

EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD PROTECTORA DE RECUBRIMIENTOS Ni-SiC y Ni-Co-W DEPOSITADOS POR PROYECCIÓN TÉRMICA

PROTECTIVE CAPACITY EVALUATION OF THERMAL SPRAYED Ni-SiC y Ni-Co-W COATINGS

JUAN E. MONTOYA

Grupo GIPIMME, Universidad de Antioquia, juanesmontoya@yahoo.es

FABIO VARGAS

Grupo GIPIMME, Universidad de Antioquia, vargasf@udea.edu.co

JORGE A. CALDERÓN

Grupo de Corrosión y Protección, Universidad de Antioquia, jacalder@udea.edu.co

Recibido para revisar agosto 22 de 2008, aceptado febrero 6 de 2009, versión final febrero 23 de 2009

RESUMEN: Recubrimientos de aleaciones de alto contenido de níquel, níquel-cobalto-tungsteno y carburo de silicio-níquel fueron depositados mediante rociado térmico y se estudió la capacidad de dichos recubrimientos para proteger un sustrato de acero de la corrosión en un medio agresivo. Los resultados obtenidos muestran que los recubrimientos realizados, a pesar de su porosidad, tienen la capacidad de aislar y proteger al sustrato de sustancias líquidas corrosivas, debido a que la porosidad de los depósitos es aislada y por lo tanto dificulta la difusión de dichas sustancias a través del recubrimiento. Los resultados permiten establecer que el recubrimiento monocapa de níquel tiene buena capacidad de proteger al sustrato y que los sistemas bicapa (níquel / níquel-cobalto-tungsteno) y tricapa (níquel, / níquel-cobalto-tungsteno / carburo de silicio-níquel), mejoran aún más la capacidad protectora del recubrimiento.

PALABRAS CLAVE: Recubrimientos compuestos, corrosión, níquel, proyección térmica.

ABSTRACT: The behavior of thermal sprayed nickel, nickel-cobalt-tungsten and silicon carbide / nickel coatings as coatings to protect steel substrates against corrosion in aggressive environment was studied. In spite of the porosity exhibited by these coatings the obtained results show that they can isolate and protect the substrate against corrosive substances because the pores are not connected and then the diffusion phenomena is more difficult. The results show that the protection capacity of three-layer (nickel / nickel-cobalt-tungsten / silicon carbide - nickel) coatings is higher than those of the bi-layer (nickel / nickel-cobalt-tungsten) and the protection capacity of bi-layer coating is higher than monolayer (nickel) coating.

KEYWORDS: coatings composites, corrosion, nickel, thermal spray.

1. INTRODUCCIÓN

La acción del medio ambiente sobre los metales conduce generalmente a un proceso de corrosión

que lleva al deterioro del metal por medio de una serie de reacciones químicas y electroquímicas superficiales, generando como consecuencia un gran perjuicio económico [1].

La reacción catódica más frecuente es la reducción de oxígeno y la reacción anódica la disolución del metal [2]. Una forma de retardar la degradación de los metales y de protegerlos de la acción del medio ambiente es mediante el uso de recubrimientos. La protección se logra a través de un “efecto barrera” de manera tal que la película retarde la penetración de agua, oxígeno y electrolitos hacia la interfase metal – recubrimiento [3,4]. Además, en forma complementaria, es posible adicionar un “efecto inhibidor” mediante la incorporación de pigmentos específicos [5].

El rociado térmico es en la actualidad una técnica de gran importancia en la tecnología de superficies por sus aportes en la protección anticorrosiva de piezas y estructuras y al aumento de la vida útil de componentes, puesto que mediante ella pueden lograrse recubrimientos de gran versatilidad resistentes a la corrosión y al desgaste [6-9]. La aplicación de estos recubrimientos incluye una amplia gama de usos en la industria, entre ellos puede destacarse el recubrimiento de moldes de procesos de extrusión, herramientas de corte y abrasión. La proyección térmica combina la alta velocidad de las partículas con una relativamente alta temperatura que se produce en el proceso, para producir un recubrimiento. Durante este proceso, el material a proyectar es total o parcialmente fundido y acelerado directamente hacia el sustrato, de tal forma que el recubrimiento se forme por el apilamiento de las partículas proyectadas. [10].

Algunos de los principales problemas que se presentan en la aplicación de recubrimientos por rociado térmico son la porosidad generada y la presencia de micro y macro grietas producidas por la heterogeneidad en los materiales de alimentación o por el rápido enfriamiento del depósito cuando llega al sustrato. Sin embargo, cuando todas estas variables son controladas adecuadamente es posible obtener recubrimientos mediante rociado térmico de buena calidad con porosidades inferiores al 1% [10]. El uso de recubrimientos cerámicos obtenidos mediante rociado térmico ha crecido sustancialmente en los últimos años gracias a su alta resistencia a

la abrasión o al desgaste [11]. Por otro lado, cuando al mismo tiempo se requiere que éstos recubrimientos tengan buena resistencia a la corrosión, se hace esencial minimizar los poros y grietas en el recubrimiento. Ello se logra mediante la deposición conjunta de un material metálico que sirva como ligante de las partículas cerámicas y de mayor resistencia a la corrosión que el sustrato [12]. Los fenómenos de corrosión que se presentan en el sistema sustrato-metal-cerámico pueden ser bastante complejos [13,14], debido a la presencia de interfases entre el sustrato, el recubrimiento metálico y las partículas cerámicas. En este sistema debe considerarse la disolución del recubrimiento metálico en el electrolito o medio de exposición con la consecuente liberación de las partículas cerámicas, la aparición de poros y de micro grietas, además de la formación de pares galvánicos cuando el electrolito alcanza el sustrato [14]. Se ha demostrado [15] que para recubrimientos de WC-Co depositados por rociado térmico el mecanismo de ataque empieza por la corrosión general del cobalto. Cuando se le adiciona Cr al ligante de cobalto la corrosión es más localizada, principalmente entre la unión de las partículas cerámicas con el metal ligante del recubrimiento. Para este tipo de recubrimiento fue evidenciado que el C y el W se disuelven en el ligante de Co durante la deposición del recubrimiento, reduciendo su resistencia a la corrosión [15].

