h. Finalmente fueron analizadas por SEM para determinar la morfología del recubrimiento por y XRD para determinar la composición de los productos generados por la corrosión. En la Figura 1-5: se muestran las imágenes del sustrato recubierto luego de un ensayo de corrosión de 4000 h. Los depósitos por arco Figura 1-5:(b) aparecen más oscuros para indicar la formación de capas de óxido. Para los depósitos con llama (Figura 1-5:(a)), la corrosión se manifiesta en la uniformidad del color con presencia de algunos puntos más oscuros. No se presentan puntos de corrosión de color rojo, lo que indica que el acero (sustrato) no ha sido atacado por la corrosión.

Figura 1-5: Recubrimientos después de ser sometidos a la cámara de niebla salina por 4000h por las técnicas de: (a) Polvos a la llama (b) Arco eléctrico [9].

(a) (b)

La Figura 1-6: se muestra la micrografía SEM de ambos recubrimientos, donde se observa que en el recubrimiento producido por llama los productos de la corrosión se adhieren a la superficie; mientras que los producidos por arco ocurre lo contrario. Lo cual está relacionado con la formación de óxidos en el proceso de proyección. En la deposición por arco, se forma una capa pasivante que retiene los productos de la corrosión evitando que estos lleguen al sustrato [9].

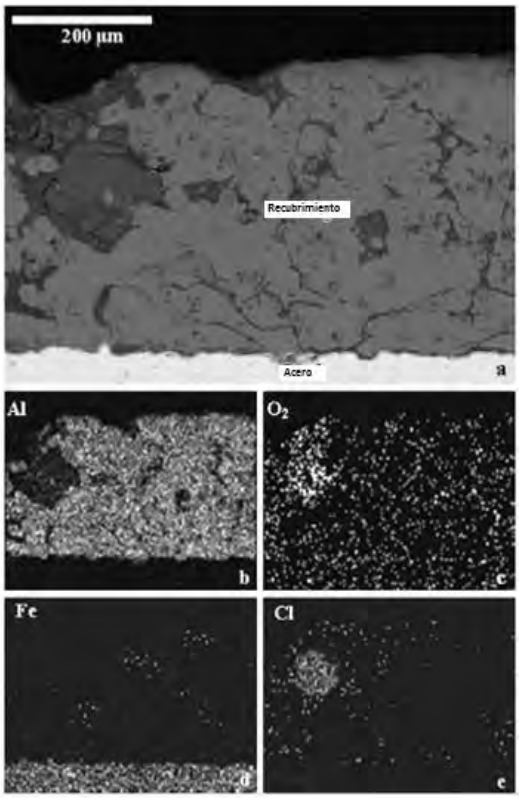
Figura 1-6: Micrografía SEM del recubrimiento de aluminio después de 4000h en la cámara de salina a 500X de los técnicas(a) Polvos a la llama (b) Arco eléctrico[9].



(a) (b)

Chaliampalias et al. [10] depositaron recubrimientos de aluminio en aceros de bajo carbono, empleando la técnica de proyección térmica con llama; con el fin de aumentar su resistencia a la corrosión. Los recubrimientos mostraron alta rugosidad y los granos de éste poseen un alto grado de cristalización. Excepto para ciertas cantidades de Al, el recubrimiento contiene también fases de Al-Fe, que se dan en su mayoría por la difusión del Fe del sustrato. En la Figura 1-7: se muestra una sección típica transversal de los recubrimientos de aluminio después de un mes de exposición en una cámara salina. Se observa que las muestras no sufrieron corrosión severa y aparentemente donde los elementos corrosivos no penetraron todo el espesor del recubrimiento y por consiguiente no reaccionaron con el acero del sustrato. Los análisis por EDS indican cantidades de Cl y O_2 en las regiones oscuras, también se observa que el aluminio es el elemento predominante en la muestra aunque cantidades dispersas de O_2 son detectadas, las cuales se forman durante el proceso de corrosión en la cámara salina o por la oxidación de las partículas durante el proceso de deposición. Se observa también la formación de cavidades en el recubrimiento que implica un mecanismo similar a la corrosión por picado, el cual es un fenómeno usual en medios agresivos de iones de Cl- que causan el rompimiento de la capa protectora del Al.

Figura 1-7: (a) Micrografía SEM de la sección trasversal de los recubrimientos de aluminio corroídos después de 1 mes de exposición a la cámara salina y sus correspondientes mapas químicos. Mapa químico de los elementos (b) Al (c) O_2 (d) Fe (e) Cl [10].

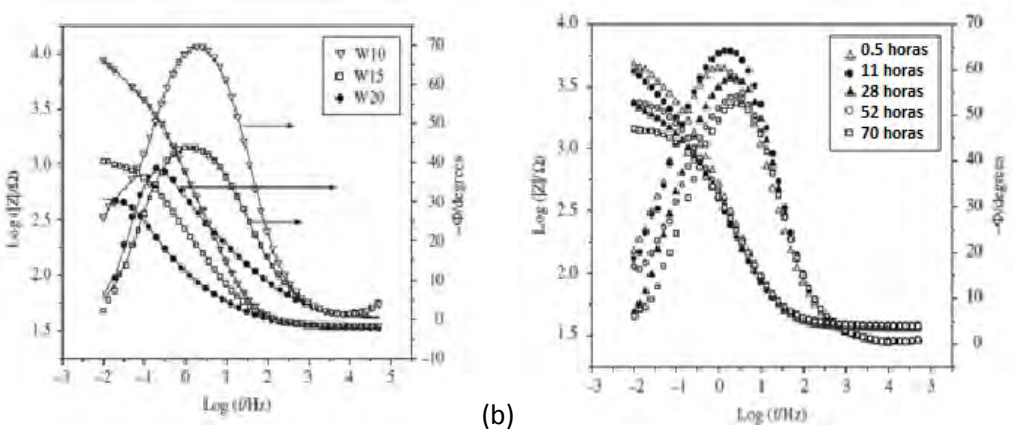


1.2.2 Evaluación de la resistencia a la corrosión de recubrimientos aplicados por proyección térmica

Magnania et al. [11] estudiaron el comportamiento electroquímico, de recubrimientos de WC-CoCr con diferentes pasadas de la pistola del equipo W10, W15, W20 para 10, 15 y 20 pasadas sobre el sustrato con la pistola, respectivamente, utilizando la técnica de HVOF en un sustrato de aluminio AA7050. En la Figura 1-8:(a) se presenta los diagramas de Bode de las muestras W10, W15 y W20 después de 26h de inmersión en una solución de NaCl al 3.5%. El mayor valor de impedancia se presentó en la muestra W10, lo que puede estar relacionado con la disminución de esfuerzos en el recubrimiento según el bajo espesor obtenido de 180 µm. En la Figura 1-8:(b) se observa que los valores de impedancia decrecen con el tiempo para la muestra W10, indicando el deterioro del recubrimiento y del sustrato, lo cual significa que el recubrimiento sólo actúa como barrera contra la penetración de electrolito solo por cierto periodo de tiempo. Esto

ocurre porque cuando penetra el electrolito se forman pares galvánicos entre el recubrimiento y el sustrato acelerando el proceso de corrosión, adicionalmente los productos de corrosión se pueden formar y difundir fuera de la superficie de recubrimiento, las sales también se pueden precipitar entre el recubrimiento y las subcapas (las que se forman en los pasos sucesivos de la pistola del equipo) y en la capa de interfaz sustrato, provocando el desprendimiento del recubrimiento del sustrato.

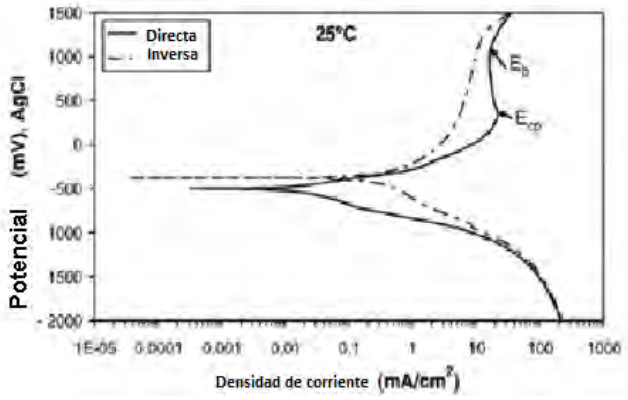
Figura 1-8: Diagrama de Bode (a) Muestras W10, W15 y W20 (b) Muestra W10 en el tiempo en una solución 3.5% de NaCl a 25°C [11].



(a) (b)

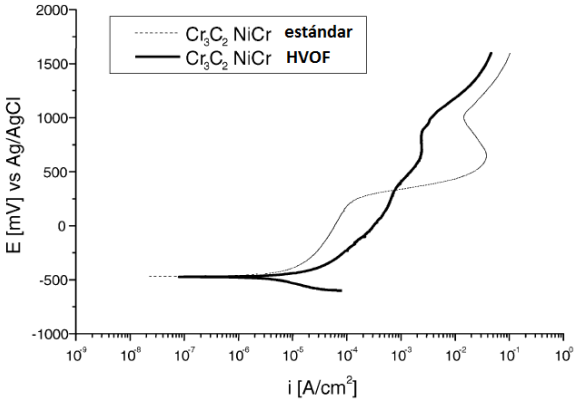
Lekatou et al. [12] estudiaron la resistencia a la corrosión de los recubrimientos WC–17Co y Ni–5Al depositado sobre Al–7075 con la técnica de HVOF. La capa superior está compuesta de capas comprimidas de partículas carburo de tungsteno embebidas en una matriz de Co (W,C). Los recubrimientos fueron sometidos a ensayos de polarización potenciodinámica en una solución de NaCl al 3.5% a 25, 35, 45 °C. En la Figura 1-9: se muestra en la curva de polarización potenciodinámica, donde se observa el fenómeno de pseudo-pasividad causada por la oxidación del tungsteno, el carbono y posiblemente el cobalto; este proceso fue acompañado por la inducción de corrosión activa paralela por la composición heterogénea de la matriz. La densidad de corriente correspondiente a la curva anódica inversa, fue más baja que la densidad de corriente que la de la curva de polarización directa, por lo que se deduce que hay una alta resistencia a la corrosión localizada.

Figura 1-9: Curva de polarización potenciodinámica de los recubrimientos Ni–5Al/WC–17Co inmerso en una solución de 3.5% NaCl a 25 °C (E_{cp}: Potencial critico de pasivación, E_b: rompimiento del potencial) [12].



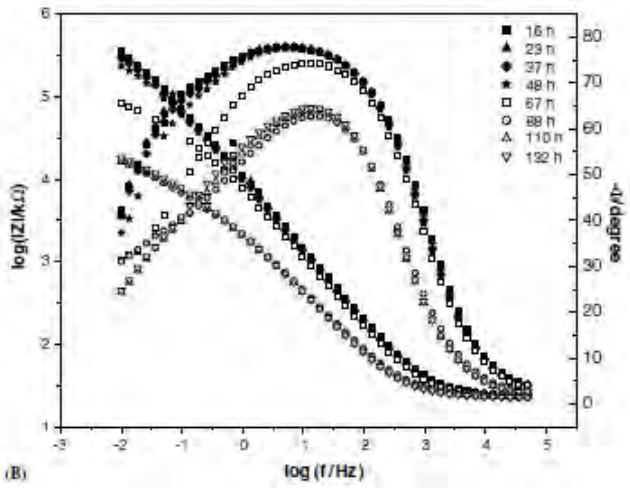
Fedrizzi et al.[13] estudiaron la sustitución del cromo duro estándar por recubrimientos tipo cerments aplicados por la técnica de HVOF. Los recubrimientos fueron obtenidos mediante nano-polvos con composición química $75Cr_3C_2$ – 25NiCr aplicados sobre acero AISI 1045. En la Figura 1-10: se muestran las curvas de polarización de los recubrimientos Cr_3C_2–NiCr. Determinaron que no hay evidencia clara que el recubrimiento depositado por HVOF se pasive, siendo la corriente anódica mayor, exhibiendo así un comportamiento menos estable que los recubrimientos normales. Por otro lado el incremento de la de la densidad de corriente durante la polarización anódica vislumbra que se presentó corrosión por picado, siendo menos evidente este comportamiento para los recubrimientos a base de cermet. Las curvas de polarización muestran que desde el punto de vista corrosivo los recubrimientos de HVOF no son una barrera perfecta.

Figura 1-10: Curvas de polarización de los recubrimientos Cr_3C_2–NiCr [13].



Guilemany et al [14] estudiaron la resistencia a la corrosión del recubrimiento Cr_3C_2–NiCr aplicado por la técnica de HVOF. En la Figura 1-11: se presenta el diagrama de Bode en el tiempo para el recubrimiento Cr_3C_2–NiCr en una solución NaCl al 3.4% donde encontraron que los valores de impedancia cambian continuamente con el tiempo de inmersión, disminuyendo el ángulo de fase de 80° a 65°. Estos cambios son atribuidos a la corrosión del sustrato y también a la estructura del recubrimiento, pero no al carácter pasivo de la matriz NiCr.

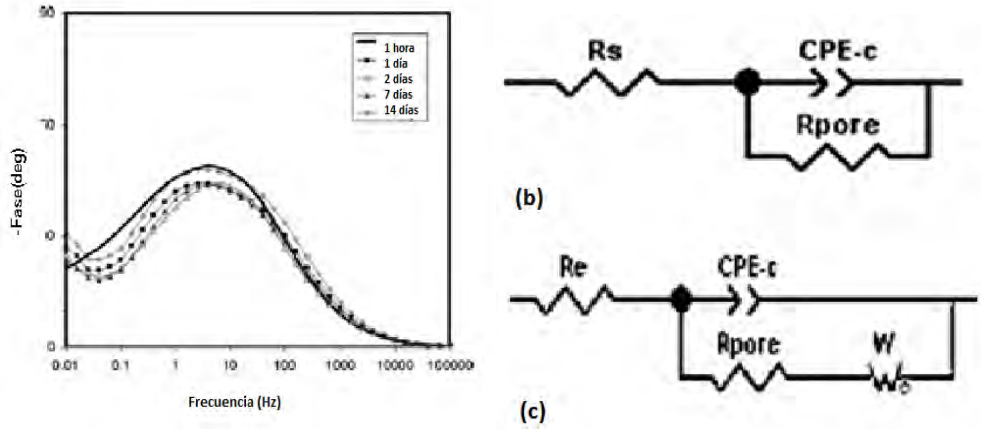
Figura 1-11: Diagrama de Bode en el tiempo para el recubrimiento Cr_3C_2–NiCr en una solución 3.4% NaCl [14].



Verdian et al. [15] estudiaron la resistencia a la corrosión de los recubrimientos intermetálicos NiTi sobre un sustrato de acero AISI 1045 empleando la técnica de HVOF. En la Figura 1-12:(a) se observa el diagrama de Bode para el recubrimiento aplicado a distintos tiempos de inmersión. El sistema solo presenta una constante de tiempo la cual está relacionada con las características del recubrimiento. Este comportamiento puede ser modelado por un circuito simple, el cual se ajusta a recubrimientos muy densos que pueden formar capas pasivadas. En el espectro aparece una línea a bajas frecuencias debido a formación de una impedancia Warburg, que se crea cuando la trasferencia de carga es influenciada por un proceso de difusión semi-infinito, que se manifiesta por la penetración del electrolito a través de los defectos del recubrimiento como las fronteras de grano. En la Figura 1-12:(b) se presenta el circuito equivalente para la primera hora de inmersión del recubrimiento en el electrolito. En la Figura 1-12:(c) se observa el circuito equivalente después de una hora de inmersión, donde aparece la impedancia Warburg, la cual se atribuye a la difusión del electrolito a través de los defectos del recubrimiento, como las

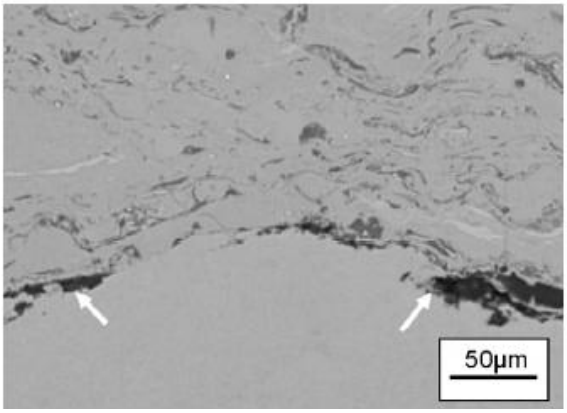
fronteras de los splats. Finalmente concluyeron que a pesar de que el electrolito penetra el recubrimiento y causa corrosión en el sustrato, para tiempos de inmersión elevados se taponan los defectos por los productos corrosivos escondiendo, así, el elevado ataque al sustrato.

Figura 1-12: (a)Diagrama de fase Bode (b) Circuito equivalente del recubrimiento NiTi aplicado por HVOF a diferentes tiempos de inmersión [15].



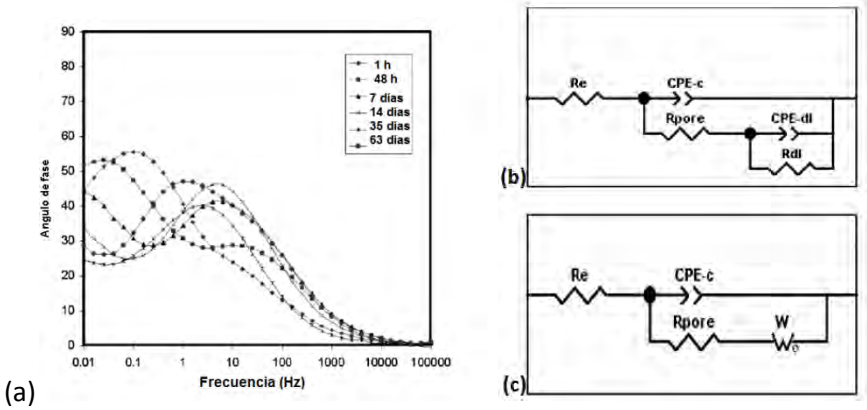
En la Figura 1-13: se muestra la micrografía SEM de la sección transversal del recubrimiento NiTi aplicado por la técnica de HVOF después de ser sometido a impedancia durante 14 días de inmersión. En la micrografía no es obvia la delaminación del recubrimiento, pero si es posible localizar el ataque del electrolito en la interfase sustrato/recubrimiento. En este caso, el sustrato es menos noble que el recubrimiento por lo que se genera un par galvánico que puede posteriormente atacar el sustrato [15].

Figura 1-13: Micrografía SEM de la sección transversal del recubrimiento NiTi aplicado por HVOF después de ser sometidos a impedancia durante 14 días de inmersión [15].



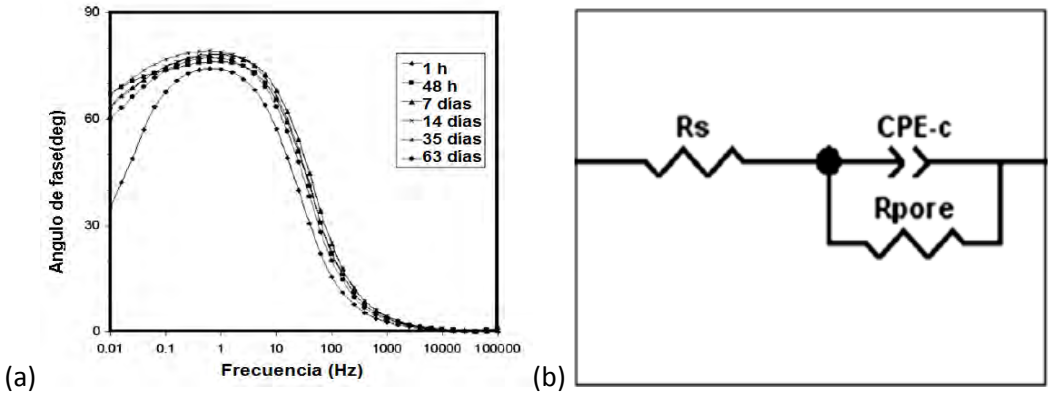
Verdian et al. [16] también compararon el mismo recubrimiento (NiTi) aplicado por la técnica de HVOF y plasma (APS), pero en este caso en un acero 316L. Las prueba de impedancia para el recubrimiento NiTi aplicados por APS se muestra en la Figura 1-14:(a). Se observan dos constantes de tiempo, la primera a bajas frecuencias está relacionada con los defectos del recubrimiento y la segunda a altas frecuencias con el proceso corrosivo. Esto puede estar relacionado con la alta densidad de microgrietas que permite la penetración del recubrimiento a través del recubrimiento y de la pasivasión del sustrato. En la Figura 1-14:(b) se presenta el circuito equivalente para el recubrimiento NiTi después de 1 y 2 días de inmersión, en cual describe sistemas de dos interfases sub-electroquímicas. El circuito equivalente consiste en la resistencia del electrolito, R_e, la propiedad dieléctrica del recubrimiento presentada por los elementos. CPE-c y R_{pore}, la capacitancia de doble capa CPE-dl y la resistencia a la trasferencia de carga, R_{tc}. Pero después de 7 días de inmersión las curvas cambian. En la Figura 1-14:(c) se presenta el circuito equivalente después de 7 días de inmersión, donde se introduce la impedancia de Warburg que describe el proceso de la acumulación local de productos de corrosión en los defectos, lo cual incrementa la resistencia de poro debido al bloqueo de éstos. Este fenómeno es llamado -efecto de taponamiento" por algunos autores.

Figura 1-14: (a) Diagrama de Bode para el recubrimiento NiTi para distintos tiempos de inmersión en una solución NaCl a 3.5% aplicado por la técnica APS (b)Circuito equivalente después de 1 y 2 días de inmersión (c) Circuito equivalente después de 7 días de inmersión para el recubrimiento NiTi aplicado por APS [16].



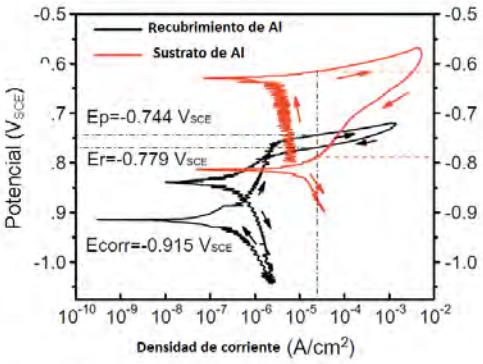
En la Figura 1-15:(a) se observa solo una constante de tiempo debido a la pasivación en la superficie del recubrimiento NiTi aplicado por la técnica de HVOF. Este comportamiento electroquímico se puede modelar con el circuito simple mostrado en la Figura 1-15:(b), el cual describe recubrimientos muy densos que pueden formar capas pasivadas.