El trabajo presentado en este artículo está orientado a la evaluación de las propiedades anticorrosivas de recubrimientos de Ni-SiC y Ni-Co-W depositados por proyección térmica sobre acero al carbono, con dos diferentes antorchas de proyección. Se presenta el efecto que tiene la deposición con ambas antorchas sobre la porosidad de los recubrimientos y la efectividad de los mismos para aislar el sustrato de acero de un electrolito corrosivo.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Caracterización de Materiales

Los recubrimientos fueron realizados sobre un acero al carbono AISI-SAE 1010. Los

materiales utilizados para los recubrimientos, polvos de Ni “Ultrabond 50000”, Ni-W-Co “Metaceram 29123” ambos de la marca comercial Eutectic Castolin, y SiC de la firma comercial Buehler, fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro de Rayos X Rigaku Miniflex con una fuente de cobre y análisis de energía dispersiva (EDS) por microsonda de Oxford Instruments acoplada al microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5910LV. Todo ello con el fin de determinar su composición, morfología y tamaño de partícula y establecer las condiciones a las que el recubrimiento debe ser depositado sobre el sustrato para obtener una capa bien adherida y con la menor cantidad de defectos posible.

2.2. Obtención de los Recubrimientos

Para la preparación de las muestras de estudio, se utilizó como sustrato acero laminado en frío, en forma de discos de 25,4 mm de diámetro y 3 mm de espesor, los cuales fueron preparados superficialmente mediante chorro abrasivo de arena, con el fin de eliminar óxidos, grasas y otras impurezas y además proporcionar un perfil de anclaje que facilite la adhesión del recubrimiento al sustrato. La composición química del sustrato corresponde a un acero AISI 1010 según la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química del sustrato
Table 1. Chemical composition of the substrate

Elemento	Composición química (% peso)	
	Muestra analizada	Acero AISI 1010
C	0.081	0.08 - 0.13
Mn	0.342	0.3-0.6
S	0.009	0.05(máx)
P	0.012	0.04(máx)

Se utilizaron polvos de Ni, Ni-W-Co y SiC, los cuales fueron mezclados manualmente en diferentes proporciones de acuerdo al depósito requerido. Se realizaron recubrimientos de mono capa de Ni, bicapa Ni/Ni+W+Co y tricapa de Ni/Ni+W+Co/SiC+Ni. La composición de la última capa de los

recubrimientos tricapa fue variable, utilizando relaciones de 90% Níquel – 10% SiC y de 50% Níquel - 50% SiC, porcentajes en peso.

Para la aplicación de los recubrimientos fueron utilizadas las antorchas Eutalloy Ultra Jet y Terodyn de la marca comercial Eutectic-Castolin. El primero es un equipo de proyección y fusión a gas en donde las partículas se adhieren al sustrato por la energía calórica suministrada durante la combustión. El segundo es un equipo de proyección de polvo donde las partículas se adhieren principalmente al sustrato gracias a la energía cinética ganada durante la proyección. Ambos funcionan con la combustión de una mezcla de acetileno y oxígeno como fuente de energía y con material de aporte en forma de polvo; están dotados de un venturi que produce la succión necesaria para introducir el polvo desde un depósito colocado en la misma antorcha hacia la cámara de proyección. Son equipos cuya velocidad de proyección de partículas oscila entre 10 y 100 m.s⁻¹, por ello son considerados de baja velocidad. Para la deposición de los recubrimientos se precalentó la superficie del acero con el fin de evitar un alto gradiente de temperatura entre las partículas depositadas y el sustrato, lo cual puede ocasionar problemas de adherencia y agrietamiento del recubrimiento. La distancia de proyección se ajustó entre 120 y 130 mm. Primero se depositó una capa base de níquel que sirviera como material de unión entre el sustrato y los demás recubrimientos a depositar. Posteriormente se aplicaron las otras capas con los materiales ya mencionados. En la Tabla 2 se presentan las composiciones de los diferentes recubrimientos y su respectiva codificación. Los recubrimientos obtenidos fueron enfriados de forma controlada en arena con el fin de reducir los esfuerzos térmicos producidos debido a la diferencia de dilatación térmica entre el sustrato y el recubrimiento.

2.3 Determinación de la Porosidad del Recubrimiento

Una vez obtenidos los recubrimientos se procedió a cortar las muestras a través de su sección transversal, con un disco diamantado a

200 RPM y con una carga de 100g en la cortadora ISOMET 1000 de la marca comercial Buehler. Posteriormente se realizó montaje en baquelita, desbaste, y pulido en paño con pasta de diamante para el análisis estructural de los recubrimientos. Finalmente

se realizó análisis microestructural de cada uno de los recubrimientos, mediante microscopía electrónica de barrido JEOL JSM-5910LV. Las imágenes obtenidas fueron utilizadas para determinar la porosidad por medio del analizador de imagen IPML-DUTH.

Tabla 2. Composición química de los recubrimientos estudiados

Table 2. Chemical composition of the studied coatings

Composición del los recubrimientos		Terodyn		Eutalloy	
		Nº Muestras	Codificación	Nº Muestras	Codificación
Acero sin recubrimiento		1	P1	1	P2
Capa base	Ni	2	T1-T2	2	E1-E2
Capa base Capa superior	Ni Ni+W+Co	2	T3-T4	2	E3-E4
Capa base Capa intermedia Capa superior	Ni Ni+W +Co 50% SiC+50%Ni *	2	T5-T6	2	E5-E6
Capa base Capa intermedia Capa superior	Ni Ni+W+Co 10% SiC+90%Ni *	2	T7-T8	2	E7-E8

* Porcentajes en peso

2.4 Ensayos de Impedancia Electroquímica

A los diferentes tipos recubrimiento se les realizó por duplicado ensayos de impedancia electroquímica (EIS) en una solución acuosa 0,2M Na₂SO₄. El ensayo con EIS, además de evaluar la resistencia a la corrosión del recubrimiento, permite determinar el efecto de la porosidad y otros defectos estructurales sobre su capacidad para proteger el sustrato sin que existan efectos secundarios de degradación del recubrimiento por interacción con la solución de ensayo, puesto que la perturbación eléctrica que se aplica es de baja amplitud. En los ensayos de impedancia electroquímica se utilizaron como electrodos de trabajo, discos de acero con recubrimiento de 5 cm² de área expuesta, como electrodo auxiliar se usó una malla de platino y como electrodo de referencia un electrodo de sulfato mercurioso (ESS) saturado. El ensayo de impedancia se realizó en modo potencioestático en el potencial de circuito abierto en un rango de frecuencias

entre 100 kHz y 5 mHz, con una amplitud 5 mV de perturbación. Las medidas se realizaron con un potencioestado-galvanostato IM6e de la Bass-Zahner.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Caracterización de Materiales

De acuerdo al análisis químico realizado mediante absorción atómica a los polvos de Ultrabond 50000 de la firma comercial Eutectic Castolin, utilizados para obtener la capa base de Ni, se puede establecer que estos corresponden a una mezcla Ni-Al-C, con los siguientes contenidos de dichos elementos: 97,5% Ni, 2,04% Al y 0,05% de C.