Figura 1-15: (a) Diagrama de Bode para el recubrimiento NiTi para distintos tiempos de inmersión en una solución NaCl a 3.5% aplicado por la técnica HVOF (b)Circuito equivalente [16].



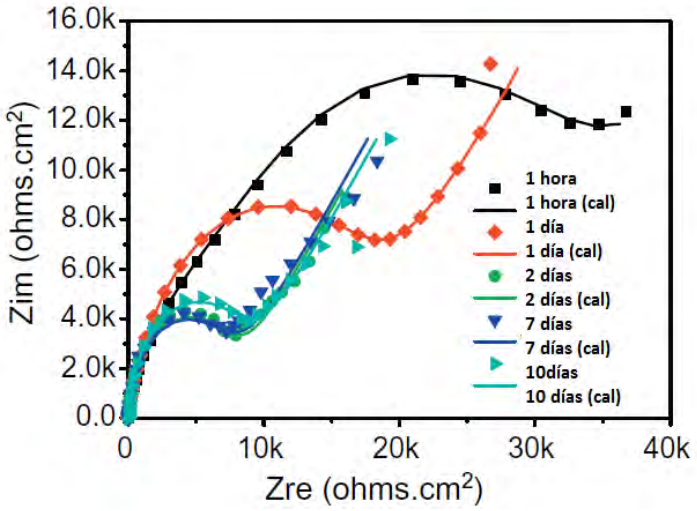
Tao et al.[17] depositaron Aluminio puro por la técnica de proyección en frío, que difiere de la proyección térmica convencional en que las partículas son proyectadas por debajo de su temperatura de fusión, pero debido a la alta energía cinética el recubrimiento se forma en la superficie, obteniendo recubrimientos menos porosos. Evaluaron el comportamiento electroquímico del recubrimiento por medio de pruebas EIS y polarización cíclica. En la Figura 1-16: se muestra la curva de polarización cíclica para el recubrimiento de aluminio y el sustrato. La diferencia entre el potencial de repasivación (E_r) y el potencial de corrosión (E_{corr}) da una medida de la habilidad de repasivación (E_r – E_{corr}), y la diferencia entre el comienzo del picado (E_{pit}) y el potencial de corrosión (E_{corr}) que da una tendencia de la nucleación por picado (E_{pit} - E_{corr}). De acuerdo a esto el recubrimiento de Al presenta valores mayores que el aluminio sin recubrir, deduciendo así que el recubrimiento de Al tiene mejor resistencia a la corrosión por picado y mayor capacidad de repasivación que el Al puro.

Figura 1-16: Curva de polarización cíclica para el recubrimiento de Al depositado por proyección en frío y del aluminio puro en un tiempo de inmersión de 1h en una solución 3.5% de NaCl [17].



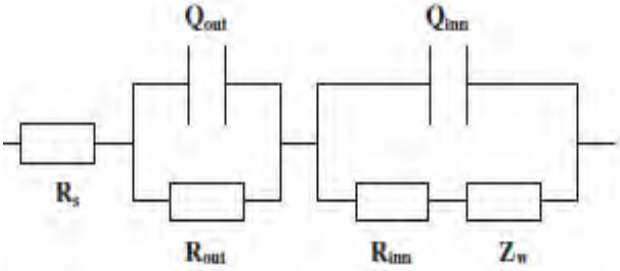
En la Figura 1-17: se observa el diagrama de Nyquist para distintos tiempos de inmersión del recubrimiento de Al depositado por proyección en frío y la curva de simulación del circuito equivalente. La línea que se observa a bajas frecuencias está relacionada con un proceso de trasferencia de masa durante el proceso corrosivo. Este proceso implica la difusión de los reactantes a través de los defectos, asociados con recubrimientos con bastante porosidad [17].

Figura 1-17: (a) Diagrama de Nyquist para el recubrimiento de Al depositado por proyección en frío y del aluminio puro en una solución 3.5% de NaCl [17].



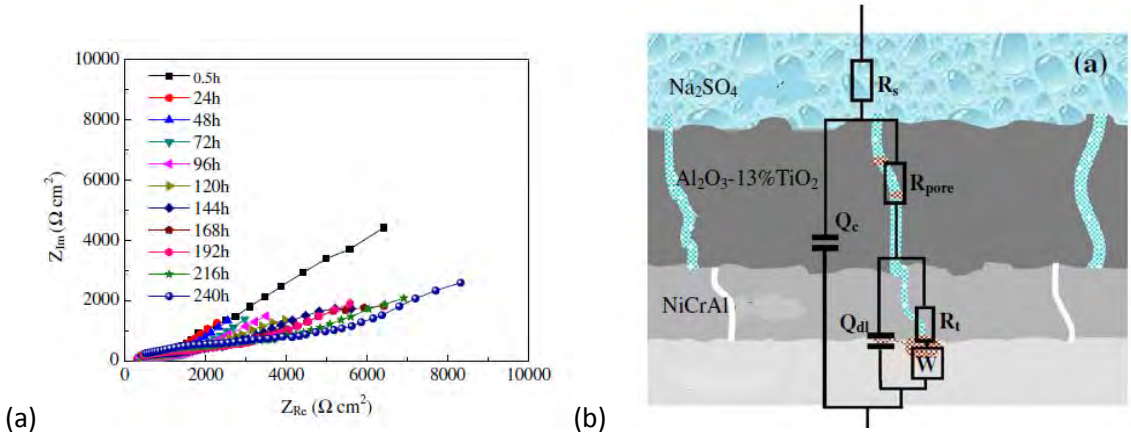
Para la simulación de los espectros de impedancia se empleó el circuito eléctrico equivalente de la Figura 1-18:. Donde R_s es la resistencia a la solución, R_{out} es la resistencia de los defectos y los iones de Cl^- incorporados en la capa, R_{inn} la resistencia de la capa de óxido, Q_{out} es la capacitancia de la capa externa de la capa de óxidos, Q_{inn} es la capacitancia interna de la capa de óxido y Z_w la impedancia de Warburg. La resistencia del electrolito, R_s, está en serie con la unidad del sistema del recubrimiento. Esto debido a la existencia de microgrietas y microporos uniformes en el recubrimiento, y a que la solución puede penetrar a través de estos defectos internos en la superficie del metal. En consecuencia, la posición del los elementos (Q_{out}-R_{out}) para la película externa de la interfase está en serie con la interfase película/metal (Q_{inn}-R_{inn}), adicionalmente la presencia de la impedancia de Warburg se debe la respuesta de los espectros a bajas frecuencias [17].

Figura 1-18: Circuito equivalente para el recubrimiento de Al depositado por proyección en frío [17].



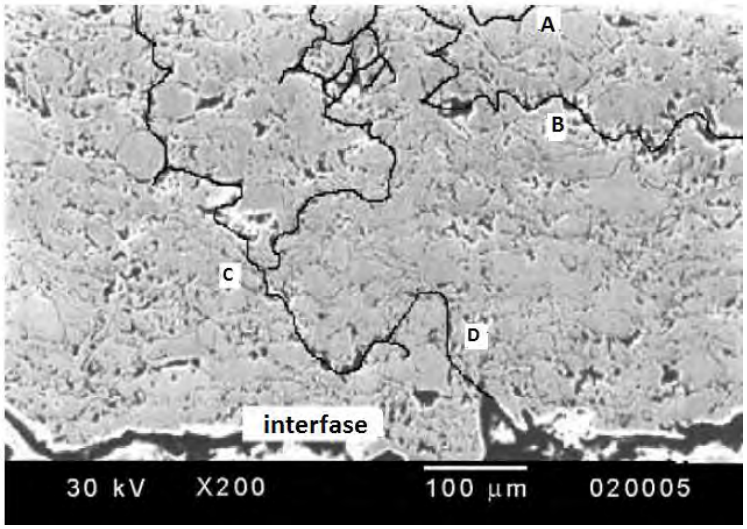
Wang et al.[18] estudiaron por medio de la técnica EIS la resistencia a la corrosión del recubrimiento Al_2O_3-13%TiO_2 sobre la capa base de NiCrAl, aplicados por proyección por plasma, sobre un sustrato de acero al carbono. En la Figura 1-19:(a) se presenta el diagrama de Nyquist obtenido y en Figura 1-19:(b) se presenta el circuito equivalente que se ajusta a los diagramas EIS, debido a que los recubrimientos aplicados son muy pasivos, estos recubrimientos se tratan como uno. En el circuito R_{pore} y Q_c representan las propiedades de los dos recubrimientos, donde R_{pore} representa la corriente de flujo a través de los poros. Debido a que la solución Na_2SO_4 puede reaccionar con el sustrato y el recubrimiento NiCrAl es más noble que el sustrato, una vez el electrolito alcanza el sustrato, se forma un par galvánico entre los dos sistemas y ocurre corrosión preferencial en el sustrato. R_t y Q_{dt} refleja el proceso de corrosión electroquímica en el sustrato durante la inmersión. La resistencia a la corrosión del recubrimiento puede ser evaluada por R_t. El proceso difusivo se representa por W.

Figura 1-19: (a)Diagrama de Nyquist del recubrimiento Al_2O_3-13%TiO_2 en una solución Na_2SO_4 al 6% para diferentes tiempos de inmersión (b)Circuito equivalente [18].



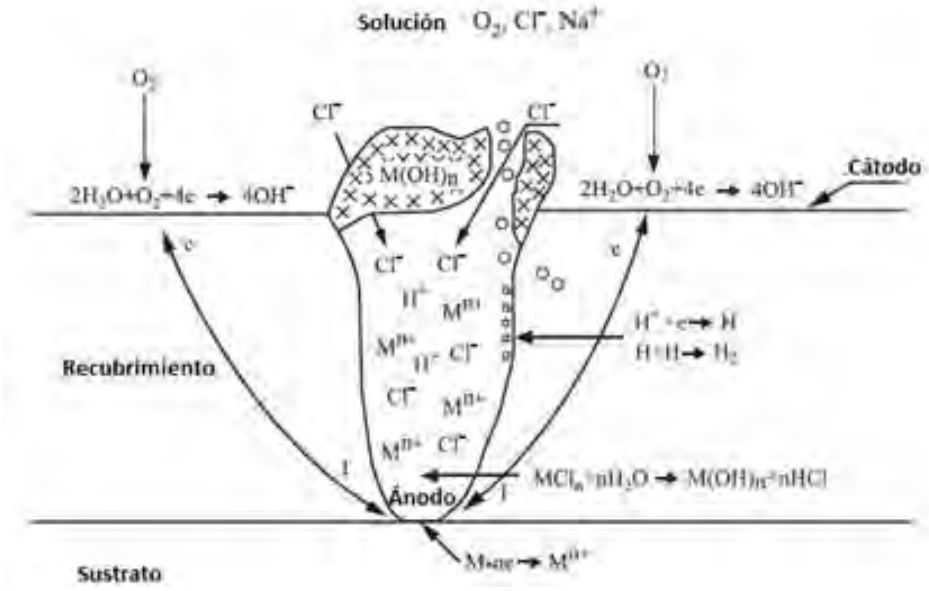
Zhao et al. [19] estudiaron el comportamiento a la corrosión en una solución de NaCl al 3.5% durante 60h en el recubrimiento NiCrBSi depositado por la técnica de HVOF sobre un sustrato de acero de bajo carbono. La Figura 1-20: muestra el mecanismo de falla del recubrimiento, los caminos A y B muestran como se puede desprender de forma laminar el recubrimiento y, D y C muestra posibles caminos de acceso del electrolito penetrando el recubrimiento hasta la llegar interfase sustrato/recubrimiento, donde finalmente ocurre el desprendimiento del recubrimiento.

Figura 1-20: Micrografía SEM del proceso de falla del recubrimiento NiCrBSi después de ser sometido a corrosión [19].



Zhao et al. [19] también propusieron el mecanismo de corrosión mostrado en la Figura 1-21:. Se puede observar un gran número de iones de Cl presentes en la zona interna del recubrimiento, algunos de éstos encuentran un camino hasta llegar hasta el sustrato y debido a que el sustrato es reactivo con el electrolito, se va a generar una reacción catódica, la cual ocurre en la superficie del sustrato. Por otro lado, los iones producidos por la reacción anódica se mueven a través de los poros del recubrimiento y se combinan con los productos OH^- producidos durante la reacción catódica. Ahora bien, muchos iones positivos estarán presentes en la zona anódica y los iones Cl^- pueden ser trasferidos dentro de los poros para mantener la neutralidad eléctrica. De este modo, tanto los iones de H^+ como Cl_- pueden acelerar el proceso de corrosión en el sustrato, mientras los productos de corrosión se van acumulando a cada vez más. Finalmente, las fuerzas de tensión se van acumulando hasta producir la delaminación del recubrimiento, produciéndose un proceso de corrosión preferencial del sustrato.

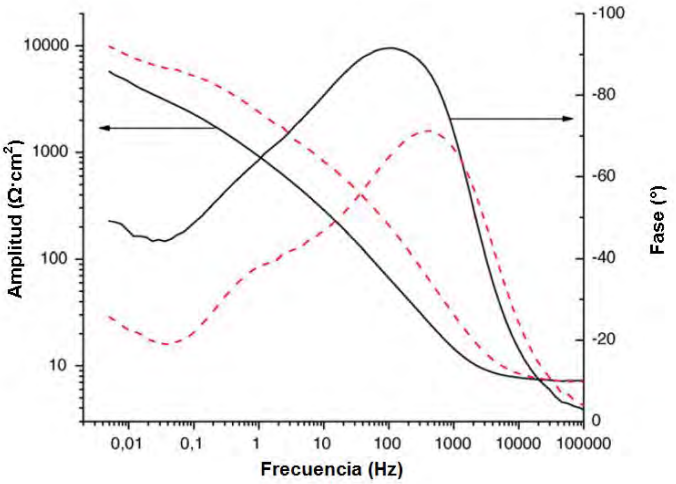
Figura 1-21: Mecanismo electroquímico de corrosión preferencial para recubrimientos metálicos porosos [19].



1.2.3 Evaluación de la resistencia a la corrosión para recubrimientos de cobre y bronce

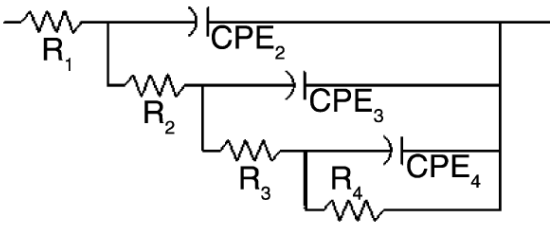
Van Ingelgem et al. [20] estudiaron el comportamiento del cobre puro sometido a la prueba EIS después de 48h de inmersión sumergido en una solución de NaCl 0.5M, como se muestra en la Figura 1-22:. El material fue sometido a dos procedimientos de preparación de superficie. En el procedimiento 1 se preparó la superficie con una lija hasta un tamaño de malla 1200 y en el procedimiento 2 hasta pulidora con diamante. En el diagrama de fase preparada con el procedimiento 2., se pueden ver claramente dos constantes de tiempo, contrario a la superficie preparada con lija; seguramente porque las partículas de arena deforman los granos presentes, obteniéndose resultados que esconden fenómenos presentados en el proceso corrosivo.

Figura 1-22: Diagrama de Bode para el cobre con dos procedimientos de pulido en una solución 0.5M de NaCl. Procedimiento 1: Línea continua negra. Procedimiento 2: Línea punteado roja [20].



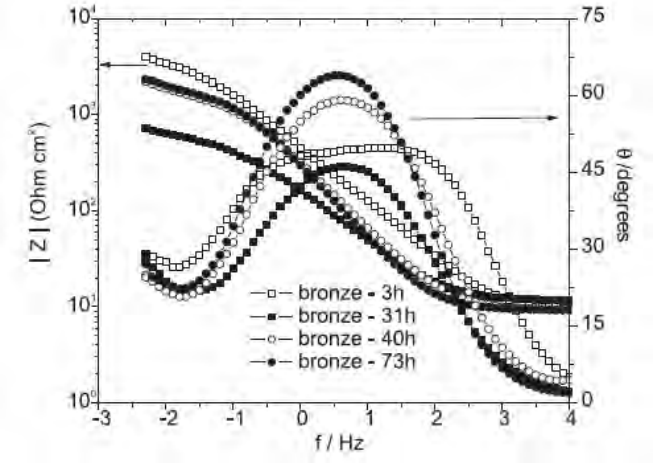
En la Figura 1-23: se muestra el circuito equivalente para la superficie de cobre inmersa en una solución de NaCl 0.5M. En la cual se observan tres elementos que describen las tres constantes de tiempo observadas en los espectros de impedancia. La primera combinación de circuito (R_2-CPE_2) es atribuido a la capacitancia de la doble capa. La segunda combinación (R_3-CPE_3) se debe a los procesos de trasferencia de masa a través de la superficie oxidada y por último el circuito (R_4-CPE_4), a pesar de que no es observada por muchos autores, se describe como una reacción reversible o debido a procesos difusivos [20] .

Figura 1-23: Circuito equivalente propuesto para explicar el comportamiento de la superficie del cobre en una solución NaCl 0.5M [20].



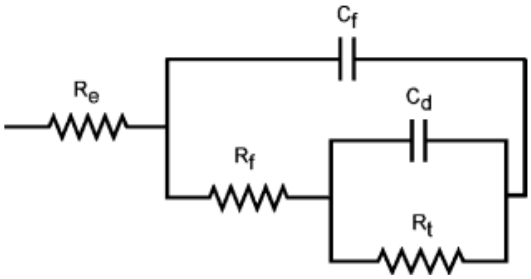
Bendezú et al. [21] reportaron el comportamiento del bronce sometido a la prueba EIS inmerso en una solución de NaCl 0.5 molL^{-1}, durante 3, 31, 40 y 73h. En la Figura 1-24: se observa el diagrama de Bode obtenido, donde durante las primeras horas de ensayo el valor de la impedancia aumenta, luego a de 31h disminuye. Para pequeños tiempos de inmersión, 3 horas, la capa Cu_2O no tiene un efecto protector en la superficie, y la respuesta de la impedancia depende de la difusión de $CuCl_2$-. Finalmente a mayores periodos de tiempo de inmersión, se observa a bajas frecuencias un fenómeno de difusión de las especies a través de los poros de la capa de oxido.

Figura 1-24: (a) Diagrama de Bode para el bronce inmerso en una solución de NaCl 0.5 molL-1 [21].



Dermaj et al. [22] estudiaron el comportamiento electroquímico del bronce Cu-8Sn en una solución de NaCl al 3%. En la Figura 1-25: se muestra el circuito eléctrico equivalente para simular los datos de la corrosión del bronce, donde asumen que los datos de impedancia pueden ser descritos como dos circuitos RC. La contribución a altas frecuencias se describe por el elemento C_f, el cual representa el carácter dieléctrico de los productos de corrosión; debido a la formación de una película delgada y R_f que es la conducción del electrolito a través de los poros. Mientras el circuito (R_t-C_d) se relaciona con el comportamiento del sistema a bajas frecuencias, R_t como la resistencia de trasferencia de carga y C_d a la capacitancia de la doble capa.

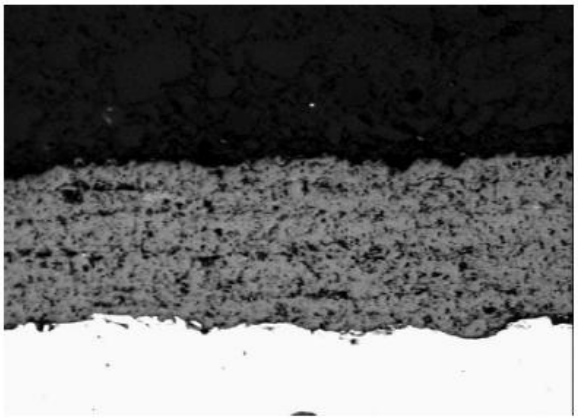
Figura 1-25: Circuito eléctrico equivalente para simular el bronce [22].



1.2.4 Estudios del recubrimiento de óxido de cromo

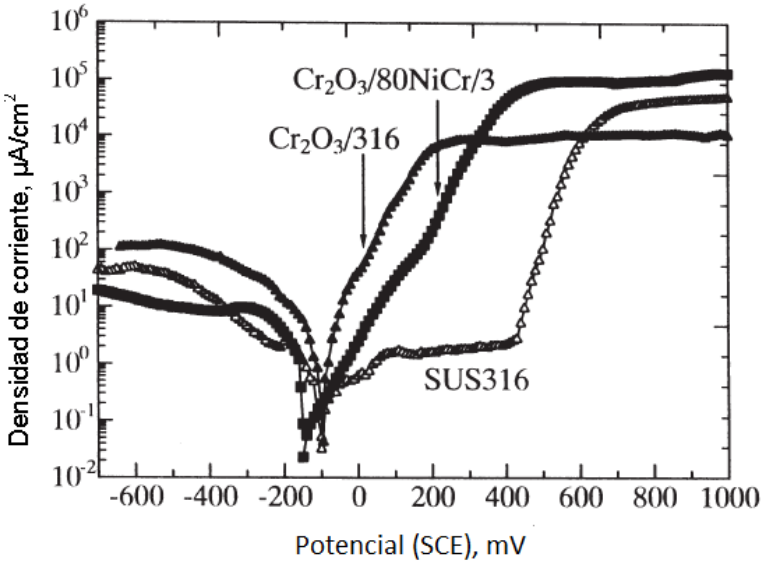
Reisel et al. [23] estudiaron la correlación entre la rugosidad del recubrimiento de óxido de cromo y la distribución del tamaño de la partícula de polvo. En la Figura 1-26: se muestra una micrografía óptica típica de este recubrimiento con un espesor de 124 ±12 µm. El recubrimiento fue depositado en 5 pasadas de la pistola a través de la superficie, las cuales se pueden observar como líneas transversales individuales. El estudio concluyó que la rugosidad presente en este tipo de recubrimientos es de naturaleza fractal, es decir, son auto-similares en el sentido de que si la superficie se magnífica sus características geométricas son invariantes en escala. Ahora bien, la dimensión fractal viene dado por el tamaño de grano de la partícula depositada.

Figura 1-26: Micrografía del recubrimiento Cr_2O_3 aplicado por la técnica de proyección por plasma (APS) [23].



Li et al. [24] estudiaron es comportamiento a la corrosión del recubrimiento Cr_2O_3 con y sin capa base de liga NiCr depositados por proyección térmica por plasma, sobre un acero inoxidable 316L En la Figura 1-27: se observan las curvas de polarización del sustrato 316L y los recubrimientos Cr_2O_3/316 y Cr_2O_3/80NiCr. Se observa que los valores de E_{corr} para el recubrimiento Cr_2O_3/80NiCr/316 son más bajos que Cr_2O_3/316, y que la I_{corr} es mayor para Cr_2O_3/316. Indicando que la resistencia a la corrosión del recubrimiento Cr_2O_3/80NiCr/316 disminuyó con respecto al recubrimiento Cr_2O_3/316, debido a que el recubrimiento 80NiCr consiste en una matriz Ni-Cr y una segunda fase de óxidos; creado así un par galvánico en la interfase 80NiCr/316.

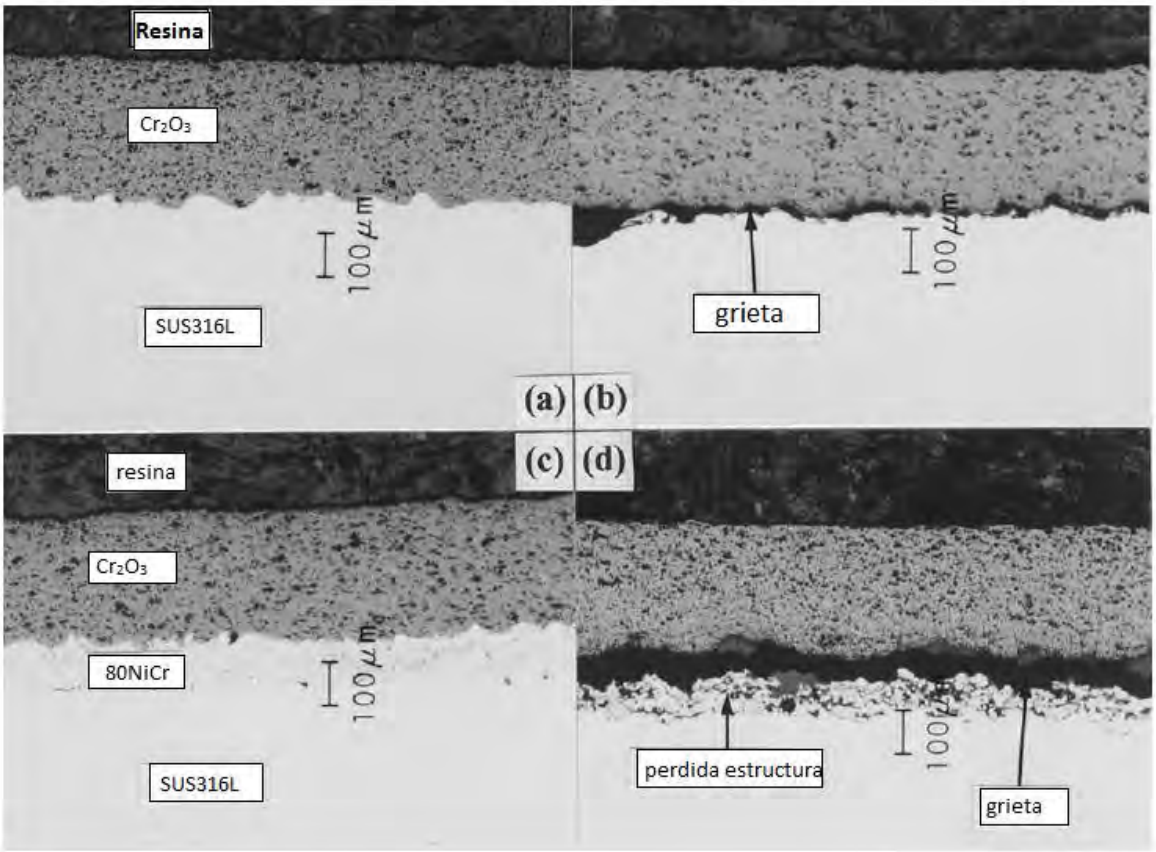
Figura 1-27: Curvas de polarización del sustrato 316L, y los recubrimientos Cr_2O_3/316 y Cr_2O_3/80NiCr [24].



En la Figura 1-28:(a-c) se muestran las micrografías SEM del recubrimiento Cr_2O_3 con y sin capa base, donde se pueden observar los poros del recubrimiento. La porosidad aproximada es de 10 -14%, lo cual permite que el electrolito pase a través de los poros y corroa por debajo del recubrimiento o el sustrato. En la Figura 1-28:(b) se puede observar la corrosión por grietas en la interfase Cr_2O_3/316. Mientras que en la Figura 1-28:(d) la corrosión por grietas ocurrió entre la interfase Cr_2O_3/80NiCr, donde lo que fue corroído fue la capa base y no el sustrato. Al parecer el sistema Cr_2O_3/80NiCr/316L fue más seriamente corroído, tal vez esto se deba a que la resistencia a la corrosión del recubrimiento 80NiCr es menor que la del sustrato, debido a que el mecanismo de

corrosión posiblemente es por corrosión galvánica causada por la diferencia de potencial entre la matriz Ni-Cr y la segunda fase compuesta por óxidos.

Figura 1-28: Micrografías de las secciones transversales de Cr_2O_3/316 y Cr_2O_3/80NiCr/316 (a) Cr_2O_3/316 antes de corrosión (b) Cr_2O_3/316 después de corrosión (c) Cr_2O_3/80NiCr/316 antes de corrosión (d) Cr_2O_3/80NiCr/316 después de ser sometido al ensayo de corrosión [24].



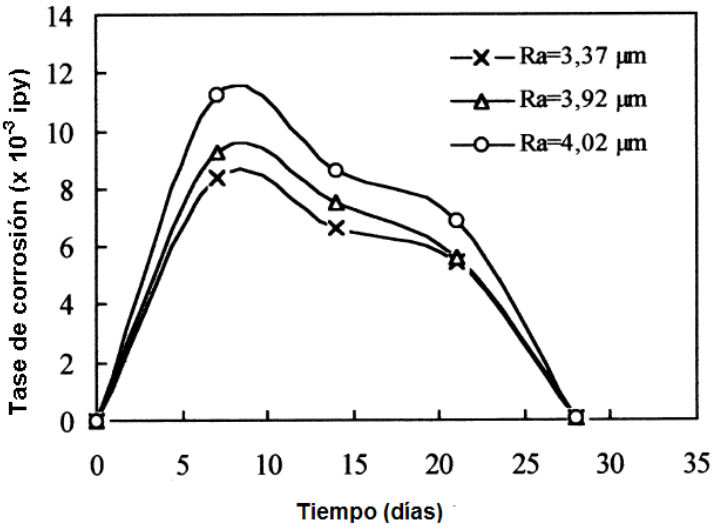
1.2.5 Estudio de la influencia de la preparación de la superficie en la resistencia a la corrosión

Celik et al. [25] estudiaron el comportamiento del recubrimiento Al_2O_3 depositado por plasma, sobre acero inoxidable AISI304L preparado con granalla. Los resultados indicaron que la adherencia del recubrimiento con el sustrato, la rugosidad de la superficie y la tasa de corrosión depende de los parámetros durante el granallado. Encontraron que la rugosidad de la superficie del sustrato inicialmente se incrementa con el incremento del tiempo de granallado. Por otro lado, determinaron que la superficie del sustrato es el parámetro más importante de la fuerza de adhesión de los

recubrimientos por proyección térmica. Adicionalmente encontraron que la resistencia a la corrosión de la alúmina decrece con el aumento de la porosidad y del espesor del recubrimiento.

En la Figura 1-29: se muestra la comparación de la tasa de corrosión vs. tiempo de inmersión del recubrimiento Al_2O_3 en una solución 1N de H_2SO_4 en función de la rugosidad de la superficie a 25°C. Se puede observar que la tasa de corrosión decrece con el incremento del tiempo de inmersión, de igual modo se observa que la resistencia a la corrosión decrece considerablemente con el incremento de la rugosidad de la superficie, lo que seguramente se debe a que la rugosidad depende del tipo de partícula proyectada y en cuanto ésta sea mayor se crearan más poros que disminuyen la resistencia a la corrosión.

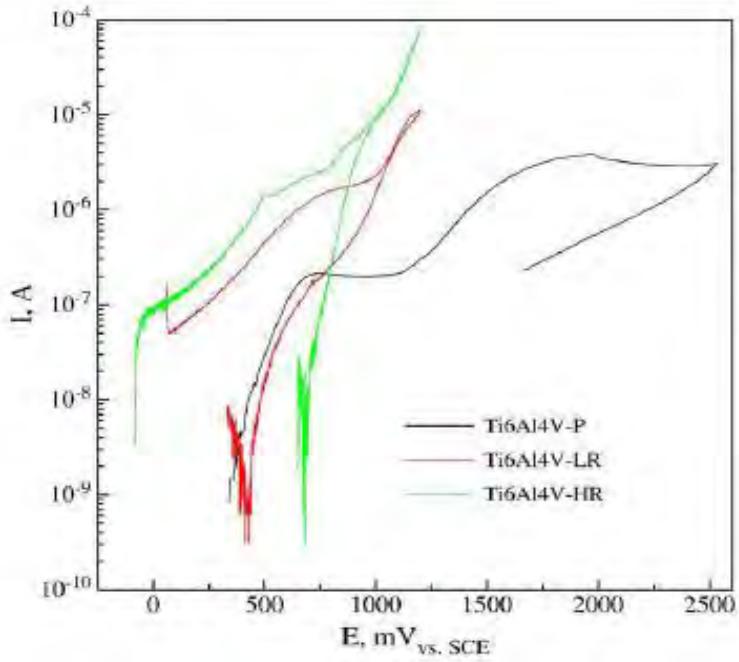
Figura 1-29: Tasa de corrosión vs. Tiempo de inmersión del recubrimiento Al_2O_3 en una solución 1N de H_2SO_4 en función de la rugosidad de la superficie [25].



Barranco et al. [26] evaluaron la resistencia a la corrosión y la susceptibilidad a corrosión por picado de superficies suavizadas de aleaciones Ti6Al4V. Las curvas anódicas de polarización de la aleación Ti6Al4V mostradas en la Figura 1-30:, revelan que con diferentes valores de rugosidad para la superficie pulida (P) de 0.020±0.005 µm, granallada con arena (LR) de 0.8±0.02 µm y para la superficie granallada con alúmina (HR) de 144.95±0.05 µm. El rango de polarización en la región pasivada es pequeño y la corriente de pasivación aumenta a medida que disminuye la rugosidad. Los experimentos probaron que el incremento de la rugosidad puede generar puntos débiles en la capa pasivada, que a

su vez hace susceptible la superficie a corrosión por picado. Por otro lado el fenómeno de corrosión por picado también es afectado en superficies granalladas por la acumulación de esfuerzos en varios puntos de la superficie deformada, promoviendo así el rompimiento de la capa pasivada.

Figura 1-30: Curva de polarización anódica de las aleaciones Ti6Al4V con preparaciones de superficie de pulido (P), granallado con arena con tamaño de partícula 180-300 µm(LR) y con alúmina con tamaño de partícula de 500 µm(HR) [26].



Capítulo 2

2 Marco teórico

2.1 Proyección térmica

2.1.1 Evolución histórica

Los primeros registros de Proyección Térmica se originan en las patentes de M.U. Schoop (Zurich, Suiza), fechadas entre 1882 y 1889. Estas patentes describen un proceso que alimentaba alambres de plomo y estaño a una antorcha de soldadura oxiacetilénica modificada. Antorchas posteriores fueron modificadas para aceptar materiales en polvo. Los polvos eran capturados en el chorro de flujo caliente expansivo, donde las partículas eran calentadas mientras se aceleraban hacia la superficie a impactar, al expandirse si éstas estaban fundidas se solidificaban. Los resultados eran recubrimientos progresivamente formados a partir del impacto de gotas [27].

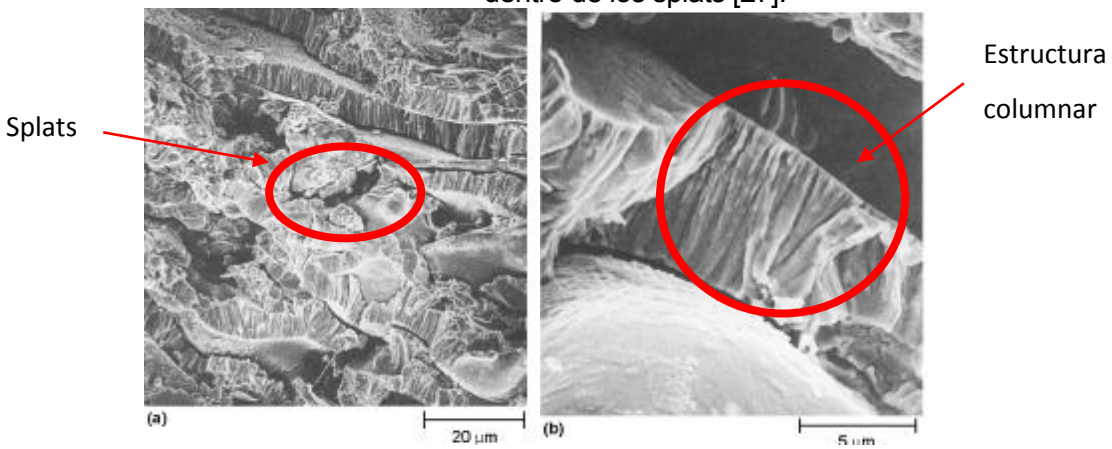
La proyección por arco eléctrico también fue patentada por Schoop alrededor de 1908, lo que posibilitó más metales de ser proyectados. La metalización por arco de alambre con acero, acero inoxidable, y zinc, avanzó a través de mejoras en los equipos y en el control de los procesos. También por la aplicación de zinc como un recubrimiento protector, principalmente para prevenir corrosión en estructuras. Así nació la industria de la ~~"m~~etalización" [28].

Una expansión significativa de la tecnología no ocurrió sino hasta después de la Segunda Guerra Mundial, cuando la proyección térmica de polvo y plasma fueron desarrolladas e introducidas en el mercado. Muchas mejoras en estos procesos se han hecho desde entonces, pero los principios básicos operativos permanecen invariables. Los polvos son ahora suministrados más directamente dentro de la llama de artefactos de combustión, los cuales han sido modificados para generar chorros de mayor velocidad. A su vez, los materiales de la materia prima han mejorado significativamente, al punto donde son actualmente diseñados a la medida del proceso [27].

2.1.2 Descripción del proceso de proyección térmica

Proyección Térmica es un término genérico que se refiere a un grupo de procesos de recubrimiento utilizados para aplicar recubrimientos tanto metálicos como no metálicos. Estos procesos son agrupados en tres grandes categorías: proyección por llama, proyección por arco eléctrico, y proyección por arco de plasma. Estas fuentes de energía son utilizadas para calentar el material de recubrimiento (en forma de polvo, alambre o varilla) hacia un estado fundido o semifundido. Las partículas calentadas resultantes son aceleradas y propulsadas hacia una superficie preparada, ya sea por gases del proceso o por flujos de atomización. En el impacto se forma un enlace con la superficie, con las partículas subsiguientes acumulándose en el espesor y formando una estructura laminar, ver Figura 2-1:. Las delgadas capas o ―splats" sufren altas tasas de de enfriamiento, típicamente por sobre los 106 K/s para metales [29] Otro rasgo de los recubrimientos proyectados por proyección térmica es que generalmente presentan estructuras de grano muy finos con orientación columnar como se observa en la Figura 2-1:(b).

Figura 2-1: Micrografía SEM de la sección transversal de un recubrimiento de (a) estructura laminar (b) presencia de estructura de grano columnar dentro de los splats [27].

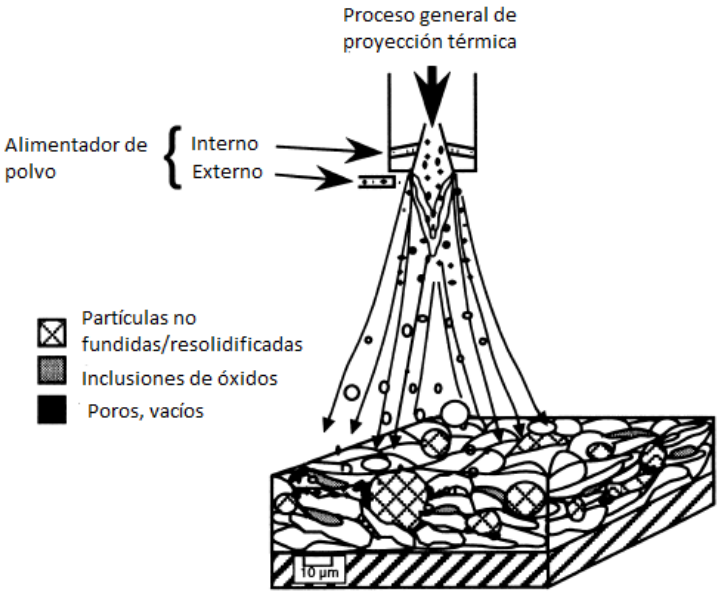


Una gran ventaja de los procesos de proyección térmica es la amplia variedad de materiales que pueden ser utilizados para producir recubrimientos. Virtualmente cualquier material que se funde sin descomponerse puede ser utilizado. Una segunda gran ventaja es la capacidad de la mayoría de los procesos de proyección térmica de aplicar recubrimientos a sustratos sin necesidad de suministrar significativas cantidades de calor. De esta manera, materiales con altos puntos de fusión, como el Tungsteno, pueden ser aplicados a piezas sin cambiar las propiedades de la pieza y sin excesiva distorsión térmica de la pieza. Una

tercera ventaja es la capacidad, en la mayoría de los casos, de remover y re-aplicar recubrimientos desgastados o dañados sin modificar las propiedades ni las dimensiones de la pieza. Una desventaja es que sólo se puede recubrir lo que la antorcha o pistola puede alcanzar con la llama de la antorcha. Por supuesto, también hay limitaciones de tamaño. Es imposible recubrir cavidades pequeñas, profundas, dentro de la cual la antorcha o pistola no quepan [30].

La energía térmica puede ser generada por métodos químicos (combustión) o eléctricos (plasma o arco), fundiendo así las partículas o gotas a velocidades en el rango de 50 a 1000 m/s. Las altas temperaturas y velocidades alcanzadas resultan en deformaciones significativas de las gotas en el impacto con una superficie, produciendo delgadas capas o láminas, a menudo llamadas ―splats" que conforman y adhieren a la superficie del sustrato. Gotas solidificadas se acumulan rápidamente, partícula por partícula, a medida que una corriente continua de gotas impacta para formar continuas capas rápidamente solidificadas. Los splats individuales son generalmente delgados (~1 a 20 μm), y cada gota se enfría a tasas elevadas (>106 K/s para metales) para formar recubrimientos o depósitos policristalinos uniformes, de muy fina granulometría. La Figura 2-2: muestra el esquema de un proceso de consolidación de un polvo genérico en proyección térmica, ilustrando las características claves y una típica microestructura del depósito [28].

Figura 2-2: Esquema del proceso de proyección térmica [31].



Los depósitos proyectados usualmente contienen algún grado de porosidad, típicamente entre 0 y ~10%, algunas partículas no fundidas o parcialmente fundidas, ―splats" totalmente fundidos y deformados, fases meta-estables, y oxidación por aire incrustado. Las llamas de los procesos de proyección térmica son caracterizadas por grandes gradientes tanto de temperatura como de velocidad. La materia prima está por lo general en forma de polvo con una distribución de tamaños de partícula. Cuando estos materiales en polvo son alimentados a la antorcha, porciones de la distribución de polvo toman caminos preferenciales de acuerdo a su inercia. Como resultado algunas partículas pueden estar completamente no fundidas y pueden crear porosidades o quedar atrapadas como ―no-fundidas" en el recubrimiento.

El uso de alambres y varillas como materia prima produce distribuciones de tamaño de partículas por calentamiento no uniforme y fuerzas de rozamiento impredecibles, que cortan el material fundido del alambre o de la varilla madre. El nivel de estos defectos del recubrimiento varía dependiendo del proceso particular de proyección térmica utilizado, las condiciones operativas seleccionadas, y el material proyectado [29].

2.1.3 Procesos y Técnicas de Proyección Térmica

Los métodos de los procesos de proyección térmica son típicamente agrupados en tres grandes categorías: proyección por llama, proyección por arco eléctrico, y proyección por arco de plasma, con un número de subconjuntos dentro de cada categoría. La proyección en frío es una reciente adición a la familia de procesos de proyección térmica. Este proceso típicamente utiliza un modesto precalentamiento, pero es mayormente un proceso de energía cinética. La selección de un método apropiado de proyección térmica está por lo general determinada por:

- El material de recubrimiento deseado.
- Los requerimientos de rendimiento del recubrimiento
- Economía
- Tamaño de la pieza y su movilidad

Los procesos de proyección térmica pueden ser agrupados en tres grupos básicos, de acuerdo con su método de generación de calor [32]:

Grupo I: De Combustión:

- Llama
- HVOF (High Velocity Oxy-Fuel)
- Detonación

Grupo II: Eléctrico:

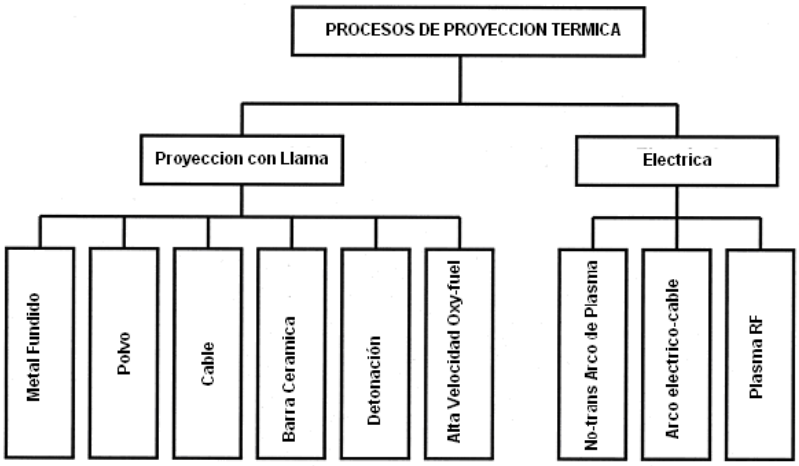
- Arco eléctrico
- Arco eléctrico con propulsión (Jet)

Grupo III: Plasma:

- Plasma de arco no- transferido (PSP o Plasma Spray)
- Plasma de arco transferido (PTA, Plasma Transfered Arc)

El primer grupo utiliza gases combustibles como fuente de calor. El segundo y el tercer grupo lo constituyen los procesos que utilizan energía eléctrica como fuente de calor, los consumibles utilizados son en forma de polvo, varilla o alambre [32]. En la Figura 2-3: se presenta un diagrama esquemático de los procesos de proyección térmica de acuerdo a la energía empleada.