En la Figura 1 se presenta el espectro obtenido en el ensayo de Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) realizado a los polvos Metaceram 29123 de la firma comercial Eutectic Castolin. De acuerdo a dicho espectro se puede establecer que el polvo corresponde a una mezcla de Ni-W-Co-Cr-Fe-Si, como lo

deseado para producir la capa intermedia. En la Figura 2 se presenta el difractograma obtenido en el ensayo realizado a la muestra de SiC de grano 1000 de la firma comercial Buehler, utilizado como recubrimiento final de las muestras tricapa. De acuerdo al difractograma se puede establecer que el SiC posee una estructura cristalina hexagonal y que es de alta pureza, ya que todos los picos obtenidos en el espectro corresponden con los del estándar internacional N° 2933 de carburo de silicio con estructura hexagonal.

Se observó mediante microscopía electrónica de barrido, la morfología y geometría de los polvos de Níquel Ultrabond 50000, con lo cual se pudo establecer que éstos poseen una forma de esferas casi perfectas, con tamaño de partícula entre 21 – 100 µm, según se muestra en la Figura 3.

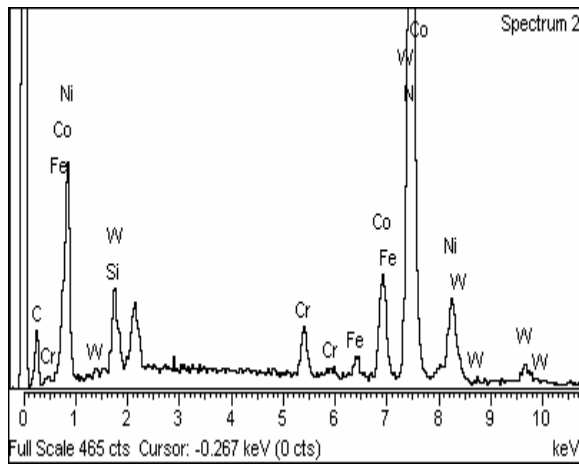


Figura 1. Espectro de EDS de los polvos Metaceram 29123, para la capa intermedia de los recubrimientos

Figure 1. EDS Spectrum of the Metaceram 29123 powders employed to deposit the intermediate layers

Para el polvo Metaceram 29123, fuente de Ni-W-Co, se pudo establecer que estos poseen un tamaño de partícula que varía de acuerdo con cada uno de los elementos que lo constituyen. Las partículas de níquel poseen una forma esférica, con un tamaño entre 20 -100 µm, donde su composición es de 78,84% Ni, 12,81% Cr, 3,11% Fe y 5,23% de Si. Las partículas de tungsteno tienen forma irregular y un tamaño variable entre 30 -100 µm, con una composición de 75,68% W, 18,94% Co y

5,38% de C. Las partículas de cobalto tienen una forma irregular y un tamaño entre 40 -130 µm. Figura 4.

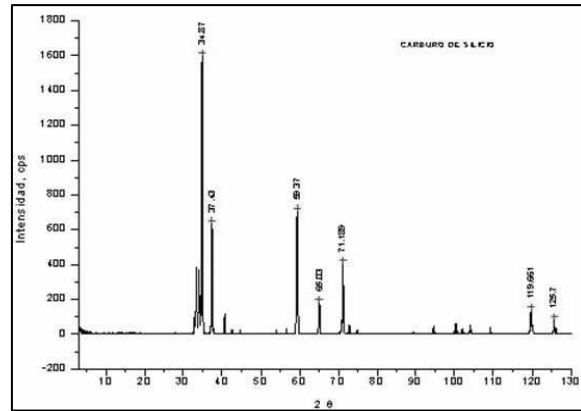


Figura 2. Difractograma del polvo de SiC usado para la capa final de los recubrimientos tricapa
Figure 2. DRX pattern of the SiC powder used to deposit the layer-of-the tri-layered coatings

El análisis realizado a los polvos de SiC, permitió establecer que estos poseen un tamaño de partícula entre 4 – 23µm, tienen una forma irregular y algunos poseen bordes muy agudos. Figura 5.

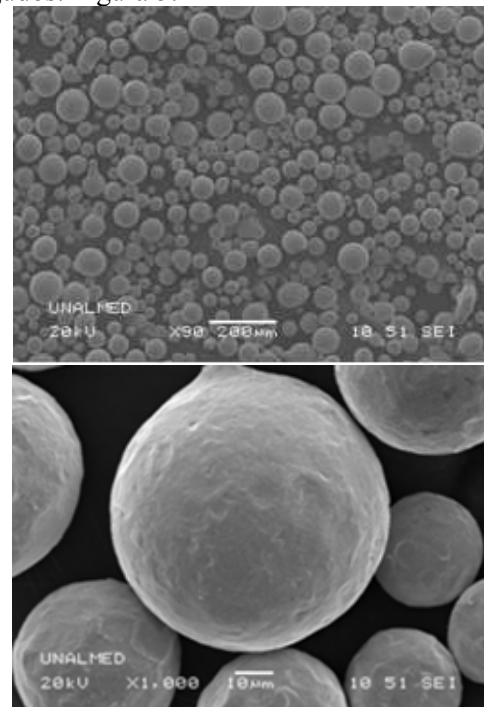


Figura 3. Imagen SEM de las partículas del polvo de Ni utilizado para obtener la capa base de los recubrimientos

Figure 3. SEM image of Ni particles used to deposit the most inner layer

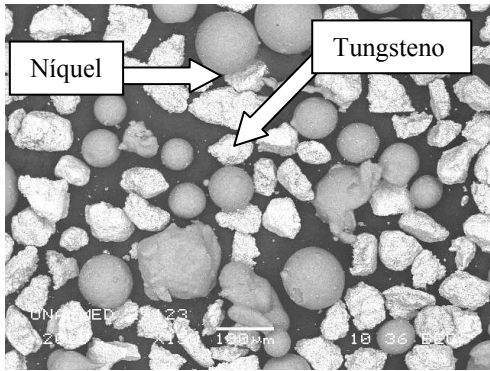


Figura 4. SEM del polvo Metaceram 29123, fuente de Ni-W-Co para la deposición de la capa intermedia

Figure 4. SEM of the Metaceram 29123 powder used to deposit the Ni-W-Co intermediates layer

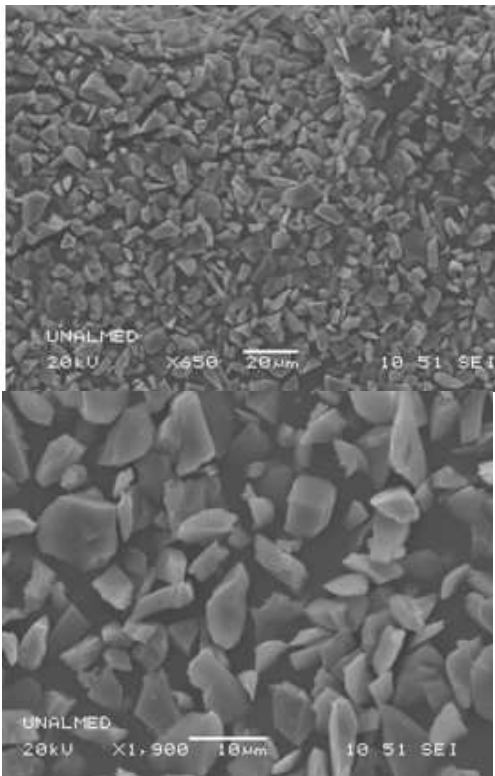


Figura 5. Imagen SEM de las partículas del polvo de SiC utilizado en la capa exterior de los recubrimientos tricapa.

Figure 5. SEM image of the SiC powder used to deposit the most outer layer of the tri-layered coatings.

3.2 Análisis de Porosidad

La determinación del nivel de porosidad de los recubrimientos fue realizada a partir de imágenes SEM de probetas cortadas

transversalmente. Una vez obtenidas las fotomicrografías SEM de las probetas se utilizó un analizador de imágenes para que, mediante contraste, se determinara el porcentaje de porosidad de los recubrimientos.

En las Figuras 6 y 7 se presentan imágenes SEM con las cuales se determinó la porosidad de las muestras. En la Tabla 3 se presenta el espesor y la porosidad promedios de los diferentes recubrimientos obtenidos con las dos antorchas de proyección térmica. Pudo constatar que los espesores de los recubrimientos oscilan entre 57 y 230 μm y el porcentaje de porosidad entre 12,37 % y 24,62 %. A excepción de los recubrimientos 5 y 6, se observa una ligera tendencia a que los recubrimientos obtenidos con la antorcha de proyección térmica “Terodyn” presenten espesores superiores a los obtenidos con la antorcha “Eutalloy”. Esto puede deberse a que la pistola Terodyn permite controlar y manejar un mayor caudal de polvos, lo que permite alcanzar mayores espesores en el mismo tiempo de aplicación. No obstante con la antorcha Terodyn la desviación estándar del espesor es mayor, lo cual significa mayor irregularidad en el recubrimiento. Por otro lado, aunque no se observa una diferencia significativa en el nivel de porosidad de los depósitos obtenidos con ambas antorchas, oscilando en términos generales entre 12,37 y 24,62%, los recubrimientos obtenidos con la antorcha Eutalloy presenta niveles de porosidad un poco menores.

La porosidad en los recubrimientos es superior a la reportada en la literatura para aplicaciones de proyección térmica de alta velocidad (HVOF), que está en entorno a 1% [10]. Sin embargo, otros autores han reportado porosidades mayores aún cuando depositan recubrimientos compuestos con pistolas de alta velocidad, porosidades entorno de 2% [16] y del 8% [17] han sido halladas en procesos HVOF. Es claro entonces que aplicaciones de recubrimientos con antorchas de baja velocidad, como las del presente estudio, y como era de esperarse generan recubrimientos más porosos que los procesos HVOF que tienen velocidades de proyección superiores a los 500 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