Figura 2-3: Diagrama esquemático de los procesos de proyección térmica de acuerdo a la energía empleada [27].



En la Tabla 2-1: se presentan los valores de los parámetros y características típicas de las diferentes técnicas de proyección térmica. Se observan claras diferencias entre los procesos, donde la técnica de polvos a la llama presenta la menor velocidad de la partícula

y velocidad de deposición, pero tiene la gran ventaja de aplicar recubrimientos más gruesos y adicionalmente es el proceso de menor costo. Es posible aplicar diferentes tipos de material y es un equipo portátil, lo que permite emplearlo en más variedad de locaciones.

Tabla 2-1: Características y propiedades de los procesos de proyección térmica [28].

	Velocidad de la partícula (m/s)	Adherencia MPa	Contenido del óxido (en metales) %	Porosidad %	Velocidad de la deposición (kg/hr)	Espesor típico del depósito milímetros
Llama	40	<8	10-15	10-15	1-10	0.2-10
Arco	100	10-30	10-20	5-10	6-60	0.2-10
Plasma	200-300	20-70	1-3	5-10	1-5	0.2-2
HVOF	600-1000	>70	1-2	1-2	1-5	0.2-2

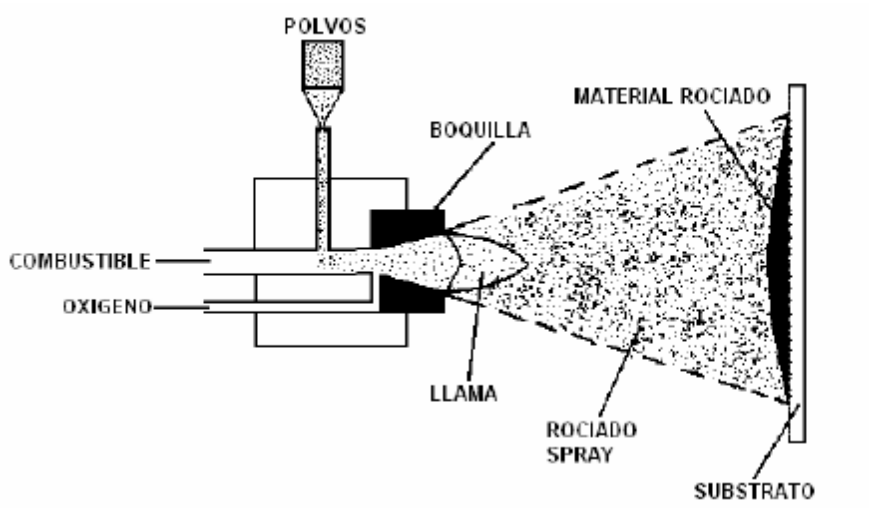
2.1.3.1 Calentamiento por combustión

Este grupo puede ser subdividido en: combustión por llama y detonación. La combustión por llama puede ser subdividida en combustión por llama convencional y oxi-combustible de alta velocidad (HVOF). Se explicará la combustión por llama que fue la empleada en la investigación.

2.1.3.1.1 Combustión por llama

Este método usa la energía química de combustión de un gas combustible con oxígeno como fuente de calentamiento para fundir el material del recubrimiento, estos materiales pueden ser metálicos y no metálicos, y con puntos de fusión menores a 2000 °C. En la Figura 2-4: se puede observar un esquema que ilustra el uso de polvos como material de alimentación. La entrada del gas es axial, el polvo puede ser introducido axialmente o radialmente en la antorcha, los alambres o varillas pueden ser usados en vez de polvos. Las partículas de material son fundidas en la llama y aceleradas en dirección al sustrato. La relación de la mezcla oxígeno-combustible puede variar resultando en una atmósfera carburante u oxidante. La temperatura de la llama variaría de 2700 a 3100°C y la velocidad entre 80 a 100 m/s. Este proceso produce recubrimientos porosos y con limitaciones de adherencia, a cambio de ello, es el equipo más barato [31].

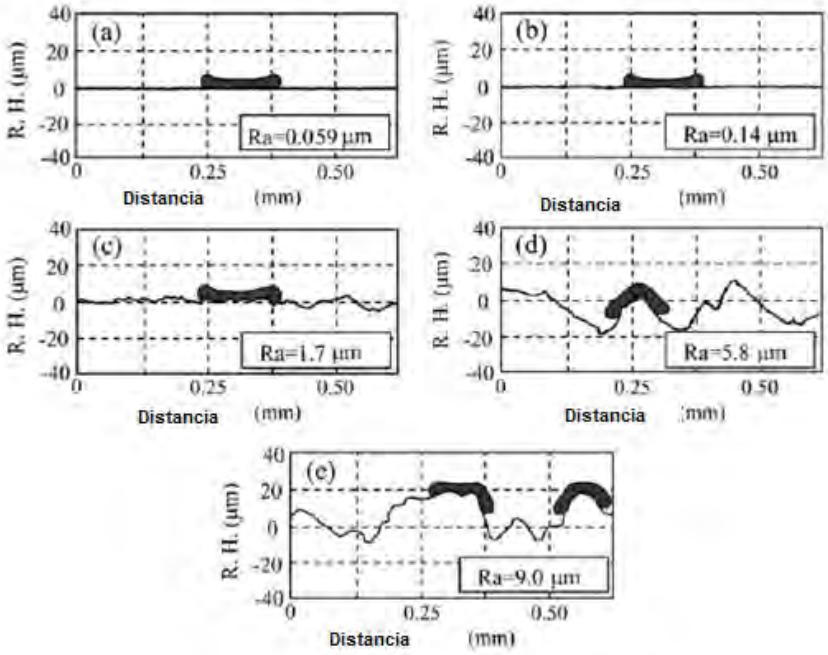
Figura 2-4: Esquema de aspersión térmica por llama de polvos [5].



La aleación en polvo se inyecta a temperatura ambiente, en donde la aleación micro-pulverizada y la llama acetilénica tienen la misma trayectoria, lo que da origen a una transferencia de calor de llama a partícula, por lo tanto, la partícula es calentada y eleva sucesivamente su temperatura hasta plastificarla, en algunos casos, la partícula permanece el tiempo suficiente en la llama, como para ser fundida. Además de elevar el nivel de energía térmica de la partícula, dicha partícula es fuertemente acelerada por la expansión de los gases de combustión, por lo que también experimenta un fuerte incremento en términos de energía cinética. Este haz de partículas plastificadas y/o fundidas que tienen altas velocidades, impactan sobre la superficie de la pieza deformando las partículas y apropiándose de la rugosidad con que previamente se ha preparado la pieza, por lo tanto se entraban mecánicamente. En muchos casos poseen suficiente energía y cinética, para producir una difusión metalúrgica con el metal base, produciéndose a lo largo de la interfase metal-base-recubrimiento, una red continua de micro soldaduras [28].

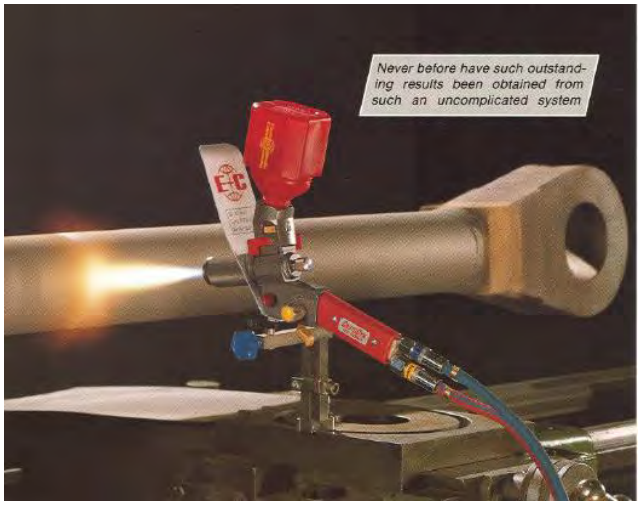
En la Figura 2-5: se muestra el diseño esquemático de la generación del enlazamiento que ocurre entre las partículas impactadas sobre el sustrato a diferentes rugosidades [33]. La rugosidad juega un papel importante en la adherencia del recubrimiento ya que cuando el sustrato tiene mayor rugosidad existen mayores puntos de anclaje, permitiendo así que ocurra enlazamiento mecánico entre los splats y la superficie.

Figura 2-5: Diagrama esquemático del enlazamiento del splat con el sustrato con diferentes rugosidades [33].



La adhesión de los recubrimientos por proyección térmica, es atribuible al enlazamiento mecánico de las partículas y a la difusión localizada. La eficiencia de la transferencia del calor de la llama a la partícula depende del tamaño y la forma de ésta. Un tiempo demasiado largo implicará excesiva transferencia de calor, oxidando las partículas, las cuales serán depositadas en forma de óxidos. Ahora bien, tanto el tamaño como la forma de la partícula son variables que pueden ser controladas mediante el proceso de fabricación adecuado, siendo éstos los parámetros más importantes que determinan la calidad de una aleación micro pulverizada. Pero la partícula debe tener un diámetro nominal preestablecido para que el tipo de sistema que se va a usar. Para un sistema de alto poder calorífico una partícula de diámetro nominal inferior al requerido, implica una excesiva transferencia de calor por unidad real superficial, produciéndose oxidación por alta temperatura. A la inversa, partículas de diámetro nominal mayor al requerido no absorberán suficiente calor y no lograran plastificarse, menos fundirse, impidiendo el enlazamiento mecánico. La Figura 2-6: muestra una antorcha de aspersión por llama de polvo usada en esta investigación [31].

Figura 2-6: Pistola de aspersión por llama de polvo [19].



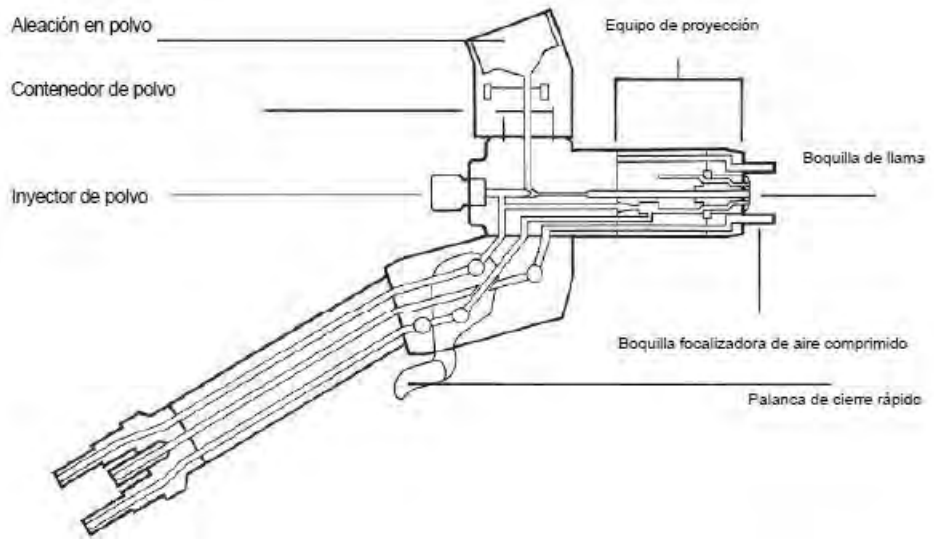
Las antorchas de aspersión por llama, en su mayoría, pueden ser adaptadas para usar diversas combinaciones de gases, permitiendo así la optimización de los costos y la calidad del recubrimiento. Los gases comúnmente usados son acetileno, propano, gas metil-acetileno-propadieno (MAPP) e hidrogeno, combinados conjuntamente con oxígeno. El acetileno es el gas más utilizado en función de obtener temperaturas de llama más altas, además de tener bajo costo. Los materiales de deposición pueden estar bajo la forma de alambres, varillas, tubos plásticos continuos rellenos con polvos especiales o polvos, para adaptar a la antorcha a las diferentes aleaciones, gases o tamaños de alambre [28].

El equipo que se utilizó para esta investigación fue el Castodyn 8000 que tiene las ventajas de ser un concepto modular que permite la más amplia gama de aplicaciones, es práctico, ligero, robusto y dotado de su propio maletín de transporte. Tiene máxima seguridad de trabajo con el cierre rápido de la llama y es de muy fácil utilización ya que tiene una sola válvula de reglaje [34]. Las desventajas son que debido a las bajas velocidades alcanzadas por las partículas, los recubrimientos generalmente tienen una fuerza de adherencia más baja, mayor porosidad y más baja fuerza de cohesión total entre las partículas, que otros recubrimientos de otros procesos de proyección térmica [28].

El equipo CastoDyn DS 8000 es un equipo oxiacetilénico modular, diseñado para proyectar una amplia gama de aleaciones y otros materiales, para muy diferentes aplicaciones que van desde recubrimientos antiabrasión hasta de protección térmica. Posee cuatro módulos Standard de Proyección (SSM) el CDS 8000 que permite proyectar una amplia gama de familias de materiales en polvo [34]. Este equipo consta de una fuente de calor que es una

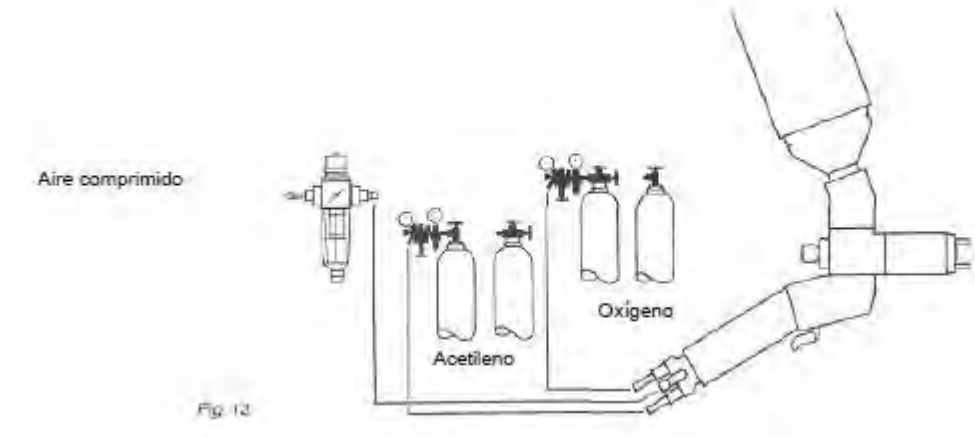
llama proveniente de la mezcla de gas combustible y oxígeno, adicionalmente emplea un alimentador de polvos, en donde se pueden incluir materiales no metálicos. El polvo es almacenado en una tolva en la parte superior de la pistola, el cual es proyectado dentro de la llama por una cantidad pequeña de oxígeno, que es separada del suministro de gas [28, 34]. En la Figura 2-7: se presenta el esquema de pistola Castodyn 800.

Figura 2-7: Esquema de la pistola Castodyn 8000 [35].



La pistola consta de cuatro alimentadores: gas combustible, oxígeno, aire comprimido y material en polvo suspendido en aire que se conectan como se muestra como en la Figura 2-8:. El proceso de proyección térmica por medio de polvos como materia prima, utiliza la mezcla de los polvos metálicos con una corriente de gas, que puede ser aire o un gas combustible. Esta corriente se alimenta en un inyector central, rodeado por un orificio anular. El orificio anular se alimenta con una mezcla combustible gas y oxígeno, que daría normalmente una llama ignición en el soplete y el paso del polvo a través de la llama da lugar a fundir la mayor parte de las partículas. El aire comprimido es alimentado a través de orificios anulares que rodea los puertos del gas, con el objetivo de proyectar las partículas fundidas hacia el sustrato. El inyector que lleva esta multiplicidad de conductos es rodeado por un casco externo que forma un espacio anular a través del cual aire fluye. La desventaja del sistema del polvo es que no es muy conveniente para los metales de alto punto de fusión, y las pérdidas son más altas que con el alambre, porque no se funden todas las partículas [28].

Figura 2-8: Diagrama de disposición de los gases para la pistola Castodyn 8000 [35].



Como ya se menciono, por esta técnica se pueden proyectar una amplia variedad de aleaciones (níquel, bronce y zinc), óxidos metálicos, carburos metálicos y blendas de carburo de tungsteno, cermets, aleación obtenida por la mezcla de carburos, nitruros o siliciuros con un metal más blando, como por ejemplo el cobalto y el boro; y epoxi-metálicos, cuyos tamaños están en el rango de 140-325 mesh (140 mesh = 0.106 mm; 325 mesh = 0.045). A mayor punto de fusión de los materiales las partículas son más finas [36]. En la Tabla 2-2: se dan las propiedades de los recubrimientos de polvo por combustión.

Tabla 2-2: Propiedades de los recubrimientos de polvos por combustión de gases [28].

PROPIEDADES TÍPICAS DE RECUBRIMIENTOS DE POLVOS POR COMBUSTIÓN DE GASES			
Categoría de recubrimiento de polvos por combustión	**Rango de Adherencia (psi)**	**Rango de Densidad (% Mat. Sólido)**	**Rango de Macro dureza**
Base Hierro, Níquel .			
Acero inoxidable	3000-5000	85%	B90 90 - 250
Acero carbono	3000-5000	85%	
Un solo paso	3000-7000	85%	B70 90 - 250
No Ferrosos			
Bronce	3000-5000	85%	B60 90 - 200
Aluminio	1000-1100	85%	
Recubrimientos Fundidos			
Níquel - Cromo	> 10.000	100%	C50 - 60
Óxidos Cerámicos	3000-4000	85%	C50 - 60
Carburos de Tungsteno	3000	85%	C30 - 40

Adicionalmente en la Tabla 2-3: se presentan otros valores de porosidad y adherencia que se pueden obtener por la técnica de polvos a la llama según la familia de recubrimientos. Donde se puede observar que la mayor adherencia, menor porosidad y mayores espesores se presentan en las aleaciones no ferrosas y por el contrario los valores más elevados de dureza en los cerámicos.

Tabla 2-3: Propiedades de los recubrimientos aplicados por la técnica de polvos a la llama [37-38].

PROPIEDAD	RECUBRIMIENTO	MINIMO	MAXIMO	PROMEDIO
ADHERENCIA (MPa)	Aleaciones ferrosas	14	21	17,5
	Aleaciones no ferrosas	7	34	20,5
	Cerámicos	14	34	24
	Carburos	34	48	41
POROSIDAD (%)	Aleaciones ferrosas	3	10	6,5
	Aleaciones no ferrosas	3	10	6,5
	Cerámicos	5	15	10
	Carburos	5	15	10
DUREZA (Rc)	Aleaciones ferrosas	35	35	35
	Aleaciones no ferrosas	20	20	20
	Cerámicos	40	65	52,5
	Carburos	45	55	50
ESPESOR (mm)	Aleaciones ferrosas	0,05	2	1,025
	Aleaciones no ferrosas	0,05	5	2,525
	Cerámicos	0,25	2	1,125
	Carburos	0,15	0,8	0,475

El equipo Castodyn tiene diferentes aplicaciones, según el recubrimiento a depositar en la Tabla 2-4: se presentan los diferentes recubrimientos disponibles a aplicar con esta técnica y su aplicación.

Tabla 2-4: Lista de recubrimientos que es posible aplicar con el equipo de proyección térmica de llama Castodyn 8000 [39].

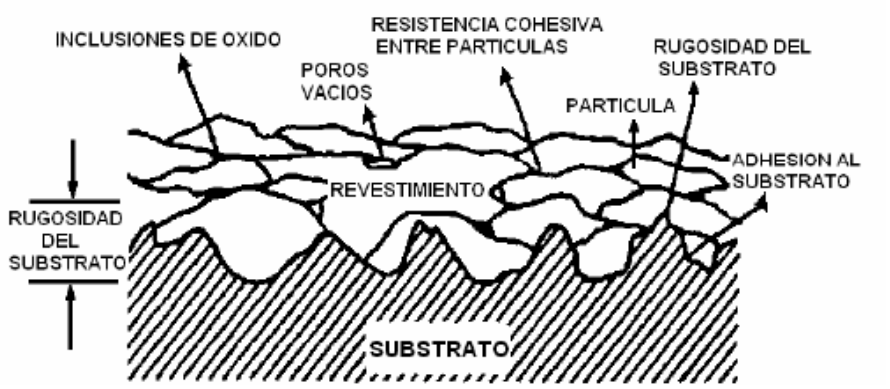
POLVOS A LA LLAMA	REFERENCIA	APLICACIÓN
Rototec	19400	Antidesgaste
	19850	Antidesgaste
	19985	Antidesgaste
	19999	Antidesgaste
Proxon	21021	Antidesgaste
	21023	Antidesgaste
	21031	Antidesgaste
	21071	Antidesgaste
	12112	Antidesgaste
	12495	Antidesgaste
	12496	Antidesgaste
	12497	Antidesgaste
	12999	Antidesgaste
Metaceam	28085	Antidesgaste
	28095	Antidesgaste
	23065	Resistencia al pitting y a la corrosión
	29123	Antidesgaste
	25050	Resistencia a la abrasión,erosión y cavitación
	25040	Resistencia a la abrasión
	25030	Corrosión ante alcalis y ácidos
	29011	Recuperación dimensional
	29012	Recuperación dimensional
	29061	Recuperación dimensional
	29021	Recuperación dimensional
	29096	Resistencia al desgaste por compresión
Metaceram Proxon	21021	Resistencia al desgaste friccional
	21032 S	Corrosión y abrasión en ambiente corrosivo
	21031	Resistencia a la corrosión a alta temperatura
	23045	Resistencia a la abrasión,impacto,calor y fricción.
CPW	5018	Barrera polimérica
Babtec	29240	Antifricción
CorResist	29230	Corrosión galvánica

2.1.4 Estructura y Propiedades de los recubrimientos

Algunas propiedades importantes de los recubrimientos de proyección térmica, se combinan para determinar las propiedades de los recubrimientos, éstas incluyen la estructura laminar o en capas splat, partículas no fundidas o resolidificadas entrampadas,

poros, inclusiones de óxido, granos, fases, rajaduras, e interfases de enlace. La Figura 2-9: ilustra esquemáticamente las características típicas de estos recubrimientos y una microestructura representativa del depósito/recubrimiento.

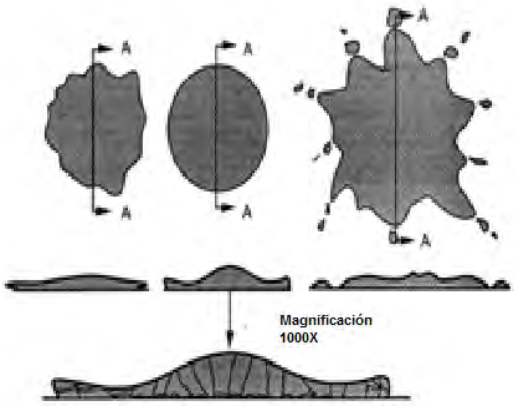
Figura 2-9: Sección transversal típica de un recubrimiento proyección, mostrando la estructura laminar de óxidos y inclusiones [27].



2.1.4.1 Splat

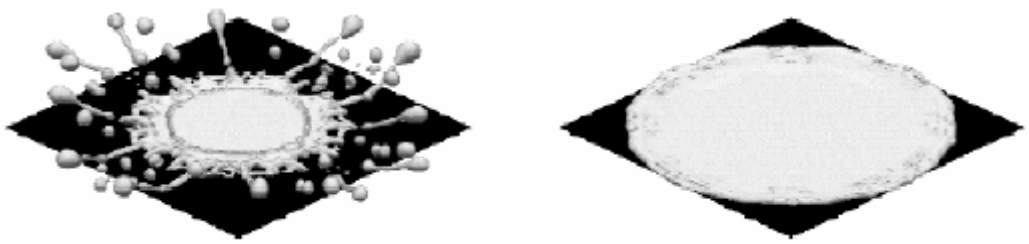
El ―Splat" es el término dado a una partícula/gota solitaria luego de su impacto sobre el sustrato, como se ilustra en la Figura 2-10:. Muchos ―splats" superpuestos se solidifican y se adhieren uno a otro para formar una capa continua de recubrimiento. Por ende, el splat es la base estructural en los recubrimientos de proyección térmica. Los splats son creados cuando las partículas fundidas y aceleradas, impactan sobre una superficie preparada. Las gotas fundidas que llegan son generalmente esféricas, y al impactar con la superficie del sustrato se expanden y llenan los intersticios subyacentes. Las gotas se convierten en estructuras con forma de disco achatadas [27]. La disposición de los splats en la superficie depende del tamaño de la partícula proyectada, de la velocidad y del estado de la partícula antes del impacto (fundida o no), de la rugosidad de la superficie y de la temperatura del material del sustrato. Adicionalmente las características del proceso como tipo de velocidad del flujo, temperatura y presión del gas de arrastre también juegan un papel importante en el esparcimiento de los splats. Debido al gran número de parámetros los cuales generalmente están interrelacionados, se dificulta el estudio y comprensión de los fenómenos [27].

Figura 2-10: Esquema de la estructura típica de los splats [27].



Como se menciono anteriormente la temperatura del sustrato tiene incidencia en el esparcimiento de la gota. En la Figura 2-11: se muestra como la partícula se expande sobre el sustrato, en la gota a baja temperatura ocurre una progresión en forma de estrella pero cuando la temperatura del sustrato es mayor, 400 °C la forma del splat formado es circular.

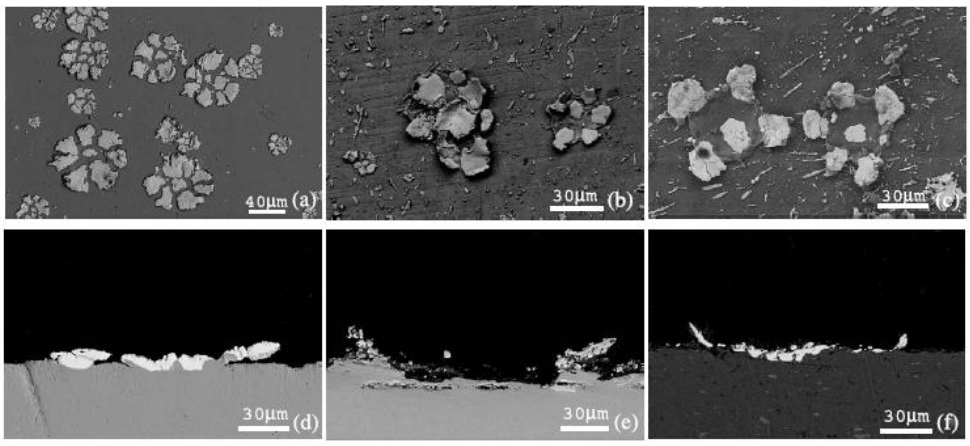
Figura 2-11: Influencia de la temperatura del sustrato en el esparcimiento de las partículas [28].



Los procesos de proyección térmica se caracterizan por una rápida solidificación. A medida que las partículas individuales impactan sobre el sustrato, su calor es liberado rápidamente. Las velocidades de solidificación se encuentran en el rango entre 105 y 108 °C/s. Las altas velocidades de enfriamiento producen materiales amorfos y metaestables. Ahora bien, las estructuras que se presentan en un recubrimiento son estructuras de splats y estructuras intrasplats. Dentro de los splats, la rápida solidificación de la proyección térmica crea tamaños de grano menores a 5 µm e impide que muchos materiales alcancen sus fases de equilibrio, resultando en propiedades anisotrópicas en el recubrimiento. En la mayoría de los recubrimientos por proyección térmica las propiedades en los planos paralelos a la superficie del sustrato, son iguales. Sin embargo, en el plano perpendicular a la superficie del sustrato, las propiedades varían significativamente de aquellas en los planos paralelos [27].

En la Figura 2-12: se muestra las formas típicas de los splats, en la Figura 2-12:(a-c) se puede apreciar que el mecanismo de formación es el mismo. Por otro lado en las micrografías de la Figura 2-12:(d-f) se observa la interacción del sustrato con la gota expandiéndose.

Figura 2-12: Micrografía SEM (a-c) superficial (d-f) vista sección transversal de la morfología de recubrimientos de Mo sobre sustratos de: (a,d) acero inoxidable (b,e) latón (c,f) aluminio [40].



2.1.4.2 Partículas de óxido

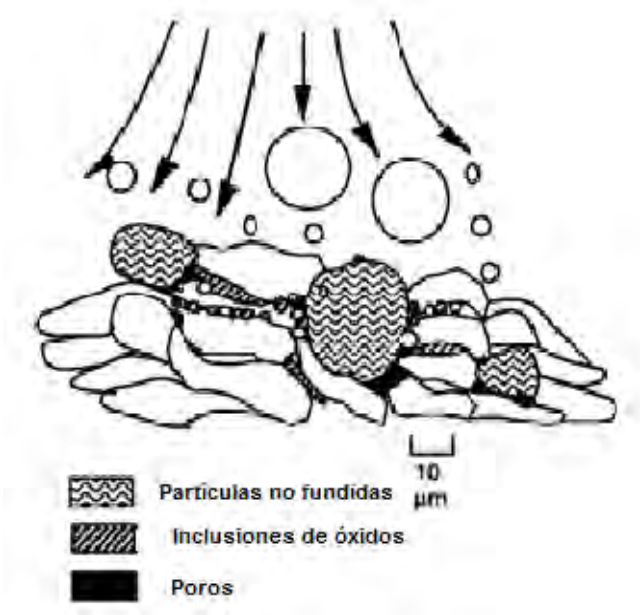
Las inclusiones de óxido en recubrimientos metálicos son generalmente observadas como fases oscuras y elongadas, que aparecen como filamentos en la sección transversal del recubrimiento, paralelo al sustrato. Los óxidos son generados por la interacción partícula/atmósfera y/o el calentamiento de la superficie del recubrimiento durante la deposición. La interacción de las partículas calientes con el medio circundante, generalmente aire, lleva a la formación de películas de óxido y/o nitruros sobre la superficie de las partículas. Mayores tiempos de residencia y altas temperaturas de partícula, aumentan el espesor de las capas de óxido o nitruros sobre las partículas, generando mayores concentraciones de filamentos de óxido en el recubrimiento. A medida que las partículas se expanden al impactar, las capas superficiales se fracturan con el flujo metálico y se incrustan en el depósito mientras las gotas se solidifican en splats [27].

2.1.4.3 Porosidad

La porosidad es otra característica importante de los recubrimientos que tiene una fuerte influencia sobre las propiedades del mismo. Como con las inclusiones de óxido, la

porosidad puede ser una característica deseada, aunque generalmente es indeseable. La porosidad genera una pobre cohesión del recubrimiento y aleaciones de mayores tasas de desgaste y corrosión. La porosidad se asocia generalmente con un gran número de partículas no fundidas o resolidificadas que se quedan entrampadas en el recubrimiento, como se muestra en la Figura 2-13:. Una pobre cohesión del splat o de la partícula lleva a una fractura prematura del recubrimiento, a la delaminación, o desprendimiento. Una porosidad abierta puede interconectar a la interfase del recubrimiento, permitiendo el ataque de elementos corrosivos u oxidantes sobre el material base. La porosidad puede entonces generar un -cortocircuito" en la resistencia a la corrosión inherente al recubrimiento. Para recubrimientos duros o resistentes al desgaste, la porosidad disminuye la dureza del recubrimiento y contribuye a pobres terminaciones en la superficie, por ende disminuye la resistencia al desgaste [32] .

Figura 2-13: Estructura típica de los defectos presentados en los recubrimientos de proyección térmica [27].



Concerniente a los parámetros de aspersión de la antorcha, puede ser dicho generalmente que cuando los parámetros son tales que la velocidad de la partícula aumenta, la porosidad disminuye. La misma clase de generalización se puede hacer para el tamaño de partícula del material de aspersión, cuanto más grande es el tamaño de partícula mayor será la porosidad media. Una característica común de los recubrimientos cerámicos proyectados térmicamente es la porosidad y en algunos casos las microgrietas. Estas imperfecciones

pueden ser beneficiosas y alterar el funcionamiento de estos recubrimientos. Los poros pueden actuar como tapones de la microgrietas realzando la tenacidad a la fractura, mientras que las microgrietas pueden dar lugar a la transformación de endurecimiento o como iniciadores de fractura [32].

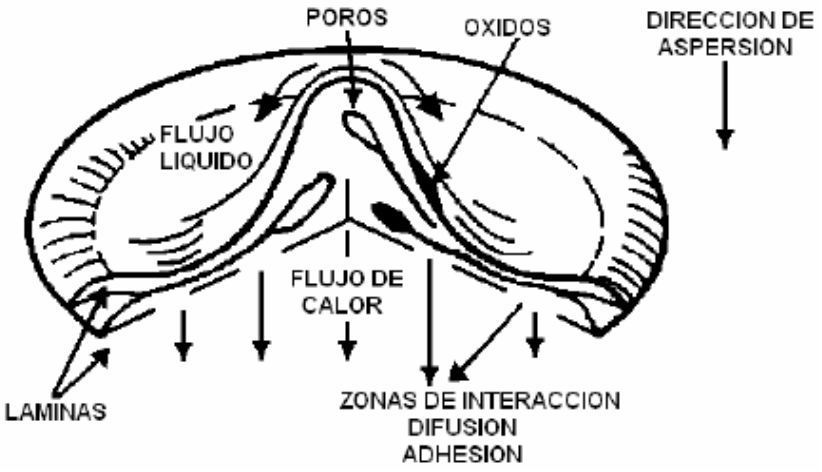
2.1.4.4 Microgrietas

Las microgrietas son muchas veces encontradas en recubrimientos de proyección térmica, sin embargo, son aceptables solamente en recubrimientos cerámicos. Es común que los recubrimientos cerámicos presenten una fina red de microgrietas perpendiculares al plano de las láminas. Estas microgrietas son formadas por las tensiones producidas por la restricción de la contracción térmica de las láminas, por el material adyacente, en el enfriamiento durante la solidificación. Estas microgrietas normalmente no son formadas en recubrimientos metálicos, esto debido a la deformación térmica característica de los metales que se acomodan por el deslizamiento plástico. Las microgrietas formadas en recubrimientos cerámicos proyectados térmicamente aumentan la complacencia del material, permitiendo la deformación del mismo bajo tensiones térmicas, aumentando la tolerancia de deformación y la resistencia a la fatiga. Algunos autores afirman que las microgrietas y un cierto grado de porosidad son beneficiosos, pues inhiben el crecimiento de grietas mayores en los recubrimientos [32].

2.1.4.5 Morfología

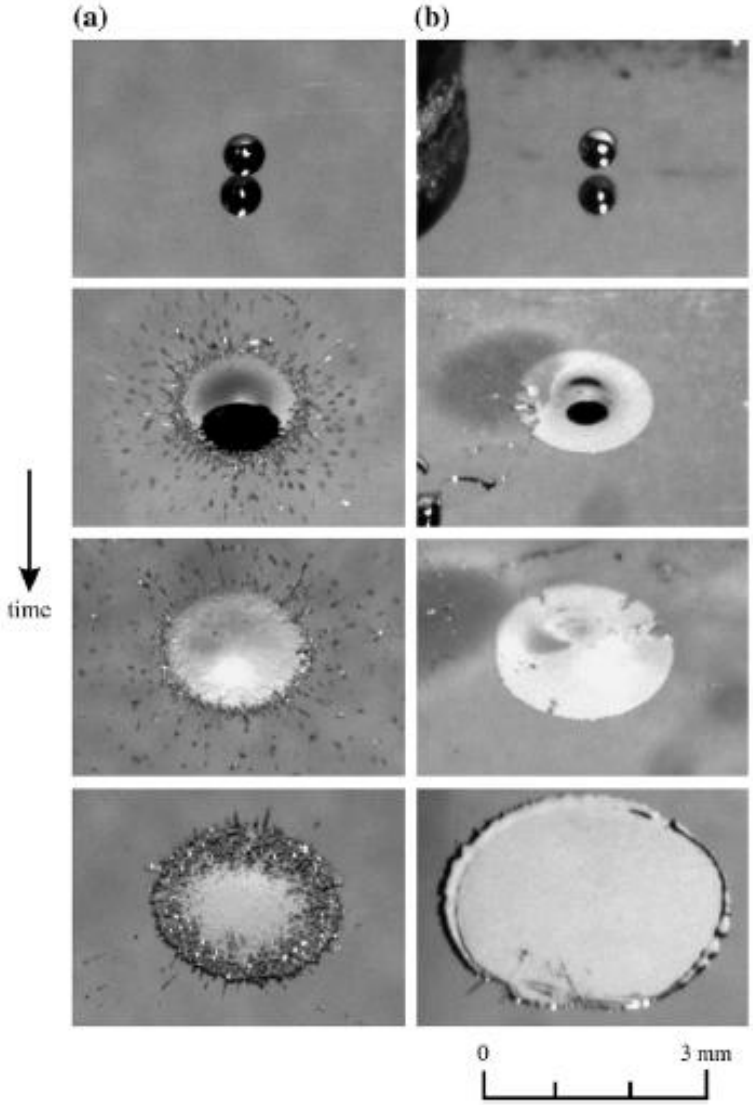
Los recubrimientos aplicados por proyección térmica, son formados por sucesivas capas de gotas líquidas que se aplastan y solidifican, resultando en una macroestructura conocida como lenticular o laminar. La formación de esa microestructura está directamente relacionada con la naturaleza de las interfaces y con la estructura interna de las láminas individuales, producidas durante su rápida solidificación. Las interfaces de las láminas pueden ser tanto con el sustrato, como con la superficie del propio recubrimiento, sin embargo, cuanto mejor es el contacto, mejores serán las propiedades de adhesión/cohesión del recubrimiento. La Figura 2-14: muestra de manera esquemática la dinámica de formación de una lente o lamina en el momento de la colisión, donde se puede visualizar la compleja interacción entre transferencia de calor y el flujo del material en el instante de la colisión y solidificación de la partícula [28].

Figura 2-14: Dinámica de formación de una lámina de colisión [28].



Si la transferencia de calor de la gota que se extiende hacia el sustrato es rápida, la velocidad de solidificación de la gota se convierte en lo suficientemente rápida para que los bordes comienzan a solidificarse y formar un sólido anillo, mientras que el líquido sigue fluyendo radialmente hacia el exterior. Si el líquido tiene suficiente impulso sobre la capa sólida, se convierte en inestable y se rompe en pequeños fragmentos, mecanismo llamado congelación inducida por salpicaduras. La Figura 2-15: muestra las etapas sucesivas durante el impacto de una gota de estaño. Cuando el sustrato está a temperatura ambiente (Figura 2-15:(a)) la gota se desintegra mientras impacta con una nube de pequeñas gotas que se desprenden de su periferia, hasta que se forma un sólo splat pequeño solidificado con bordes irregulares. Cuando la temperatura es mayor, 200°C Figura 2-15:(b) la solidificación se retrasa, de manera que la gota permanece en estado líquido durante el impacto. Se extiende el splat en forma de disco en una periferia suave [41].

Figura 2-15: Impacto de una gota de estaño de 600 µm sobre una superficie de acero inoxidable pulido a espejo con Vo=20 m/s (a) $T_{s,i}$=25 °C and (b) $T_{s,i}$=200 °C [41].



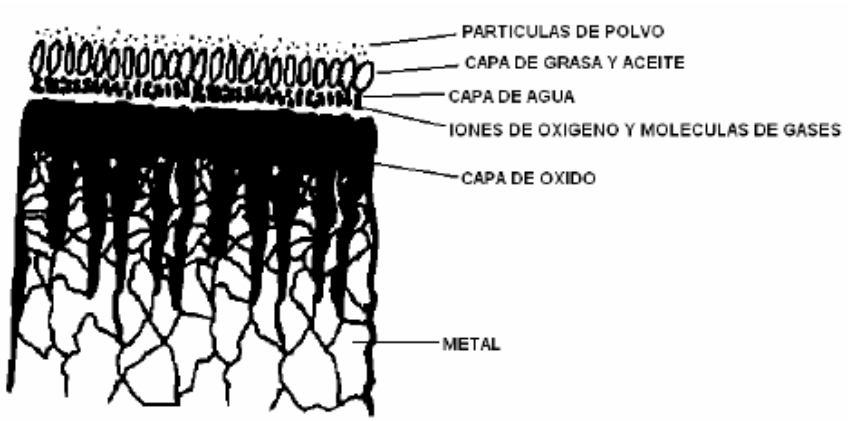
2.1.5 Preparación superficial

2.1.5.1 Limpieza

Antes del inicio de cualquier proceso de proyección térmica, es preciso eliminar todo tipo de contaminantes presentes en la superficie, para obtener la mayor adherencia posible del recubrimiento al sustrato. De esta forma, la superficie debe estar limpia y libre de humedad, capas de óxido, grasa, aceites y pintura. Superficies metálicas expuestas al aire atmosférico idealmente limpias pueden existir solamente por un periodo de tiempo muy corto, fracción de minutos, inmediatamente después de su fabricación. La superficie

metálica expuesta al aire atmosférico adquiere instantáneamente una película de óxido sobre la cual se depositan capas de agua, grasa, aceites, polvo y gases absorbidos. Este conjunto de capas constituidas es lo que se denomina -superficie real". Es importante que el grado de limpieza de la superficie sea mantenido hasta la aspersión o la generación de la rugosidad. Por lo tanto, la superficie debe ser protegida contra contaminaciones durante de transporte, almacenamiento y por el manoseo inadecuado, para evitar la recontaminación de la superficie [28]. Una superficie real es mostrada, de manera esquemática en la Figura 2-16:.

Figura 2-16: Superficie metálica real con capas de contaminación [28].



La capa más próxima al metal base en la Figura 2-16:, es una película de óxido, que se adapta perfectamente a la estructura cristalina del metal, donde su espesor puede alcanzar algunas decenas de angstroms. Existen varios patrones de limpieza, dependiendo de la calidad esperada del recubrimiento. Por lo tanto, es extremadamente importante la caracterización del tipo de limpieza necesaria. Estos patrones y métodos de limpieza de superficie son recomendados por varias normas. Estas normas proveen la inspección de las superficies a través de patrones que pueden ser comparadas visualmente. Los procesos utilizados para limpieza de la superficie son divididos en dos categorías: limpieza química y limpieza mecánica [28].

La limpieza química puede ser subdividida en tres categorías:

- Detergentes (o limpieza alcalina): Es uno de los medios más efectivos para la remoción de grasa, aceites, polvo y partículas de metal sueltas en la superficie. La selección del reactivo químico a ser utilizado depende de la naturaleza de los

contaminantes y de las condiciones superficiales. La composición y la naturaleza de los compuestos de limpieza alcalina varían de acuerdo con el material. Estas soluciones alcalinas son formadas por fosfatos, carbonatos, hidróxidos y silicatos.

- Desengrasamiento: La remoción de impurezas, por medio de disolventes en caliente es eficiente cuando son aceites o grasas con un grado de contaminación leve. Aunque este método es relativamente de alto costo, además deja siempre residuos después de la evaporación y muchos de estos disolventes son inflamables.
- Decapado ácido: Es una herramienta poderosa en la remoción de la capa de óxido, hidróxidos y sulfatos, siendo responsable por el espesor final de estas capas. El ideal es que el reactivo remueva la capa de óxido sin atacar la superficie a ser recubierta. El decapado debe ser preferentemente realizado inmediatamente después del desengrase. La principal objeción a este tipo de tratamiento es la aparición de corrosión después del decapado siendo necesario que la superficie pase por una operación de pasivación para neutralizar el efecto del baño ácido, seguida de un secado con aire caliente [28].

2.1.5.1.1 Limpieza Mecánica

El proceso de limpieza mecánica se basa en el principio de abrasión, donde es posible la remoción de capas orgánicas o inorgánicas de la superficie, por la acción mecánica de un material de mayor dureza. Este tipo de limpieza puede ser hecho a través de procesos manuales, tales como: cepillado, lijado, martillado, etc. o procesos mecanizados, tales como: maquinado, chorro abrasivo, desbastado, pulido, etc.

2.1.5.1.1.1 Limpieza por granallado

La limpieza de granallado con arena y metálico es solo superficial y si la pieza esta embebida en grasa debe calentarse previamente y limpiarse con disolventes. Estos métodos de preparación deben ser precedidos a cualquier otra preparación, para evitar que el oxido superficial quede incluido en la masa de la pieza, donde la rugosidad de estos procedimientos, son función del abrasivo que se emplea y de la presión del aire comprimido. En el caso específico de proyección térmica, el proceso de limpieza por chorro abrasivo es el más recomendado, debido a que la superficie ya posee la rugosidad necesaria para la aplicación del recubrimiento. El proceso de limpieza mecánica por chorro abrasivo es basado en el mecanismo de abrasión, donde partículas de material

duro, tales como arena mojada o seca, limaduras o granalla de hierro, son impactadas sobre la superficie, a través de aire comprimido. Aunque se utilice este método igual es necesario realizar una limpieza apropiada para eliminar contaminantes inorgánicos y capas de óxidos que siempre existen en los sustratos metálicos antes del proceso de granallado.