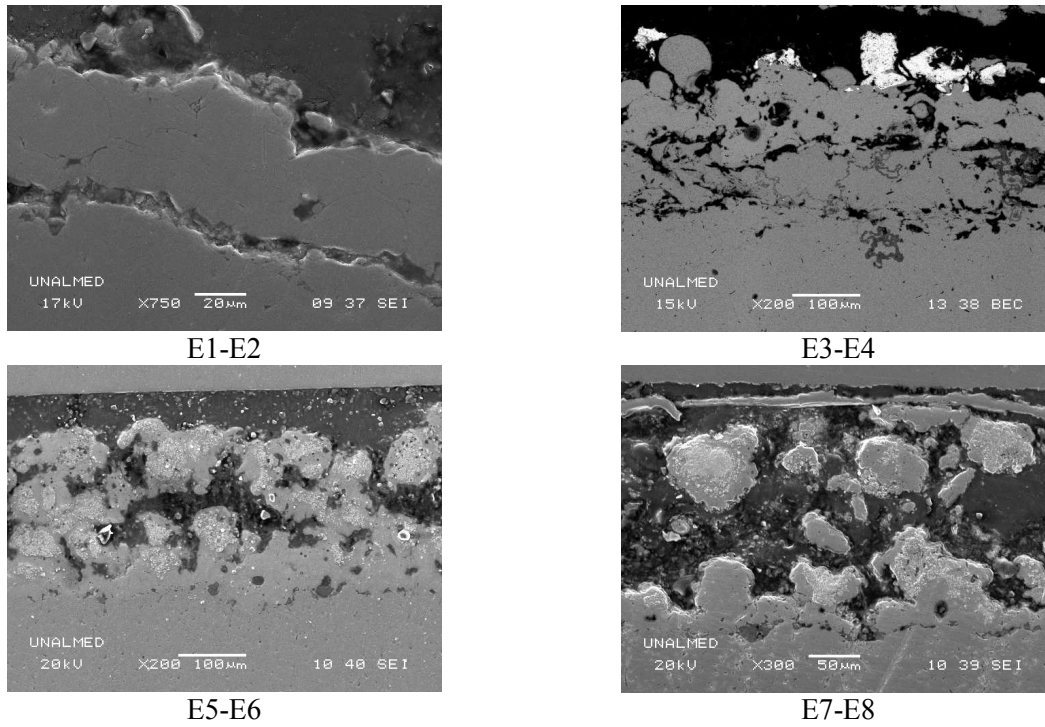


Figura 6. SEM para determinar la porosidad de los recubrimientos obtenidos con la antorcha “Eutalloy”.
Figure 6. SEM used to porosity evaluation of the coatings obtained with Eutalloy gun.

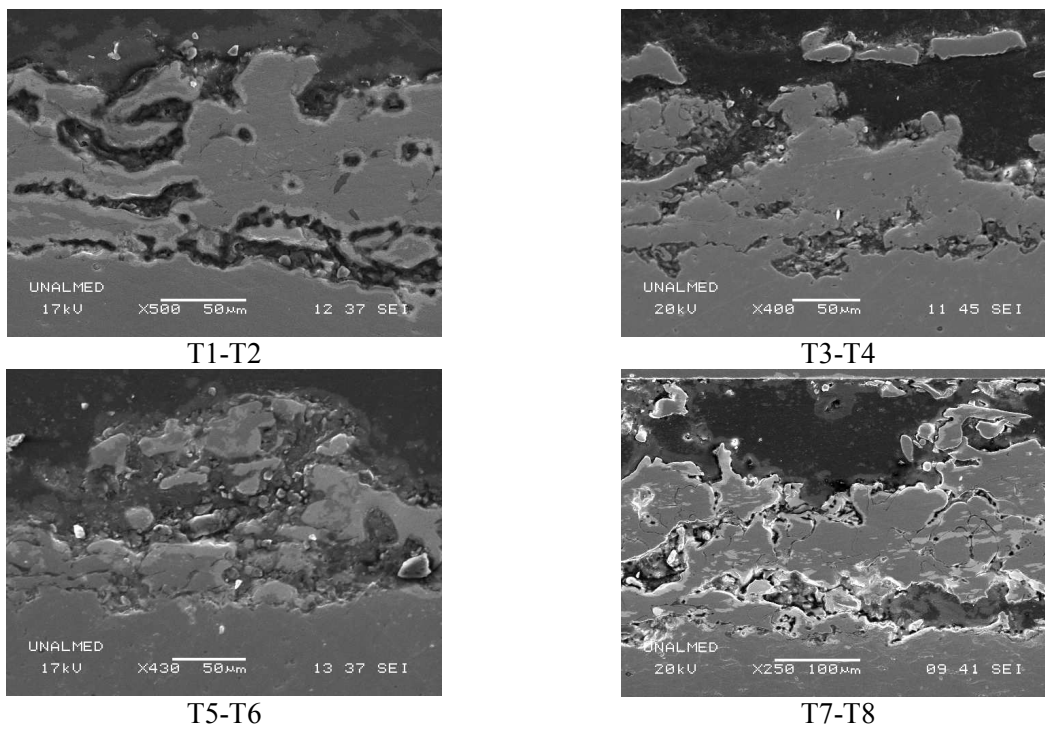


Figura 7. SEM para determinar la porosidad de los recubrimientos obtenidos con la antorcha “Terodyn”.
Figure 7. SEM used to porosity evaluation of the coatings obtained with Terodyn gun

Tabla 3. Espesores y porosidades de los recubrimientos obtenidos con las antorchas Eutalloy Ultra Jet (Ei) y Terodyn (Ti)

Table 3. Thickness and porosity of the coatings obtained with Eutalloy Ultra Jet (Ei) and Terodyn (Ti) thermal-spray guns

Muestras	Espesor promedio (μm)	Porosidad Promedio (%)
E1 y E2	57 \pm 7	17,54 \pm 3,49
T1 y T2	229 \pm 7	23,77 \pm 3,47
E3 y E4	124 \pm 12	19,88 \pm 3,50
T3 y T4	106 \pm 28	19,59 \pm 3,51
E5 y E6	231 \pm 16	18,52 \pm 4,65
T5 y T6	147 \pm 54	24,62 \pm 4,42
E7 y E8	67 \pm 17	12,37 \pm 2,74
T7 y T8	168 \pm 45	17,35 \pm 2,50

El grado de porosidad obtenido en los recubrimientos depositados con las antorchas Eutalloy y Terodyn, difícilmente puede ser remediado aumentando el espesor del recubrimiento, como se muestra en la Tabla 3. Pudo observarse que aun cuando se aumenta el espesor del recubrimiento mediante la adición de una segunda o tercera capa, el nivel de porosidad no disminuye. Esto hace pensar que el grado de porosidad en los recubrimientos es inherente al proceso mismo de deposición de proyección térmica, siendo menor cuando se opera a mayores velocidades de aspersión. El aumento del espesor no necesariamente conlleva a una disminución de la porosidad. Una situación similar fue obtenida por Guilemany y colaboradores [16], quienes estudiaron el efecto del aumento del espesor del recubrimiento en el comportamiento anticorrosivo del mismo, ellos observaron que conforme se aumentaba el espesor del recubrimiento se aumentaba la aparición de grietas por los esfuerzos térmicos generados.

3.3 Ensayos de Impedancia Electroquímica

Con el objetivo de determinar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos y determinar su capacidad de protección y aislamiento del sustrato de una solución acuosa corrosiva, se realizaron ensayos de impedancia electroquímica de muestras de los recubrimientos en una solución 0,2M de Na_2SO_4 y a potencial de circuito abierto. En la Figura 8 se presenta los diagramas de impedancia de dos muestras de acero desnudo,

en la solución de ensayo. Los diagramas presentan arcos parcialmente abiertos, desde los cuales puede leerse la resistencia a la polarización (R_p) extendiendo el arco hasta el eje real de la impedancia en el límite de baja frecuencia [18,19]. Los valores de las R_p del acero desnudo son de aproximadamente 1,2 y 1,8 Kohm.cm^2 .