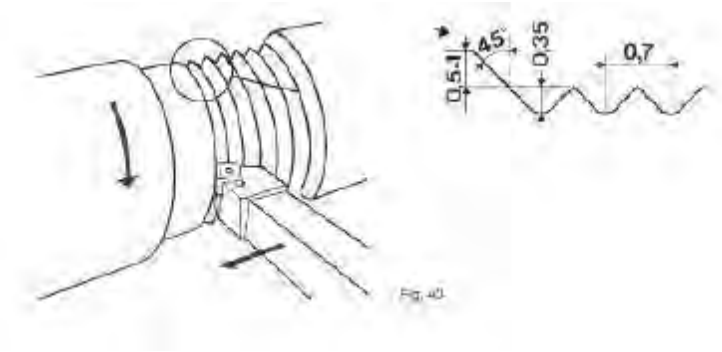
La desventaja del proceso de granallado es que necesita equipos costosos, principalmente cuando se trata de piezas de grandes. La selección del abrasivo también es un factor importante, principalmente cuando se está trabajando con metales blandos, tales como aluminio, aleaciones de magnesio o zinc, entre otros. Dependiendo del tamaño de la pieza y del material, el chorro abrasivo puede provocar distorsiones o cambios dimensionales. Por lo tanto para estos problemas y para evitar la contaminación de la superficie por los abrasivos, estos deben ser seleccionados de acuerdo con el tipo, el tamaño y el material del sustrato [27].

El chorro con arena húmeda es otra opción para la limpieza de la superficie por el proceso mecánico. En este caso, el abrasivo es mezclado con agua y la suspensión de agua y abrasivo es impulsada hacia la superficie a través de aire comprimido. La proporción de abrasivo en la solución debe ser del orden del 20 al 30%, en volumen. Una proporción mayor puede acarrear empastado con arena de la superficie, de la misma forma que proporciones menores pueden no realizar la limpieza apropiada. Este proceso presenta algunas ventajas que deben ser consideradas, por ejemplo, no ocurre la formación del ambiente polvoriento que puede generar la enfermedad llamada silicosis. A través de la adición de inhibidores de corrosión en la solución de arena y agua durante la operación de limpieza de la superficie por chorro abrasivo húmedo, esta es debidamente protegida. En contrapartida, los equipos que son utilizados para realizar la limpieza con el chorro de arena húmeda son de mayor porte y más costosos. También, en este caso, ocurre contaminación del abrasivo. La utilización de limaduras o granallas de hierro, como abrasivo, a pesar de no producir el ambiente polvoriento, produce grandes dispersiones del abrasivo y residuos de operación, además de contaminar el sustrato con partículas que se quedan incrustadas en la superficie. La instalación de un sistema de chorro de arena o granallado metálico es indispensable como complemento de un equipo de proyección térmica para poder limpiar la superficie de la pieza y dar rugosidad a la pieza, para que favorezca la adherencia del metal proyectado [28].

2.1.5.1.1.2 Roscado basto

Este método generalmente es empleado en superficies cilíndricas, permitiendo de igual modo mejorar la adherencia de la superficie mediante una rápida pasada con una herramienta de corte como se muestra en la Figura 2-17:. Normalmente con un avance configurado en 0.7 mm por revolución y hasta una profundidad de corte de 0,35, se obtiene una superficie debidamente roscada. Aunque no es recomendable para recubrimientos de menos de 0.5 mm de espesor [35].

Figura 2-17: Método de roscado para la preparación superficial de piezas cilíndricas [35].



2.1.6 Recubrimientos

2.1.6.1 Recubrimiento de capa base de liga Ni+11%(Al,Mo)

Polvo a base de níquel que ha sido desarrollado especialmente para el sistema Castodyn 8000. Actúa como recubrimiento protector para varias aleaciones aceros y materiales industriales. Las características principales de este recubrimiento son:

- No distorsiona la pieza de trabajo ya que no se ve afectado por las tensiones residuales.
- Es un recubrimiento adecuado para aplicar sobre grandes superficies.
- La dureza del es depósito homogénea.
- Buena resistencia a la corrosión.
- Es fácil de mecanizar.
- Provee excelente unión con el metal base [42].

Las aplicaciones de este recubrimiento debido a la densidad de la estructura laminar y sus excelentes propiedades enlazantes, lo hacen un recubrimiento ideal como recubrimiento protector para superficies deslizantes, álabes de turbina, válvulas, también funciona como recubrimiento protector de barrera térmica, restaurador de piezas de motores y como capa

protectora de cilindros de motores de combustión, para la protección de corrosión de los tubos de calderas y en numerosas aplicaciones donde se requiera alta resistentica al desgaste a alta temperatura y superficies resistentes a la corrosión [43].

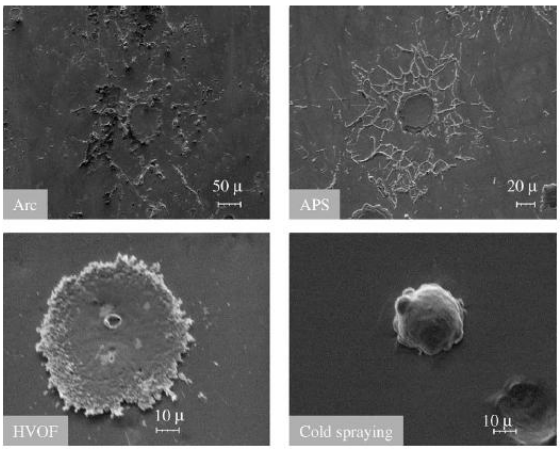
Adicionalmente este recubrimiento se puede aplicar con el fin de la reconstrucción de piezas en acero y aleaciones en níquel, tales como: ejes, anillos de desgaste, bancadas de máquinas, recuperación de diámetros y base para recubrimientos óxido de cromo [39]. En la Tabla 2-5: se presentan las propiedades del Proxon 21021 [42].

Tabla 2-5: Propiedades del recubrimiento Proxon 21021 [42].

PROPIEDAD	VALOR
COMPOSICION	Ni + 11% Al, Mo
ESPESOR MÁXIMO DEL DEPÓSITO	6.3 mm
DUREZA	135 RHB
TEMPERATURA DE SERVICIO	540 °C
TEMPERATURA DE LIGA	260 °C
DENSIDAD	7.69 gr/cm3
ACABADO	Rectificación herramienta de Tungsteno

En la Figura 2-18: se presenta las morfologías de los splats depositado sobre un sustrato de acero inoxidable, donde se observa que para cada técnica empleada se crean distintas morfologías en el caso de las técnicas de plasma (APS) y por arco presenta estructuras más fragmentadas que se debe a la baja viscosidad de flujo impactando sobre el sustrato. Mientras que para la técnica de HVOF y proyección en frío se observan partículas en forma de disco, aunque la forma de la partícula aplicada por proyección en frío es similar a una partícula no fundida, lo que demuestra que la partícula se deformo menos [43].

Figura 2-18: Morfologías de los splats del recubrimiento Ni-Al por diferentes técnicas [43].



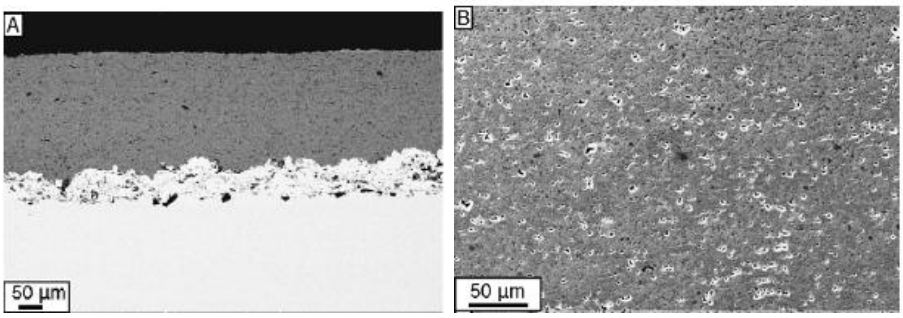
Se ha determinado que el aumento de la capacidad enlazante de los recubrimientos Ni-Al está relacionado la reacción exotérmica entre el Ni y el Al durante el tiempo de vuelo de la partícula [43-44]. Aunque también se han propuesto un mecanismo alternativo que describe que la oxidación del Al es el fenómeno dominante en la reacción exotérmica [44].

2.1.6.2 Recubrimiento de óxido de cromo (Metacetam 25050)

El óxido de cromo es uno de los óxidos más duros, exhibe un bajo coeficiente de fricción, alta resistencia a la corrosión y al desgaste, además posee buenas características ópticas y adiabáticas [45]. Adicionalmente son químicamente inertes, poseen alta resistencia mecánica y buena dureza [46]. Por sus excelentes propiedades han sido empleados como recubrimientos protectores en aplicaciones tribológicas y microelectrónicas y como materiales adiabáticos en la industria aeronáutica espacial [45]. A pesar de las excelentes propiedades del recubrimiento Cr_2O_3, cuando éste es depositado por la técnica de proyección térmica generalmente presentan poros y microgrietas [24]. En la Figura 2-19: se observa que el recubrimiento exhibe una microestructura lamelar con prevalencencia de poros interlamelares alargados y casi no hay partículas no fundidas [47].

Figura 2-19:

Figura 2-20: Micrografía SEM la superficie de Cr_2O_3 aplicado por la técnica de proyección térmica (a) sección transversal (b) superficial [47].



El recubrimiento de Cr_2O_3 aplicado por proyección térmica presenta estructura anisotrópica que le provee dureza. Por otro lado. la habilidad de formar una compacta y suave superficie por la deformación local durante la prueba de disco desencadena en un comportamiento favorable frente a la resistencia al desgaste [47].

En esta investigación se empleo un recubrimiento de óxido de cromo 60-100% en peso de óxido de cromo, que es utilizado comúnmente en componentes que se encuentran

sometidos a desgaste por abrasión de partículas duras. El recubrimiento proporciona buena resistencia al contacto con soluciones ácidas y alcalinas, dureza alrededor de los 65 RC y temperatura máxima de servicio de 540°C [48].

2.1.6.3 Recubrimiento Cu-Al (Proxon 21071)

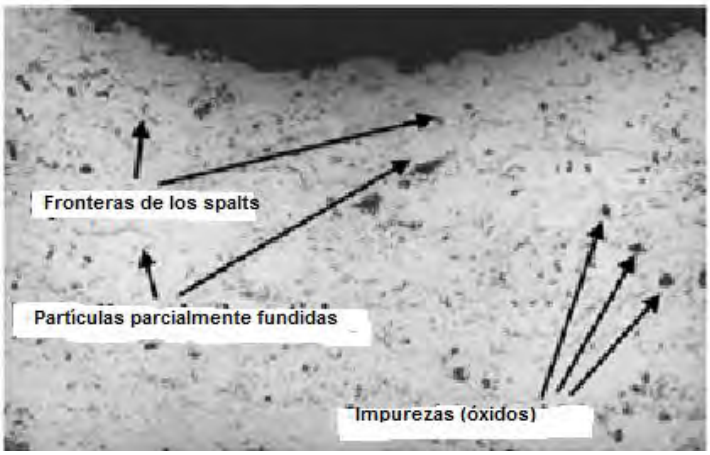
Las aleaciones de cobre se utilizan principalmente para ductos en oleoductos, gasoductos, intercambiadores de calor, hélices, válvulas, válvulas de compuertas, placas laminadas para cascos de acero de pequeñas embarcaciones. Las aleaciones de cobre pertenecen al grupo de aleaciones con suficiente resistencia a la corrosión en medio marino. Sin embargo, estas se corroen bajo ciertas condiciones, como altos flujos de agua de mar o cuando están expuestas a algunos contaminantes presentes en el agua, y también cuando los requerimientos de una composición química adecuada de la aleación no son cumplidos. Generalmente, las aleaciones de cobre no son protegidas con recubrimientos de pintura [49].

La protección anticorrosiva de ductos involucra dosificar iones Fe^{2+} en el sistema de enfriamiento con agua de mar. Una importante característica de las aleaciones de cobre es su actividad preservativa. Esta protección es provista por dosificaciones de iones de cobre o biocidas, incluyendo al cloro. Los tipos de corrosión a los que las aleaciones de cobre son susceptibles son:

- Corrosión selectiva.
- Corrosión por esfuerzo y fracturas de corrosión
- Ataque de impacto.
- Corrosión-erosión y erosión por cavitación.
- Corrosión galvánica ocurrida cuando está en contacto con aleaciones más nobles.
- Corrosión por picado [49].

En la Figura 2-21: muestra la micrografía de electrones retrodispersados de la sección transversal del recubrimiento de bronce al aluminio, donde se observan parcialmente partículas fundidas de 50 µm. Los splats observados están expandidos horizontalmente a lo largo del plano lateral de la sección trasversal y tienen una longitud aproximada de 80 µm y se interceptan unos con otros. Al parecer las fronteras en los splats son más evidentes cercanas a la superficie del recubrimiento que a la interfase recubrimiento/sustrato, debido a la presencia de óxidos e impurezas hacia el final del recubrimiento [50].

Figura 2-21: Micrografía de electrones retrodispersados de la sección transversal del recubrimiento de bronce al aluminio [50].



El material investigado es una aleación autofundente de bronce al aluminio para uso en aplicaciones suaves. Este recubrimiento es fácilmente maquinado con el fin de ser utilizado en piezas de acero. Tiene una dureza de 60 HRB, su composición química es Cu + 11% (Al, Fe), tiene un tamaño de partículas de -140 + 325 mesh, baja adherencia aproximada de 3000 psi y una temperatura máxima de servicio de 370°C. Se utiliza generalmente en partes de piezas de cobre [51].

2.2 Corrosión

La corrosión se puede definir como el deterioro de los metales debido a reacciones electroquímicas que ocurren con el ambiente. Los productos formados en la reacción son los que se extrajeron del metal en el proceso metalúrgico de obtención del metal [52].

Cada metal presenta distinta tendencia a corroerse, la mayoría se encuentra en la naturaleza en formas de óxidos, sulfuros, carbonatos y

otros compuestos complejos. Estos compuestos estables cumplen según la termodinámica su nivel de mínima energía libre de Gibbs y máxima entropía; pero al ser procesados para convertirlos en metales puros se vuelven inestables y tienden a regresar a su estado de mínima energía, reaccionando con el ambiente y produciendo la corrosión [53].

Pero no todos los metales tienen la misma tendencia a corroerse, los elementos puros como el oro y el platino, poseen bajo potencial electroquímico, por lo tanto son muy difíciles de corroer, mientras los metales ~~b~~ase" como el aluminio o el hierro se corroen más fácilmente. Esto se debe a su configuración electrónica, ya que esta determina la energía de cada átomo que surge de energías de correlación, debidas principalmente a interacciones entre electrones, afectando su campo electrostático, y a su vez, se relaciona con la reactividad química o con la tendencia del metal para cambiar de un estado libre a un estado de ión metálico [53-54].

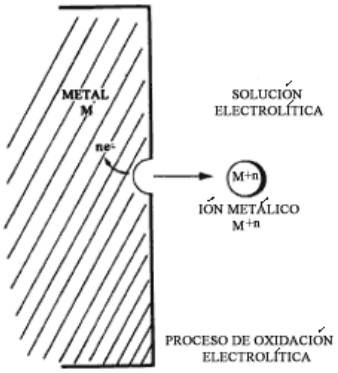
2.2.1 Reacción electroquímica

Una reacción de corrosión se puede interpretar como una reacción de ionización del metal, es decir cuando un átomo pierde electrones queda con exceso de cargas positivas, el ión positivo es el catión y el negativo el anión. Es decir si M es el metal de valencia n, la reacción electroquímica estará dada:

$$M \rightarrow M^{+n} + ne^{-}$$

Donde M+n es su forma iónica y n el número de electrones cedidos. Figura 2-22:.

Figura 2-22: Reacción de la corrosión [55].



Para establecer si la reacción puede ocurrir espontáneamente bajo ciertas condiciones, es necesario conocer los cambios energéticos de la reacción, determinando la energía del metal antes y después de que se produzca la corrosión, esto se puede hacer gracias a la termodinámica, que proporciona la información a unas condiciones precisas de presión y temperatura.

2.2.2 Termodinámica de la corrosión

Como se mencionó anteriormente, las consideraciones termodinámicas en electroquímica nos permiten conocer si la reacción puede o no ocurrir sin entrada de energía externa. Si la disolución del metal no es favorable termodinámicamente se presentan una serie de circunstancias generalmente asociadas con el cambio de pH en la reacción.

La primera Ley de la termodinámica (ver Ecuación (2.1)) dice que un cambio en la energía interna de un sistema durante cierto proceso está determinado por el calor absorbido Q y el trabajo realizado W.

$$dU = Q - W \tag{2.1}$$

Si es un proceso reversible ~~no~~ ideal", el calor absorbido será *TdS* donde T es la temperatura a la cual ocurre el proceso y *dS* el cambio de entropía durante éste. El trabajo se divide en dos el trabajo dado por el cambio de volumen que sería *PdV* y el trabajo realizado por fuerzas no mecánicas en este caso sería un trabajo eléctrico (W´). Reemplazando en la ecuación anterior se obtiene la Ecuación (2.2) y Ecuación (2.3).

$$dU = TdS - PdV - W' \tag{2.2}$$

$$dU - TdS + PdV = -W' \tag{2.3}$$

Según las relaciones termodinámicas de la entalpía se obtiene la Ecuación (2.4).

$$H = U + PV \tag{2.4}$$

Por otro lado, se obtiene la de la energía libre de Gibbs dada por la Ecuación (2.5).

$$G = H - TS \tag{2.5}$$

Obteniéndose la 0.

$$G = U + PV - TS \tag{2.6}$$

A ésta reacción se le puede asociar la energía libre de Gibbs ya que es un proceso espontáneo. Hay tres valores que puede tomar este valor:

- ΔG>0. Cuando esto ocurre significa que el metal no tuvo reacción con su entorno por lo tanto no se corroe.

- ΔG≤0. Significa que el metal es activo y con una alta probabilidad de que se corroa. Aunque es posible que no se corroa, esto se debe al fenómeno de pasivación.

Según la reacción electroquímica de la corrosión hay trasporte de masa y por lo tanto de carga, adicionalmente es obvio que tuvo que existir un trabajo para transportarlas de una fase a otra que es W´ y se llama trabajo eléctrico, este se define como la carga total multiplicada por la diferencia de potencial existente entre las dos fases, es decir E_r [55]. Se obtiene la Ecuación (2.7).

$$W' = -nF\Delta E \tag{2.7}$$

Donde n es el número de electrones trasferidos durante la reacción, y E_r es la diferencia de potencial reversible a través de la interfase y *F* es la constante de Faraday usada para homogenizar unidades. Esta ecuación relaciona la cantidad de energía requerida para mover una carga reversiblemente de *nF* a través de una diferencia de potencial. Si el cambio de energía libre en una reacción es igual al trabajo reversible total que se puede realizar, es decir se cumple la Ecuación (2.8).

$$-\Delta G = W' \tag{2.8}$$

Como no se obtiene otro tipo de trabajo de una reacción de corrosión, resulta ser que la cantidad máxima de trabajo útil que se puede obtener de una reacción química se ha transformado en energía eléctrica, al transportar las cargas entre las dos fases, es decir, que el cambio de energía libre es igual a el trabajo eléctrico realizado. Ver Ecuación (2.9).

$$-\Delta G = nFE_r \tag{2.9}$$

Es posible asociar el potencial reversible de una reacción con la interfase de una celda galvánica o comúnmente llamadas baterías [56].

2.2.3 Cinética de la corrosión

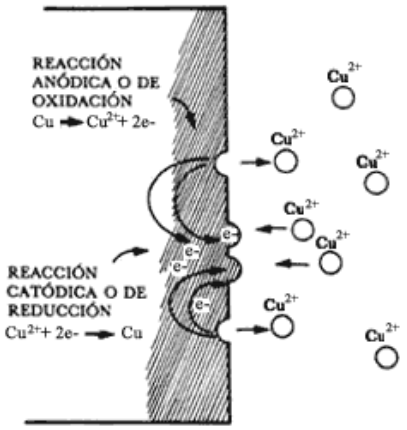
Cuando se demuestra que la reacción de la corrosión puede ocurrir (ΔG≤0) se recurre a la cinética para establecer la velocidad a la que ocurre la reacción, que al final suministrará información acerca de la cantidad de metal por unidad de tiempo que se está disolviendo en un medio dado, cuando este sistema este desplazado de una situación de equilibrio.

Para estudiar este proceso se puede pensar en un sistema de un metal que no se corroe y que está inmerso en sus propias sales, podría ser cobre, inmerso en un la solución de sales de cobre, esta reacción no contiene oxigeno disuelto, por lo tanto no se corroerá, ya que el cobre es mucho más noble que el hidrógeno según la serie electromotriz $E_{Cu} > E_{H.}$ Fuera del hidrógeno iónico, no existe otro reactivo más catódico en este medio, por lo tanto se dice que el cobre llega a un equilibrio dado por la siguiente reacción:

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \Leftrightarrow Cu$$

La cual se cumple al potencial reactivo estándar $E^{0}_{Cu/Cu^{2+}}$. Es decir ya que el cobre no se corroe se puede decir que no hay trasformación química neta, pero a pesar de que el sistema se encuentre en equilibrio este es estático no dinámico. Al potencial E^{0}, existen reacciones de oxidación por las cuales se disuelve cobre, y también reacciones de reducción en donde el cobre en solución se deposita como metal. Estas reacciones ocurren continua y simultáneamente, siendo iguales en la magnitud de la carga transferida, aunque en sentido contrario, como se observa en la Figura 2-23:. La velocidad con que se disuelve el cobre de la pieza es igual a la velocidad con que el cobre en solución se deposita [55].

Figura 2-23: Cobre en equilibrio dinámico E^{0} [28].



En electroquímica el flujo de electrones generados en la reacción de disolución (oxidación) es igual al flujo de electrones consumidos en la reacción de reducción, se le llama densidad de corriente de intercambio i_o, siendo una característica de un metal en equilibrio. Cada interfase tendrá una i_o característica y su magnitud refleja la facilidad que posee esa

interfase metal/solución para soltar y aceptar electrones. A mayor i_o, mayor facilidad de transferencia de carga, y viceversa. Como las velocidades de oxidación y de reducción son iguales en magnitud pero de signo opuesto, no habrá un flujo de electrones neto y, por lo tanto, será imposible medir la i_o en un instrumento. Si la corriente anódica (de oxidación) representada por $\vec{i}$ y la corriente catódica (de reducción) como $\overleftarrow{i}$, están en equilibrio, esto se puede describir por medio de la Ecuación (2.10) [57].

$$\vec{i} = \overleftarrow{i} = i_0 \tag{2.10}$$

Fuera de las reacciones electroquímicas también se pueden presentar reacciones químicas que alteran este proceso, y que no se controlan por el flujo de corriente. Algunas de estas se generan en la superficie y no son debidas al proceso reversible de oxidación, sino son causadas por la separación de cargas.

La probabilidad de que una molécula o ión reaccione en la superficie, depende de la concentración de las sustancias. El potencial electroquímico en equilibrio E^0, está relacionado con la concentración de las especies que componen la solución, la disolución del metal se produce cuando su potencial se encuentra en un rango de valor fuera de del potencial de equilibrio E^0 dado por la Ecuación (2.11) [55].

$$E = E^0 + \eta \tag{2.11}$$

Donde η es el sobre potencial y E el potencial de corrosión. La razón de concentración está controlada por la magnitud de las barreras de energía de las partículas involucradas en la reacción, (ion, átomo). El valor de esa fracción se representa mediante la ecuación de Arrhenius (ver Ecuación (2.12)), suponiendo que una fracción de partículas tiene la suficiente energía para que se presente la transformación.

$$p = A^{(\Delta \vec{G} / RT)} \tag{2.12}$$

Cuando existe transporte iónico o de cargas en el electrodo, el valor de *p* se presenta como corriente eléctrica y utilizando la ecuación de Nerst se llega a la Ecuación (2.13).

$$i = K^{(\Delta \vec{G} / RT)} = k^{(FE / RT)} \tag{2.13}$$

El flujo de electrones propicia que los potenciales de equilibrio de cada una de las fases se desvíen de su valor inicial, este fenómeno se conoce como polarización [20].

2.2.4 Polarización

Se puede definir como la aplicación de un voltaje externo o una producción espontánea de éste, se presenta por el producto de reacciones electroquímicas que desplazan al electrodo del potencial de equilibrio (E^0) hacia valores más positivos o negativos a razón de un sobre potencial η, bajo estas condiciones se dice que la superficie está polarizada, un cambio positivo en E^0 es una polarización anódica y hacia voltajes negativos es una polarización catódica. Este fenómeno en un electrodo se puede definir como en la Ecuación (2.14).

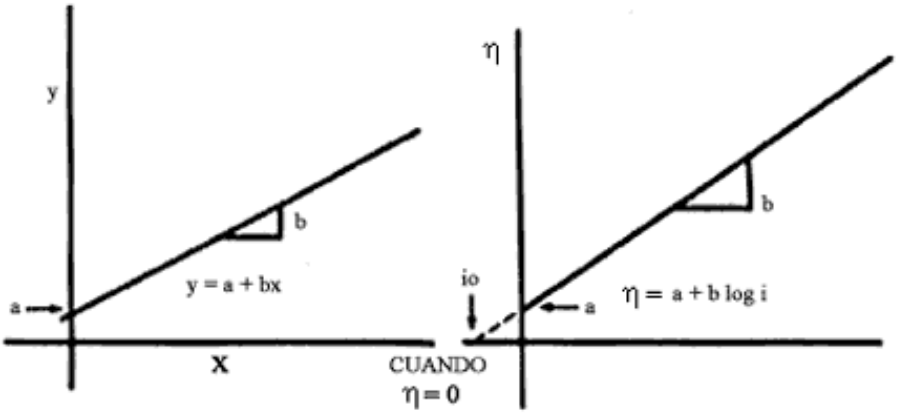
$$E_{aplicado} - E^0 = \eta_{total} = \eta_{act} + \eta_{conc} + iR \qquad (2.14)$$

Donde η_{act} es el sobrepotencial de activación, relacionado con la transferencia de carga y η_{conc} es el sobrepotencial de concentración, que depende del trasporte de masa, y *iR* es la caída óhmica por el flujo de corriente en el electrolito. Tafel halló en forma experimental que a menudo el flujo neto de corriente variaba linealmente con la magnitud de la desviación que tiene el potencial de equilibrio η, a través de la relación de la Ecuación (2.15) [57].

$$\eta = a + b \log i_{neta} \qquad (2.15)$$

Llamada relación de Tafel, que es la ecuación de una recta en donde la variable independiente es la corriente, presentada en forma logarítmica y la variable dependiente es el sobrepotencial, ver Figura 2-24:.

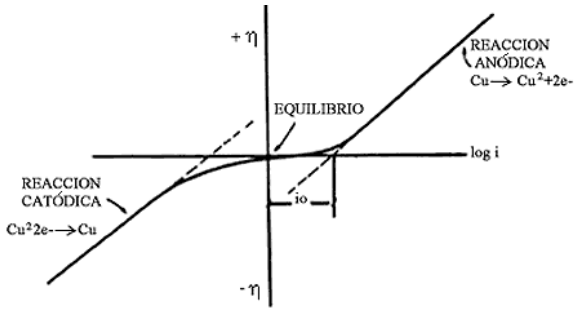
Figura 2-24: Gráfica ecuación de Tafel [55].



El valor de la constante a está relacionado con la velocidad de las reacciones anódicas y catódicas bajo condiciones de equilibrio, es decir, cuando el sobrepotencial η es cero. En la Figura 2-25: se representa gráficamente la relación de η contra *log i* para la reacción

anódica de disolución (corrosión) metálica de la pieza de cobre considerada anteriormente cuando su potencial de equilibrio sufre una desviación en la dirección positiva (+η) en el cuadrante superior derecho. Se observa que al incrementar la desviación en la dirección anódica, se estimula la velocidad de disolución de Cu (log i). De igual forma se observa la conducta que sucedería en el caso de que la lámina de cobre hubiera sido alejada del equilibrio pero ahora en la dirección negativa o catódica (— η) en el cuadrante inferior izquierdo. Esto se realiza cambiando la polaridad de las conexiones en la fuente de poder. La reacción catódica que se efectuaría, sería la deposición de cobre.

Figura 2-25: Desviación del potencial electroquímico para una lámina de cobre [55].



Como se vio el potencial de corrosión depende el sobrepotencial de activación y concentración estos procesos son llamados polarización por concentración y polarización por activación [55].

2.2.5 Pruebas electroquímicas para detección de la corrosión

Los estudios sobre corrosión son de vital importancia en la industria manufacturera, ya que nos brindan un análisis completo y confiable acerca de las propiedades y el comportamiento del material frente a este fenómeno. En las últimas décadas han evolucionado rápidamente distintos métodos para la evaluación de la corrosión, tomando mayor fuerza aquellas que son pruebas no destructivas como las técnicas electroquímicas; éstas consisten en la aplicación de señales de potencial y el registro de su respuesta en corriente, o bien la aplicación de señales de corriente y el registro de la repuesta en potencial. De las dos maneras, se polariza la interfase, y su respuesta es característica de cada sistema motivo de estudio. Por medio de estas pruebas se pueden inferir características como la velocidad de la corrosión, las características activas-pasivas de un sistema en los materiales y la densidad de corrosión.

2.2.5.1 Extrapolación de Tafel o polarización potenciodinámica

Esta técnica mide las características de polarización experimentalmente, alcanzando una respuesta en corriente en función del sobrepotencial aplicado. Proporciona información acerca de la capacidad del material para pasivarse espontáneamente en un determinado medio, la región del potencial donde permanece pasiva, la velocidad de corrosión del sistema en estudio y zonas de evolución de hidrógeno u oxígeno. La Figura 2-26: presenta una gráfica de polarización en la que se pueden distinguir las zonas de estudio más relevantes. Donde cada región representa:

A. Potencial de corrosión.

B. Zona activa, en esta zona conforme incrementa el sobre potencial, aumenta la velocidad de corrosión, por tanto existe un comportamiento activo.

C. Potencial de pasivación.

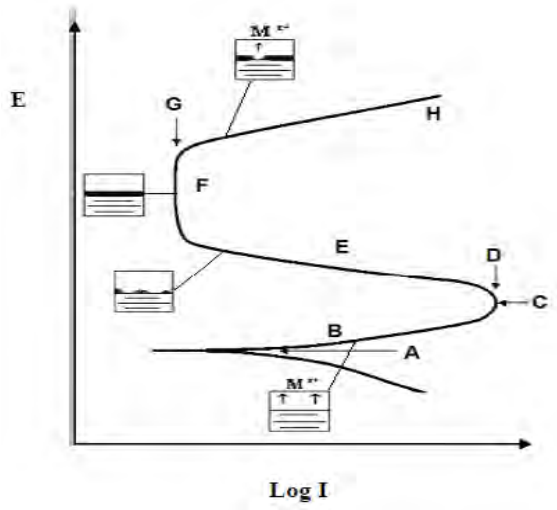
D. Corriente crítica, es la zona donde se inicia el proceso de pasivación.

E. Zona activa-pasiva.

F. Zona pasiva, en esta etapa se mantiene la misma velocidad de corrosión a pesar de un aumento en el sobrepotencial, la formación de capas pasivas de productos de corrosión protectores impide que el material se siga consumiendo.

G. Corriente de pasivación [54].

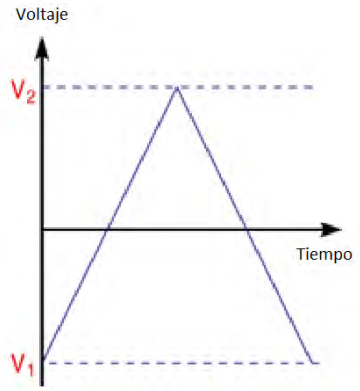
Figura 2-26: Curva de polarización potenciodinámica [58].



2.2.5.2 Voltamperometría cíclica

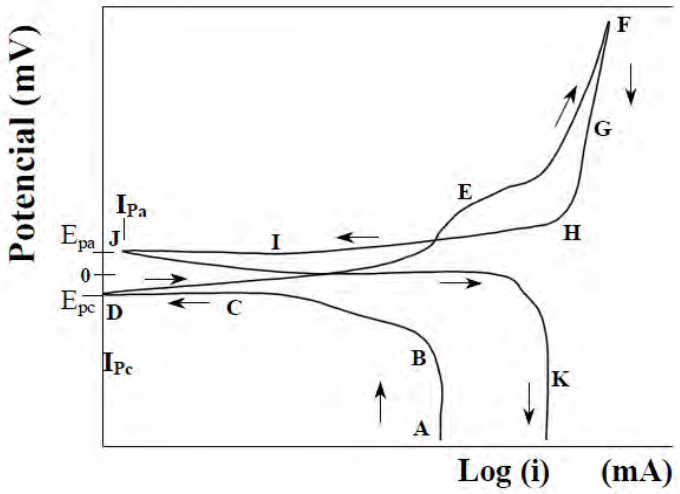
Esta técnica es una de las más usadas para obtener información cualitativa acerca de las reacciones electroquímicas, es posible obtener rápida localización de *potenciales redox* para especies electroactivas. El voltaje de barrido se realiza entre dos valores a una tasa fija, sin embargo cuando el voltaje V_2 es alcanzado, el barrido se devuelve a el valor V_1 [59], como se observa en la Figura 2-27:.

Figura 2-27: Voltaje como función del tiempo para voltamperimetría cíclica [60].



La velocidad de barrido del potencial se elige de acuerdo a la rapidez con que ocurren los procesos de inserción/extracción de iones en el material a fin de que se lleve a cabo completamente la reacción electroquímica [61]. La corriente de respuesta es registrada para cada potencial, se obtienen gráficas como la mostrada en la Figura 2-28: cuyo nombre es voltagrama [62].

Figura 2-28: Esquema de una curva de voltamperometría cíclica típica [62].



La interpretación de la curva obtenida de la prueba de voltamperometría cíclica es de gran utilidad para entender el mecanismo de la interacción iónica. De estos diagramas podemos obtener información como:

- El comportamiento electroquímico de las especies de difusión hacia la superficie del electrodo.
- El número de picos anódicos o catódicos, que indican el número de procesos electroquímicos que están ocurriendo. De igual modo proporcionan información sobre la reversibilidad de los procesos electroquímicos.
- Los fenómenos interfaciales que ocurren en la superficie del electrodo.
- Permite determinar algunos procesos mediante la identificación de valores límites de corriente y/o voltaje, permitiendo determinar el intervalo de trabajo de las reacciones electroquímicas, así como la estabilidad del electrolito.
- La comparación de voltametrías en los primeros ciclos con respecto de los siguientes, las cuales dan información sobre la evolución del proceso electroquímico.

En la Figura 2-28: el punto A indica el origen en la curva de polarización hasta llegar al punto F donde se produce la inversión en el sentido del barrido y regresa al punto K. Los potenciales en los que se da la inversión de dirección son llamada *potenciales de inversión* (los valores del punto F a K).

El intervalo de potencial de inversión definido en cada experimento es aquel en el que tiene lugar la oxidación o la reducción controladas por la difusión y la dirección en la que se produzca el barrido dependerá de la composición que presente la muestra. El barrido en la dirección de potenciales más negativos es denominado *barrido directo* y en la dirección opuesta recibe el nombre de *barrido inverso*.

En el punto A se inicia el proceso electroquímico, en los puntos A y B no hay especies reducibles u oxidables, en el punto B se desarrolla una corriente catódica a la reducción de un ión. En la región situada en los puntos B y D ocurre un rápido crecimiento de los valores de corriente. El punto D sería la corriente de pico que se debe a dos componentes:

- Una es la corriente inicial transitoria necesaria para ajustar la concentración superficial del reactivo y su concentración de equilibrio dada por la ecuación de

Nerst. Dicha corriente disminuye rápidamente (punto D y F) a medida que la capa de difusión se extiende hacia el exterior de la superficie del electrodo.

- La segunda es la corriente controlada por difusión normal [62].

En el punto F se invierte la dirección de barrido, sin embargo, la corriente continúa siendo catódica incluso cuando el barrido se dirige hacia potencial más positivos, debido a que los potenciales son todavía lo suficientemente negativos para producir la reducción.

Una vez que el potencial es lo suficientemente positivo para que continúe la reducción de dicho compuesto, la corriente cae a cero y pasa de catódica a anódica (punto E y J). Esta nueva corriente de carácter anódico es el resultado de una re-oxidación que se ha ido acumulando en las cercanías de la superficie en el trascurso del barrido directo. Dicha corriente anódica da un pico y después disminuye a medida que se consume en la reacción anódica. Después la corriente se vuelve catódica desde el punto J hasta K [62] .

La técnica de voltamperometría cíclica es usada principalmente como una herramienta de análisis cuantitativo y los parámetros principales que permiten la identificación del anolito son: el potencial de pico catódico(E_{pc}), el potencial de pico anódico (E_{pa}), la corriente de pico catódica (I_{pc}) y la corriente de pico anódico (I_{pa}) como lo muestra la Figura 2-28:.

2.2.5.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

Es un técnica electroquímica en donde una señal de corriente alterna es usada como estímulo de frecuencia variable a una cierta amplitud de señal, registrando la respuesta a dicho estímulo. Al emplear una señal de corriente alterna involucra propiedades de: magnitud de potencial, amplitud de señal y una frecuencia característica que cambia con respecto al tiempo [25]. La técnica EIS ha sido utilizada por su facilidad para monitorear los cambios que se presentan en una superficie metálica o recubrimiento, aplicado sobre un metal cuando son expuestos a una variedad de ambientes agresivos. La técnica emplea altas y bajas frecuencias con amplitud constante, para poder contar con una respuesta del material en los procesos como la adsorción de productos o el trasporte de materia por difusión [61]. De este modo cualquier propiedad intrínseca que afecte la conductividad del sistema electrodo/electrolito y su correspondiente interacción con el medio que lo rodea, o un estímulo externo puede ser detectada.

Los parámetros derivados a partir del espectro de impedancia caen generalmente en dos categorías:

(a) Aquellos asociados sólo con el material, tales como la conductividad, la constante dieléctrica, la movilidad de cargas y las concentraciones de equilibrio de especies cargadas.
(b) Aquellos concernientes a la interfase electrodo-electrolito, tales como: la absorción, las constantes de rapidez de reacción, la capacitancia en la región de la interfase, los coeficientes de difusión de las especies reactantes y las especies neutras en el electrolito.

La gran ventaja de emplear EIS está en el hecho de que es una técnica semi-estacionaria, la cual es capaz de tener acceso a fenómenos de relajación cuyos tiempos varían sobre muchos órdenes de magnitud. El método de EIS se apoya en el ajuste de circuitos eléctricos análogos para la elaboración de predicciones a partir de sus magnitudes y poder obtener cuantitativamente estimaciones de las características de corrosión [63].

Esta información es interpretada basándose en una variedad de modelos de un circuito eléctrico equivalente es decir, una combinación de elementos eléctricos que se comportan de forma similar al electrodo en estudio. A partir de las magnitudes de este ensamblaje de circuitos análogos, se hacen predicciones y se obtienen estimaciones cuantitativas de las características de la corrosión [62].
Para hacer un análisis de impedancia se parte del caso más sencillo, para ello se recurre al caso de la corriente directa DC donde se utiliza la ley de Ohm, Ecuación (2.16).

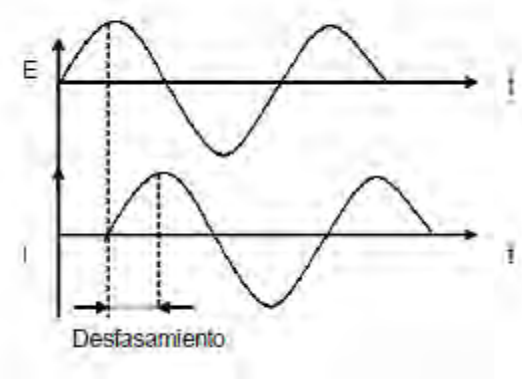
$$V = IxR \tag{2.16}$$

Pero la Ecuación (2.16) sólo es aplicable a un elemento de circuito donde el resistor sea ideal, pero la interfase electroquímica metal/electrolito tiene un comportamiento mucho más complejo y no sigue la ley de Ohm, ya que la relación entre el potencial y la corriente no es lineal. Debido a esto se adiciona otro concepto más completo de que la resistencia. La impedancia electroquímica, como la resistencia, es la capacidad de los elementos de un circuito eléctrico a resistir el flujo de una corriente eléctrica, pero no se encuentra limitada por las propiedades del resistor ideal.

La técnica de impedancia mide la respuesta de un sistema (celda electroquímica) a la aplicación de una pequeña perturbación impuesta por una señal alterna, ya sea en potencial o en corriente. Al aplicar un potencial sinusoidal, la respuesta será una corriente

AC que contenga la frecuencia de excitación. Esta señal en corriente puede analizarse como una suma de funciones sinusoidales. Ver Figura 2-29:.

Figura 2-29: Respuesta sinusoidal en corriente para un sistema lineal, como respuesta a la aplicación de una señal en potencial [64].



Expresando la señal de excitación como una función del tiempo, se tiene la Ecuación (2.17).

$$E_t = E_0 \text{sen } \omega t \tag{2.17}$$

Donde *E(t)* es el potencial al tiempo *t*, E_0 es la amplitud de la señal, y ω es la frecuencia angular. La relación entre la frecuencia radial ω (Expresada en radianes/segundo), y la frecuencia *f* (expresada en Hertz), está dada por la Ecuación (2.18).

$$\omega = 2\pi f \tag{2.18}$$

En un sistema lineal, la señal de respuesta, I_t está desfasada (φ), y posee una amplitud diferente, I_0 está dado por la Ecuación (2.19).

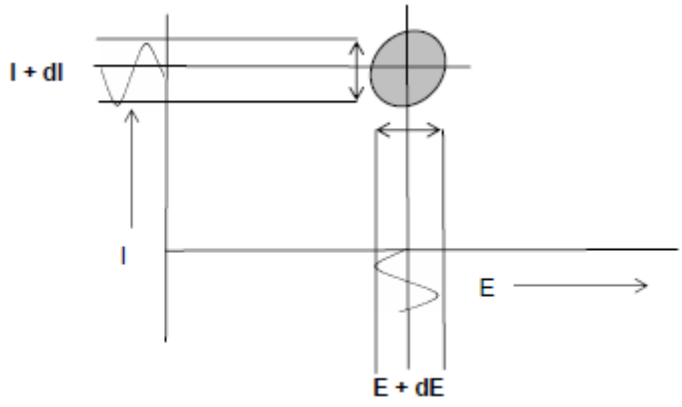
$$I_t = I_0 \text{ sen } (\omega t + \phi) \tag{2.19}$$

Sustituyendo la Ecuación (2.17) y Ecuación (2.19), en la ley de Ohm (((Ecuación (2.16), se obtiene la Ecuación (2.20), que describe la impedancia de transferencia electroquímica del material o sistema en estudio

$$Z = \frac{E}{I} = \frac{V_0}{I_0} \frac{\text{sen } (\omega t)}{\text{sen } (\omega t + \phi)} \tag{2.20}$$

Ahora bien, la impedancia se expresa en términos de la magnitud Z_0 y un ángulo de fase, φ. Al graficar la señal sinusoidal aplicada y la señal de respuesta sinusoidal, se obtiene una gráfica en forma de óvalo conocida como la ―Figura de Lissajous", ver Figura 2-30:.

Figura 2-30: Obtención de la Figura de Lissajous a partir de la señal de entrada y salida en potencial y corriente, respectivamente [64].



Empleando la relación de Euler, se obtiene la Ecuación (2.21).

$$\exp_{j\emptyset} = cos\emptyset + jsen\emptyset \tag{2.21}$$

Se puede expresar la impedancia como una función compleja, en la cual el potencial se describe como en la Ecuación (2.22).

$$E_t = E_0 \exp_{j\omega t} \tag{2.22}$$

y la respuesta en corriente como se expresa en la Ecuación (2.23).

$$I_t = I_0 \exp_{j\omega t - j\emptyset} \tag{2.23}$$

Ahora se expresa la impedancia en términos de un número complejo dado por la Ecuación (2.24).

$$Z = \frac{E}{I} = Z_0 \exp_{j\emptyset} = Z_0 \; cos\emptyset + jsen\emptyset \tag{2.24}$$

La técnica usualmente emplea tres electrodos: uno de trabajo, el de referencia y el contraelectrodo, ensamblados en una celda electroquímica. Cuando se aplica una pequeña magnitud de corriente alterna, tanto el electrodo de trabajo como el contraelectrodo, mide la

impedancia del electrodo bajo estudio y se obtienen los valores para un cambio de fase en un amplio rango de frecuencias de corriente alterna [65].