En la Figura 9 se presentan los diagramas de impedancia electroquímica para las muestras de acero recubiertas mediante rociado térmico con la antorcha Eutalloy. En general los diagramas de impedancia presentan para todos los recubrimientos una forma similar, siendo constituidos por 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 [20]. Sin embargo, no se detecta ningún proceso difusional de especies electroactivas en los diagramas de impedancia, lo que indica que los poros presentes en los recubrimientos no están interconectados ni llegan al sustrato de acero. La resistencia a la polarización (R_p) puede leerse al extrapolar los diagramas al eje real de la impedancia en el límite de baja frecuencia. Las R_p de las muestras con recubrimiento son mucho mayores a las R_p de muestras de acero desnudo, como se muestra en la Tabla 4. Lo anterior indica que los recubrimientos pueden otorgar protección anticorrosiva al sustrato de acero. La resistencia a la polarización del recubrimiento aumenta significativamente con el número de capas. Los valores de R_p de los recubrimientos multicapa están por encima de los 50 kohm.cm^2 , valores bastantes superiores a los reportados por otros estudios de recubrimientos compuestos base Ni [16,21].

En la Figura 10 se presentan los diagramas de impedancia electroquímica para las muestras de acero recubiertas mediante rociado térmico con la antorcha Terodyn. A excepción de las muestras 5 y 6, los diagramas de impedancia de estos recubrimientos difieren de los obtenidos con la antorcha Eutalloy, mostrando además del arco capacitivo a alta frecuencia un arco inductivo a baja frecuencia. Puesto que en estos recubrimientos no se observan procesos

de difusión, podría decirse que al igual que los recubrimientos obtenidos con la antorcha Eutalloy, los poros en el recubrimiento no son continuos ni se encuentran interconectados para llegar al sustrato. Similarmente, los valores de R_p de los recubrimientos multicapa son superiores a los del recubrimiento base Ni, con lo cual se mejora la resistencia a la corrosión de los depósitos.

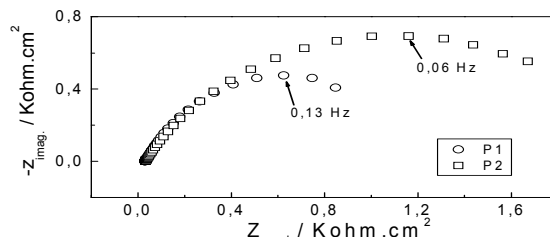


Figura 8. Impedancia de acero al carbono desnudo (P1-P2) en solución 0,2 M de Na_2SO_4
Figure 8. Electrochemical impedance of the uncoated steel substrate (P1-P2) in 0.2M Na_2SO_4

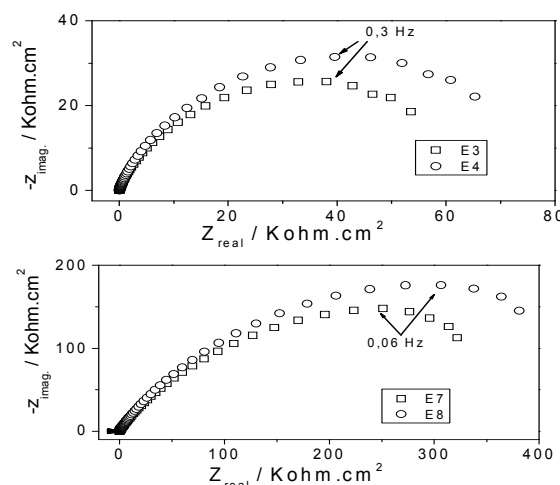
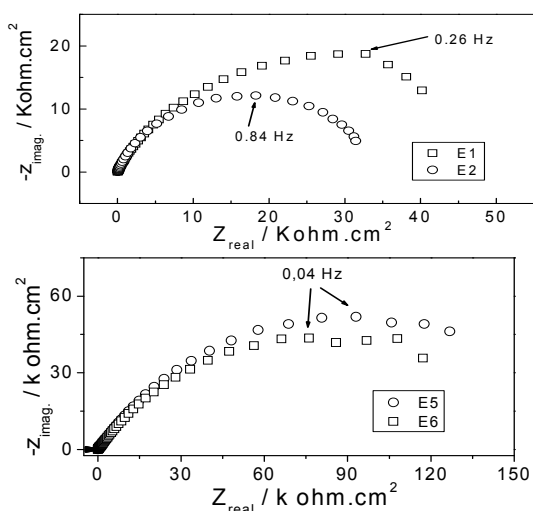


Figura 9 Impedancia de recubrimientos depositados con la antorcha Eutalloy, en una solución 0,2 M de Na_2SO_4
Figure 9. Impedance of coatings deposited with the Eutalloy gun in a 0.2M Na_2SO_4 solution

La impedancia de los recubrimientos obtenidos con la antorcha Eutalloy presentó diagramas constituidos por un único arco capacitivo abierto, mientras que los diagramas de impedancia de los recubrimientos obtenidos con la antorcha Terodyn presentaron además del arco capacitivo, un arco inductivo a bajas frecuencias. Dicho arco inductivo puede estar asociado a procesos de corrosión (disolución) de la matriz de níquel del recubrimiento [19,22,23]. Por otro lado, a excepción de los recubrimientos T5 y T6, los recubrimientos obtenidos con la antorcha Eutalloy presentaron valores de R_p superiores a los valores de R_p de los recubrimientos de la antorcha Terodyn. A esto último puede sumarse que el nivel de porosidad de los recubrimientos obtenidos con la antorcha Eutalloy son un poco inferiores a los correspondientes de la antorcha Terodyn. La antorcha Terodyn tiene la tendencia a

producir recubrimientos más gruesos e irregulares que la antorcha Eutalloy, ver Tabla 3. El incremento de espesor del recubrimiento no siempre significa una mejora significativa en las propiedades anticorrosivas [16]. 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. Adicionalmente, con mayores espesores pueden generarse mayores esfuerzos afectando la adherencia.