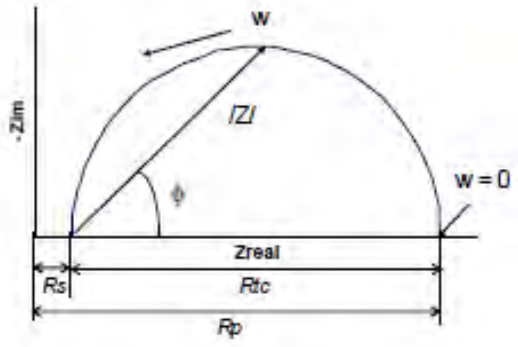
2.2.5.3.1 Representación de los datos de impedancia

Para la representación gráfica de los datos de impedancia obtenidos en un amplio rango de frecuencias usualmente se utilizan los métodos de los diagramas de Bode y Nyquist los cuales permiten hacer la interpretación de los valores obtenidos.

2.2.5.3.1.1 Diagrama de Nyquist.

A partir de la Ecuación (2.24), se observa que la expresión Z_0, está compuesta de una componente real y una imaginaria. Al graficar la parte real en el eje de las abscisas y la parte imaginaria en el eje de las ordenadas, se obtiene el diagrama denominado de Nyquist. La parte imaginaria es por tanto negativa en el diagrama por ello hay que transformarla multiplicando por -1 para poder representarla en el primer cuadrante. Cada punto en el diagrama representa la impedancia a una frecuencia determinada [52]. En la Figura 2-31: se presenta una gráfica típica del Diagrama de Nyquist.

Figura 2-31: Diagrama de Nyquist, Impedancia real vs. Impedancia Imaginaria [64].



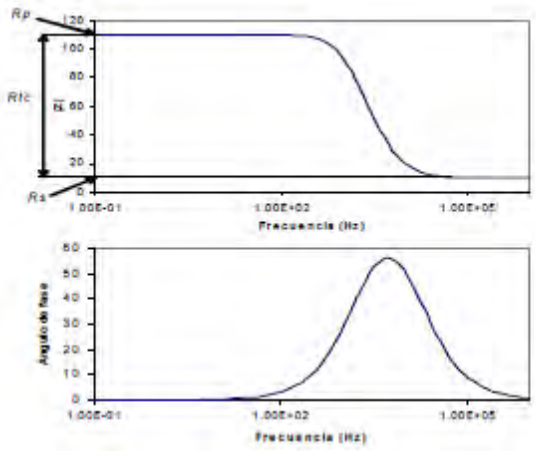
En la Figura 2-31: se observa que los datos de baja frecuencia se localizan en el lado derecho del diagrama y los de altas frecuencias a la izquierda del mismo. En este diagrama, es posible determinar el valor de la resistencia de la solución, al leer el valor de la intersección del diagrama con la Z real cerca del origen. Por otra parte, a valores de bajas frecuencias, la intersección del diagrama con el eje Z real es igual a la suma de la resistencia de la solución (R_s) más la resistencia a la transferencia de carga del electrodo

(R_{tc}), esto es, la resistencia a la polarización (R_p). Por lo que la resistencia a la transferencia de carga, será igual al diámetro del semicírculo [62].

2.2.5.3.1.2 Diagrama de Bode

El diagrama de Bode representa la variación logarítmica del valor absoluto de la impedancia con el logaritmo de la frecuencia, por lo que así se facilita el estudio del comportamiento a través del tiempo y la distancia [56].Ver Figura 2-32:.

Figura 2-32: Diagrama de Bode. Representación el módulo de la impedancia |Z|, y el ángulo de fase vs. el logaritmo de la frecuencia [62].



Por el contrario al diagrama de Nyquist, el de Bode ofrece información explícita acerca de los valores de frecuencia en un punto determinado. A partir de este diagrama, también es posible realizar una determinación de los valores correspondientes a la R_s y R_p e indirectamente de la R_{tc}, y más a aun, analizando recubrimientos, pueden obtenerse la resistencia de poro, al hacerse una lectura directa sobre el eje del log (Z) [65].

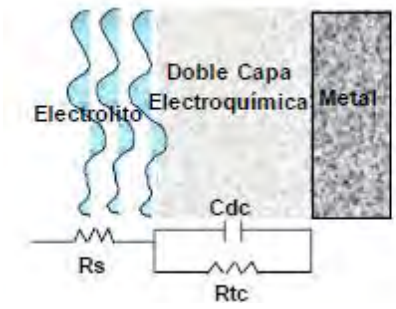
2.2.5.3.1.3 Circuitos eléctricos equivalentes

Con el fin de analizar la variación de la impedancia en una celda electroquímica, es conveniente considerar un circuito equivalente, CE [66-67]. Estos circuitos se construyen mediante la combinación de ciertos elementos de circuitos eléctricos (resistores, capacitores, inductores, etc), los cuales, pueden aproximarse en su comportamiento a un electrodo que se corroe. El circuito equivalente Randles [41] es uno de los más utilizados, especialmente para representar un fenómeno controlado por transferencia de carga, es decir, el comportamiento que sigue un metal desnudo inmerso en un electrolito. Este circuito está formado por una resistencia, R_s, que representa la resistencia del electrolito,

colocado en serie con un circuito paralelo formado por un capacitor, C_{dc}, y otro resistor R_{tc}, los cuales representan la interfase que se corroe. C_{dc} es la capacitancia de la doble capa electroquímica que resulta del ordenamiento de los iones adsorbidos y las moléculas de agua, en tanto R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga, misma que se define por la Ecuación (2.25). Ver Figura 2-33: [64].

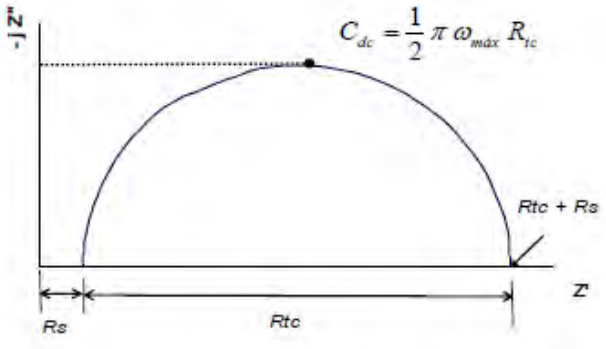
$$R_{tc} = \frac{\beta_c}{i_c} = \frac{b_c}{2.3 i_c} \tag{2.25}$$

Figura 2-33: Circuito Randles [64].



Donde i_c es la densidad de corriente catódica, β_c es el coeficiente exponencial de Tafel y b_c es la pendiente catódica de Tafel (V/década). En un sistema controlado por activación, R_{tc} representa la velocidad de la reacción de corrosión y es una medida d la transferencia de electrones a través de la interfase. En términos del diagrama de Nyquist, el comportamiento de este CE se representa en la Figura 2-34:.

Figura 2-34: Diagrama de Nyquist para el circuito de Randles. Las intersecciones con el eje Z' a altas y bajas frecuencias son R_s y R_{tc} respectivamente [68].

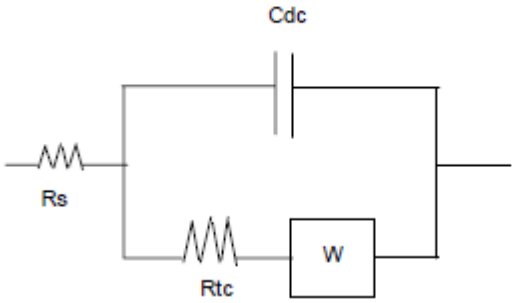


En la práctica es muy poco probable que se presente un caso como el descrito por el circuito de Randles, porque por lo general pueden presentarse efectos debidos

probablemente a la concentración, adsorción de especies y difusión en un metal recubierto, además de los fenómenos de la intercara sustrato/recubrimiento, se presentan las contribuciones del recubrimiento, para lo cual es necesario incluir los parámetros del recubrimiento en el circuito.

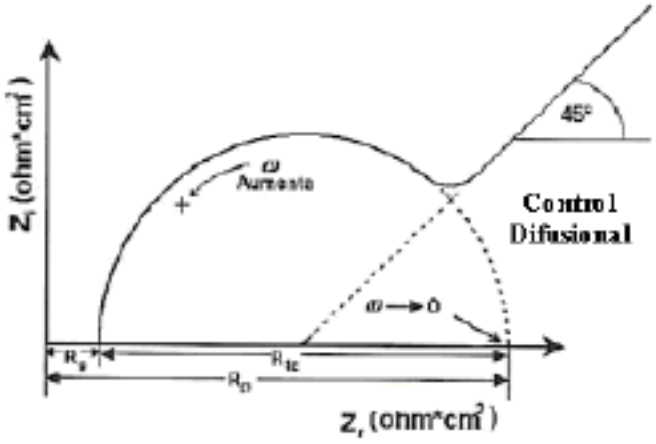
Cuando se presentan fenómenos debidos a la concentración y fenómenos de difusión en el sistema el circuito Randles resulta inadecuado para explicar el comportamiento, por ello se debe proponer un nuevo CE que debe modelarse con la inclusión de una pseudo impedancia, o impedancia de Warburg [69], Z_w , colocada en serie con la resistencia a la transferencia de carga R_{tc}, tal como se muestra en la Figura 2-35:. El elemento de Warburg, describe la impedancia relacionada al proceso de difusión causado por un gradiente de concentración. Su derivación asume la difusión de capa límite en la región de la solución cercana a la superficie, donde las concentraciones de especies son diferentes de las concentraciones en volumen. En la práctica, la conveción en la solución significa que a una distancia de la superficie las concentraciones de especies en solución son constantes y esta distancia es el espesor de capa límite de difusión [64].

Figura 2-35: Circuito equivalente que simula los fenómenos de difusión [64].



En un diagrama de Nyquist, para este circuito equivalente, la impedancia está representada por una línea recta de pendiente de ~ π/4 (45º), esto se muestra en la Figura 2-36:. A altas frecuencias, el término $\omega^{-1/2}$ es muy pequeño, dado que la impedancia de Warburg describe un proceso de transferencia de masa que involucra la difusión iónica, solo puede ser observado a bajas frecuencias. . Se observan dos procesos diferentes: a altas frecuencias un proceso activacional en tanto que, a bajas frecuencias se observa un proceso difusional

Figura 2-36: Diagrama de Nyquist para un sistema controlado por difusión [64].

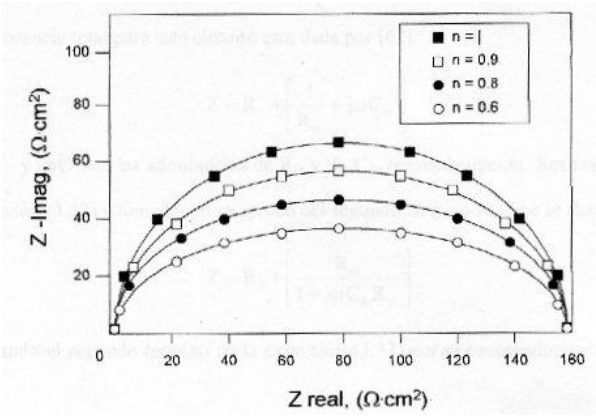


Por otro lado es común, que un espectro de EIS, el diagrama de Nyquist no corresponda a un semicírculo perfecto, sino que presente depresión; por esta razón, para ajustar los datos suele utilizarse un elemento de fase constante, CPE (por sus siglas en inglés). Este CPE es en realidad un artificio matemático que puede representar a varios elementos de un circuito eléctrico. La impedancia de un CPE está dada por la Ecuación (2.26) [70]:

$$Z_{CPE} = Z_0(j\omega)^n \tag{2.26}$$

De acuerdo a esta expresión, cuando $n = 0$, el CPE se comporta como un resistor donde: $R = Z_0$. Si $n = 1$, el CPE se comporta como un capacitor con $C = Z_0^{-1}$. Sin embargo, debido a que el origen físico de la depresión de los espectros de impedancia no se conoce con certeza, el parámetro n hasta el momento también carece de claridad. En términos prácticos, se considera que: cuando n > 0.8 el CPE se comporta como un capacitor [64]. La Figura 2-37: muestra la variación de los diagramas de Nyquist obtenidos mediante la utilización de un CPE con diferentes valores para n.

Figura 2-37: Diferentes espectros de impedancia, obtenidos mediante la utilización de un CPE con diferentes valores para n [64].



2.3 Técnicas de caracterización microestructural

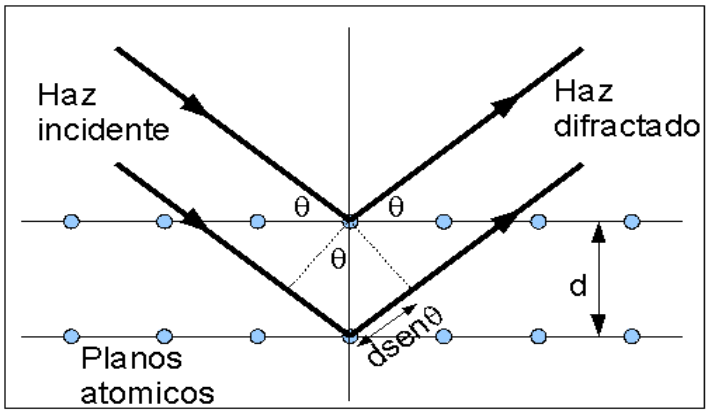
2.3.1 Difracción de Rayos X (XRD)

Las técnicas de difracción de rayos X brindan información acerca de las estructuras cristalinas de los materiales, como las fases presentes, tamaño del cristalito, microtensiones y macrotensiones, parámetro de red, y distancia entre planos. Esto es posible ya que algunas de las longitudes de onda de los rayos X son de la misma longitud de onda que la distancia interplanar de la red cristalina del material estudiado [71]. Esta técnica se basa en la ley de Bragg, la cual plantea que los Rayos X incidentes sobre una muestra cristalina producirán difracción de éstos cuando se cumple la Ecuación (2.27)

$$n\lambda = 2d\,\mathrm{sen}\theta \qquad (2.27)$$

Donde, λ es la longitud de onda de los Rayos X, θ es el ángulo de difracción (medido con respecto a los planos de difracción), d es la separación entre planos y n es el orden de reflexión. Ver Figura 2-38:.

Figura 2-38: Esquema de Difracción de Rayos X en los planos cristalinos de un sólido.



Los Rayos X difractados se analizan según las siguientes características:

Su posición angular respecto al haz incidente (identificación de fases y tensiones). La intensidad depende del plano difractante para una estructura cristalina dada. La fracción de volumen de los granos en condición de difractar nos puede indicar la orientación preferencial. La forma, que relaciona la distribución de la intensidad alrededor del ángulo de difracción [67].

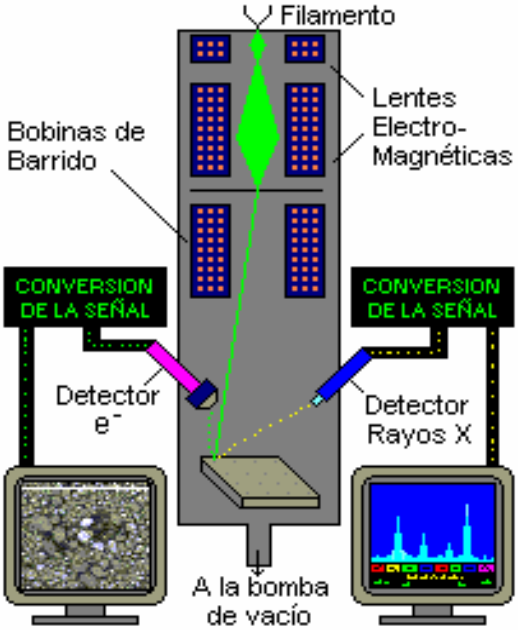
2.3.2 Microscopia de Barrido Electrónico SEM

El microscopio de barrido electrónico logra obtener una imagen y analizar especímenes en bloque. La emisión de electrones del cátodo se da por efecto Schottky o emisión de campo y emisión termoiónica. Los electrones son acelerados a una diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo que puede ser tan bajo como 0.1 KeV o tan alto como 50 KeV. El haz de electrones consiste en un flujo colimado de electrones libres de velocidad elevada [72]. El proceso de funcionamiento es por medio de un haz de electrones acelerados por un alto voltaje y focalizados por medio de lentes magnéticas. La amplificación de la imagen se produce por un conjunto de lentes magnéticas que forman una imagen sobre una placa fotográfica o sobre una pantalla sensible al impacto de los electrones que transfiere la imagen formada a la pantalla de un ordenador [73].

Entre los componentes básicos de un SEM están el cañón de electrones, el cual proporciona una fuente estable de electrones usados para formar el haz de electrones de

sección transversal, dos o más sistemas de lentes (condensadoras y objetiva) encargadas de focalizar el haz, y tubos de rayos catódicos utilizados para el registro y visualización de la imagen. La Figura 2-39:, muestra un esquema general de un SEM.

Figura 2-39: Esquema de los componentes principales de un Microscopio Electrónico de Barrido SEM [74].



Para el estudio de materiales, el SEM es una herramienta práctica que sirve para la caracterización morfológica, la cual tiene sus fundamentos por la amplia variedad de interacciones producidas cuando el haz de luz primario de electrones interacciona con la muestra. En un principio estas interacciones se pueden dividir en dos grandes grupos:

- *Interacciones elásticas*, las cuales sólo afectan las trayectorias del haz de electrones dentro de la muestra sin alterar de manera significativa la energía de éste. Si el haz primario interacciona con el núcleo de los átomos de la muestra, él puede ser dispersado en cualquier dirección. Algunos de estos electrones dispersados tienen la suficiente energía que les permite escapar fuera de la muestra, ellos son llamados electrones retrodispersados.

- *Interacciones no-elásticas o inelásticas*, resultan de la interacción del haz de electrones primario con la energía del espécimen, produciendo los llamados electrones secundarios, los cuales son electrones removidos de la banda de conducción [75].

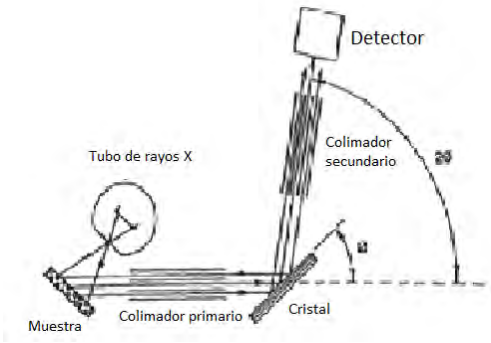
2.3.3 Fluorescencia de Rayos X

La técnica Fluorescencia de rayos X (XRF) es un método no destructivo utilizado para análisis elemental de los materiales. Una fuente de rayos X se utiliza para irradiar la muestra que causa que los elementos de la muestra emitan sus rayos X característicos. Un detector en el sistema se utiliza para medir las posiciones de los picos de fluorescencia de rayos X para cualificar la identificación de los elementos presentes, y para medir las intensidades de los picos para la determinación cuantitativa de la composición. Todos los elementos, con excepción de los elementos livianos H, C, Li, Be, B, N, O y de los elementos transuránicos pueden ser detectados [76].

Desde la década de 1950 el XRF se ha utilizado ampliamente para el análisis de sólidos, polvos, y líquidos. La técnica se extendió a analizar los materiales de película delgada en el década de 1970. El XRF puede utilizarse de forma rutinaria para la determinación simultánea composición elemental y espesor de películas delgadas. La técnica es no destructiva, rápida, precisa, y potencialmente de gran precisión. Los resultados están de acuerdo con otras técnicas de análisis elemental como agente químico húmedo, haz de electrones de excitación, entre oras técnicas [77].

La instrumentación necesaria para llevar a cabo mediciones XRF suele estar compuesta por tres partes principales: la fuente principal de rayos X, el espectrómetro de cristal, y el sistema de detección. Un esquema de rayos X de fluorescencia se muestra en la Figura 2-40:. Los rayos X emitidos por la muestra son causados por alta energía (o longitud de onda corta) incidente los cuales viajan en una dirección determinada y pasan a través del colimador primario. El cristal, orienta el reflejo a partir de un conjunto de planos cristalinos, reflejando una longitud de onda de rayos X, a un ángulo determinado [77].

Figura 2-40: Esquema de la instrumentación de un equipo de Fluorescencia de Rayos X [77].



2.3.4 Microscopía láser confocal

El microscopio confocal se basa en una técnica óptica de imagen para incrementar el contraste y/o reconstruir imágenes tridimensionales utilizando un pinhole espacial, que es un colimador de orificio delimitante. La generación de imágenes 2D comprende: a) barrido línea a línea de la muestra con un haz láser deflectado en el plano X y Y por medio de dos escáneres galvanométricos, b) detección pixel a pixel de la fluorescencia emitida por la muestra por medio de un tubo fotomultiplicador (PMT) y, c) la digitalización de la información contenida en la señal eléctrica provista por el PMT. Así, la imagen obtenida es afectada por la óptica, la apertura confocal, la digitalización de la información de la muestra (tamaño de pixel) y el ruido. Con el fin de minimizar la influencia de este último se emplean dispositivos optoelectrónicos y electrónicos.

De manera detallada, en la Figura 2-41: se presenta el funcionamiento del microscopio láser confocal en el que el objetivo se emplea para enfocar el láser sobre la muestra, donde hay excitación de la fluorescencia. Esta radiación se recolecta en el objetivo y se direcciona sobre el detector a través del espejo dicronico. El rango de longitud de onda de interés se selecciona mediante un filtro de emisión, que también actúa como barrera bloqueando la línea de excitación láser. El pinhole se ubica frente al detector, en el plano conjugado al plano del objetivo. Finalmente, la luz proveniente de los planos superior e inferior al plano confocal se encuentra fuera de foco y gran parte no atraviesa el pinhole, por lo que no contribuye a la formación de la imagen [78].

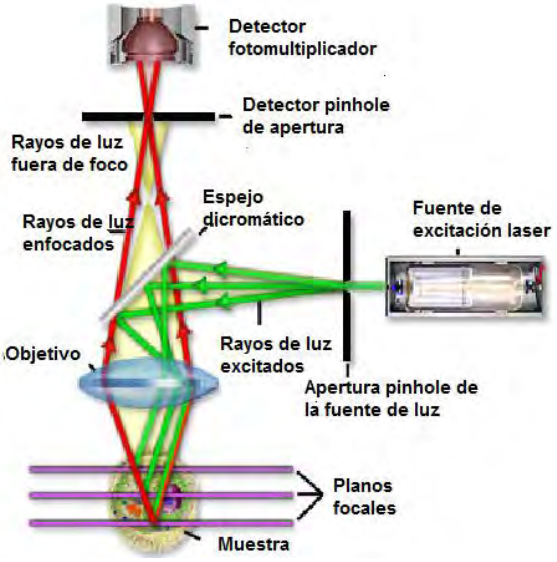



Figura 2-41: Esquema del funcionamiento del microscopio láser confocal [79].