El aumento de níquel del 50 % al 90 % en la capa superior del recubrimiento tricapa generó resultados diferentes en las dos antorchas. Mientras en el recubrimiento obtenido con la antorcha Eutalloy el incremento en la R_p fue significativo, pasando de 166 kohm.cm² (muestras E5 y E6) a 400 kohm.cm² (muestras

E7 y E8), los recubrimientos obtenidos con la antorcha Terodyn presentaron valores inferiores de R_p , pasando de 225 kohm.cm^2 (muestras T5 y T6) a 160 kohm.cm^2 (muestras T7 y T8). El aumento de níquel en la capa superior del recubrimiento debería ocasionar un aumento en la resistencia a la corrosión de los recubrimientos, puesto que el Ni fundido ayuda a sellar los poros y a disminuir la heterogeneidad de la superficie [24]. Esto solo sucede en la tricapa obtenida con la antorcha Eutalloy, posiblemente por la capacidad de ésta para fundir fácilmente este material. Por

otro lado, el aumento de partículas cerámicas no fundidas tiende a aumentar la porosidad y la dureza del recubrimiento, aumentando a su vez el nivel de esfuerzos y pudiendo causar la aparición de grietas [17]. Esta última situación parece ser la causante del menor desempeño anticorrosivo observado en los recubrimientos tricapa producidos por la antorcha Terodyn (diagramas T7 y T8). Es siempre recomendable que la capa superior tenga un alto porcentaje de metal fundido, en este caso Ni, para que de ésta manera puedan sellarse los poros y micro grietas generadas.

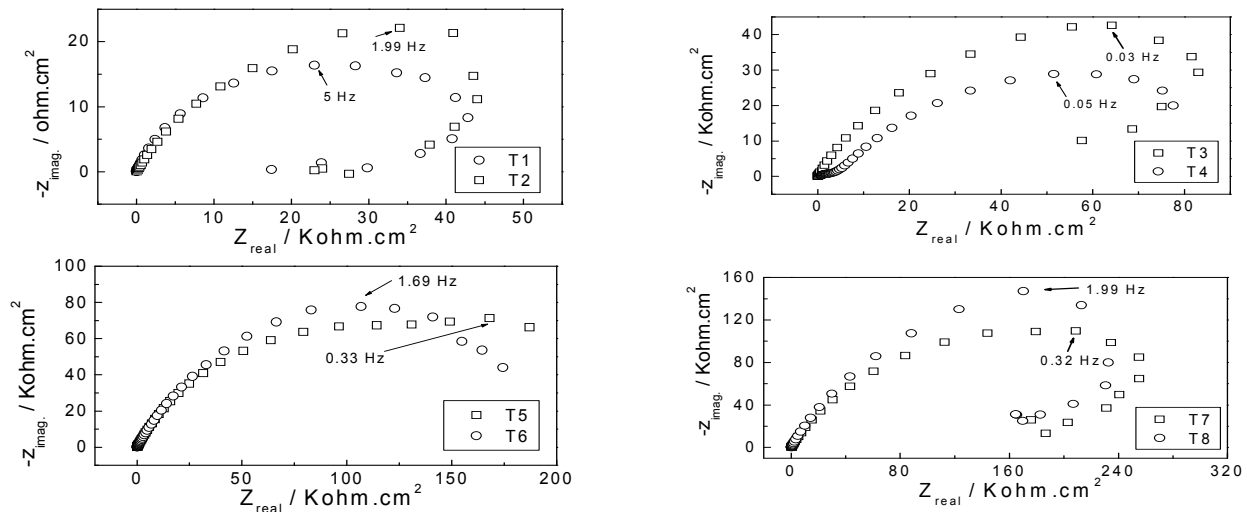


Figura 10. Impedancia de recubrimientos depositados con la antorcha Terodyn, en una solución 0,2 M de Na_2SO_4
Figure 10. Impedance of the coatings deposited with the Terodyn gun in a 0.2M Na_2SO_4 solution

4. CONCLUSIONES

1. Los resultados obtenidos permiten establecer que los recubrimientos depositados por proyección térmica, a pesar de su alta porosidad, tienen la capacidad de aislar y proteger al sustrato de sustancias líquidas, debido a que la porosidad de dicho material es aislada y por lo tanto dificulta la difusión de especies corrosivas a través del recubrimiento.

2. La resistencia a la polarización de los recubrimientos compuestos son significativamente superiores a los de la matriz de níquel, lo cual significa un aumento en las propiedades anticorrosivas del recubrimiento otorgado por la incorporación de las partículas

cerámicas. Sin embargo, el aumento excesivo de partículas cerámicas de SiC puede ocasionar una disminución en la resistencia a la corrosión de los recubrimientos, debido al mayor número de partículas cerámicas no fundidas. Esto dificulta que el Ni ayude a sellar los poros y a disminuir la heterogeneidad de la superficie. Esto no fue observado en los recubrimientos obtenidos con la antorcha Terodyn.

3. La porosidad e irregularidad de los recubrimientos obtenidos por la antorcha Terodyn son algo superiores a los recubrimientos obtenidos con la antorcha Eutalloy. Ello hace que las propiedades anticorrosivas de los últimos sean ligeramente superiores.

Tabla 4. Valores de resistencia a la polarización (Rp) de los recubrimientos obtenidos mediante EIS
Table 4. Polarization resistance values (Rp) obtained by electrochemical impedance

Recubrimiento	Muestra	Rp KΩ.cm ²	Rp prom. KΩ.cm ²
Acero desnudo	P1	1,1	1,7
	P2	2,2	
Capa base de Ni	E1	51,6	43,5
	E2	35,4	
	T1	18,0	22,5
	T2	25,0	
Ni + (Ni+W+Co)	E3	66,6	73,3
	E4	80,0	
	T3	80,3	70,4
	T4	60,9	
Ni + (Ni+W+Co) + (50%SiC+50% Ni)	E5	174,8	165,9
	E6	156,9	
	T5	254,6	225,5
	T6	206,6	
Ni + (Ni+W+Co) + (10%SiC+90% Ni)	E7	448,5	400,9
	E8	353,3	
	T7	156,0	160,0
	T8	164,3	

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad de Antioquia, a Colciencias y al Centro de Excelencia en Nuevos Materiales (contrato 043-2005) por el apoyo a este proyecto.

REFERENCIAS

- [1] G. H. KOCH, M. P.H.BRONGERS, N. G. THOMPSON, Y. P. VIRMANI, J. H. PAYER. Corrosion costs and preventive strategies in the United States. Report by CC Technologies Laboratories, Inc. to Federal Highway Administration (FHWA), Office of Infrastructure Research and Development, Report FHWA-RD-01-156, September 2001.
- [2] PHILIPPE MARCUS, Corrosion mechanisms in theory and practice, Ed: Marcel Dekker, 2002.
- [3] D. M. ESCOBAR, C ARROYAVE, F. JARAMILLO, O. R. MATTOS, I. C. MARGARIT, J. CALDERÓN. “Electrochemical assessment of magnetite anticorrosive paints” *Revista de Metalúrgia*. Vol Extr, 97 – 103, 2003.
- [4] U. SCHULZ, M. PETERS, FR.-W. BACH, G. TEGEDER, “Graded coatings for thermal, wear and corrosion barriers”, *Materials Science and Engineering A* 362 , 61–80, 2003.
- [5] B. R. CHAKRABORTY; K. VERMA, “Studies of a new inhibitive pigment for the corrosion control of mild steel in fertilizer plants” *Corrosion Prevention & Control*, 34, 127-132, 1987.
- [6] C. WASSERMAN, “Development of the thermal spray (TS) industry into year 2000 from a spray shop point of view”, in: Proceedings of the United Thermal Spray Conference, Düsseldorf, ISBN: 3-87155-653-X, 1-4, 1999
- [7] S. TOBE, “A review on protection from corrosion, oxidation and hot corrosion by thermal spray coatings”, in: Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference, Nice, ISBN: 0-87170-659-8. 3–12, 1998.
- [8] R.C. TUCKER, “A review of alternative coatings for wear and corrosion resistance”, in: Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference, Nice, ISBN: 0-87170-659-8, 103-110, 1998.
- [9] C. REIGNIER, A. Sturgeon, “HVOF sprayed WC–CoCr as a generic coating type for replacement of hard chrome”, in: Proceedings of the International Thermal Spray Conference, Essen, ISBN: 3-87155-783-8. 12-16, 2002.
- [10] L. PAWLOWSKI, The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings, Wiley, West Sussex, PO19 IUD, England, 1995.

- [11] T. HODGKIESS, A. NEVILLE, S. SHRESTHA, “Electrochemical and mechanical interactions during erosion–corrosion of a high-velocity oxy-fuel coating and a stainless steel”. *Wear*, 233–235, 623–634, 1999.
- [12] J. CREUS U, H. MAZILLE, H. IDRISSE, “Porosity evaluation of protective coatings onto steel, through electrochemical techniques”, *Surf. Coat. Technol.* 130, 224–232, 2000.
- [13] J.M. PERRY, A. NEVILLE, V. WILSON, T. Hodgkies, “Assessment of the corrosion rates and mechanisms of a WC–Co–Cr HVOF coating in static and liquid–solid impingement saline environments”. *Surf. Coat. Technol.* 137, 43, 2001.
- [14] V.A.D. SOUZA, A. NEVILLE, “Linking electrochemical corrosion behaviour and corrosion mechanisms of thermal spray cermet coatings (WC/CrNi and WC/CrC/CoCr)”, *Materials Science and Engineering A* 352, 202–211, 2003.
- [15] A.M. HUMAN, H.E. Exner, “The relationship between electrochemical behaviour and in-service corrosion of WC based cemented carbides”. *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* 15, 65–71, 1997.
- [16] J.M. GUILMANY, J. FERNANDEZ, J. DELGADO, A.V. BENEDETTI, F. CLIMENT. “Effects of thickness coating on the electrochemical behaviour of thermal spray Cr C –NiCr coatings”. *Surface and Coatings Technology* 153, 107–113, 2002.
- [17] GANG JI, OMAR ELKEDIM, THIERRY GROSDIDIER. Deposition and corrosion resistance of HVOF sprayed nanocrystalline iron aluminide coatings. *Surface & Coatings Technology* 190, 406–416, 2005.
- [18] ISRAEL EPELBOIN AND MICHEL KEDDAM, “Faradaic Impedances: Diffusion Impedance and Reaction Impedance”. *Journal of the Electrochemical Society* Vol. 117, No. 8, 1052–1056, 1970.
- [19] FLORIAN MANSFELD “Analysis and Interpretation of EIS Data for Metals and Alloys” Technical Report N° 26 Solartron Analytical, 1–14, 1999.
- [20] F.L. FRAGATA, C.R. MUSSOI, C.F. MOULIN, I.C.P. MARGARIT, AND O.R. MATTOS. “Influence of extender pigments on the performance of ethyl silicate Zinc-Rich paints”, *J. Coat. Tech.* vol. 65, N° 816, 103–109, 1993.
- [21] P.H. SUEGAMA, C.S. FUGIVARA, A.V. BENEDETTI, J.M. GUILMANY, J. FERNÁNDEZ, J. DELGADO “The influence of gun transverse speed on electrochemical behaviour of thermally sprayed Cr₃C₂–NiCr coatings in 0.5 M H₂SO₄ solution. *Electrochimica Acta* 49, 627–634, 2004.
- [22] MICHEL KEDDAM, OSCAR ROSA MATTOS, AND HISASI TAKENOUTI. “Reaction Model for Iron Dissolution Studied by Electrode Impedance”. *Journal of the Electrochemical Society* Vol 128 N 2, 257–266, 1981.
- [23] HUNDAL JUNG, AKRAM ALFANTAZI “An electrochemical impedance spectroscopy and polarization study of nanocrystalline Co and Co–P alloy in 0.1M H₂SO₄ solution”. *Electrochimica Acta* 51 1806–1814, 2006.
- [24] P. NIRANATLUMPONG, H. KOIPRASERT. Improved corrosion resistance of thermally sprayed coating via surface grinding and electroplating techniques. *Surface & Coatings Technology* 201, 737–743, 2006.