

INFLUENCIA DE LA POROSIDAD EN LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS DEPOSITADOS MEDIANTE PROYECCIÓN TÉRMICA

Influence of the porosity in corrosion resistance of thermal spray coatings

RESUMEN

Los recubrimientos depositados por proyección térmica poseen poros y otros defectos estructurales propios de las condiciones a las que son aplicados; por lo tanto, es importante determinar si a pesar de estos defectos, los recubrimientos protegen al sustrato de los efectos nocivos de la corrosión. En este trabajo se depositaron recubrimientos de níquel, níquel-cobalto-tungsteno y carburo de silicio-níquel sobre sustratos de acero al carbono, mediante proyección térmica por combustión y se estudió su capacidad de proteger al sustrato contra efectos corrosivos mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, utilizando como electrolito Na_2SO_4 0,2M. Además se analizó su estructura mediante microscopía electrónica de barrido y se determinó su porosidad a través de análisis digital de imágenes. Los resultados obtenidos permiten establecer que los recubrimientos obtenidos proporcionan una buena capacidad protectora, ya que estos poros no se encuentran interconectados.

PALABRAS CLAVES: Recubrimientos, proyección térmica, resistencia a la corrosión, impedancia electroquímica.

ABSTRACT

Thermal spray coatings have pores and others structural defects, it is characteristics of the application process, therefore is very important to determine if in spite of these defects the coating protects to the substrate of the corrosion effects. In this work coatings of nickel, nickel-cobalt-tungsten and silicon carbide-nickel were deposited on a steel substrate by means of thermal flame spray and was studied your capacity to protect to the substrate against corrosive effects by means of impedance electrochemical spectroscopy (IES), using Na_2SO_4 0,2M like electrolyte. In addition the structure of the samples was analyzed by means of scanning electronic microscopy (SEM) and the porosity was determined by digital images analysis. Results obtained allow to establish that this coatings provide a good protective capacity, since this porosity is isolated.

KEYWORDS: Coatings, Thermal spray, s, thermal spray, corrosion resistance electrochemical impedance.

1. INTRODUCCIÓN

Con el desarrollo de la ingeniería de superficies y especialmente de procesos como el rociado térmico por combustión, se ha podido depositar recubrimientos de aleaciones especiales y de materiales cerámicos, los cuales están compuestos por capas que se depositan sobre un sustrato con el propósito de mejorar sus propiedades o de restaurar sus dimensiones. Estos recubrimientos han resultado ser una alternativa técnica y económicamente favorable para la solución de problemas de desgaste, corrosión, corrosión – erosión, corrosión a alta temperatura y daños por hidrógeno entre otros.

A pesar de los avances en la proyección térmica que han permitido obtener recubrimientos densos y con estructura homogénea; el corto tiempo de residencia de las partículas y demás parámetros inherentes al proceso hacen que la estructura del recubrimiento tenga poros y otros defectos que pueden permitir la permeación de líquidos y gases a través de la capa, poniendo en riesgo su capacidad de proteger al sustrato de ambientes agresivos que le pueden generar corrosión [1].

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para la preparación de las muestras, se utilizó como sustrato acero al carbono AISI 1010 en forma de láminas circulares de 25,4 mm de diámetro y 3 mm de espesor, las cuales fueron preparadas superficialmente mediante

Juan Esteban Calle

Ingeniero de Materiales
Universidad de Antioquia
juancalle@udea.edu.co

Fabio Vargas

Ingeniero Metalúrgico, MSc. en
Metalurgia
vargasf@udea.edu.co

Jorge Calderon

Ingeniero Metalúrgico, MSc. en
Ciencias Químicas, DSc. en
Ingeniería Metalúrgica y de
Materiales
Universidad de Antioquia
jcalder@udea.edu.co

chorro abrasivo de arena, con el fin de eliminar óxidos y otras impurezas y proporcionar un perfil de anclaje que facilite la adhesión del recubrimiento al sustrato. Posteriormente, se utilizó la antorcha Terodyn de la marca comercial Eutectic-Castolin con la cual se depositaron recubrimientos con la composición química que se describe en Tabla 1.

Características de las probetas de ensayo		Código de la muestra	
		Tipo de antorcha	
		Terodyn	Eutalloy
Acero sin recubrimiento		P1-P2	
Capa base	Ni	T1-T2	
Capa base	Ni	T3-T4	
Capa superior	50% Ni + 50% W		
Capa base	Ni	T5-T6	
Capa intermedia	50% Ni + 50% W		
Capa superior	50% SiC + 50% Ni		
Capa base	Ni	T7-T8	
Capa intermedia	50% Ni + 50% W		
Capa superior	10% SiC + 90% Ni		

Tabla 1. Diseño experimental seguido para el estudio de recubrimientos depositados mediante rociado térmico por combustión sobre sustratos de acero.

A las muestras obtenidas se les realizó por duplicado el ensayo de impedancia electroquímica (EIS) en una solución acuosa de Na_2SO_4 0,2M, utilizando un electrodo de sulfato saturado como electrodo de referencia y una malla de platino como electrodo auxiliar. El ensayo de impedancia se realizó en modo potenciostático en el potencial de circuito abierto en un rango de frecuencias entre 100 kHz y 5 mHz, con una amplitud 5 mV.

Una vez terminados los ensayos, las muestras se cortaron a través de su sección transversal con una cortadora de disco adiamantado a 200 RPM y con una carga de 100g. Este corte comenzó por el lado del recubrimiento para evitar esfuerzos de tracción que puedan generar desprendimiento del recubrimiento garantizando una buena superficie de análisis. Posteriormente se realizó el montaje, desbaste y pulido con pasta de diamante de las muestras a analizar. Las imágenes obtenidas en el microscopio electrónico de barrido sirvieron para determinar la porosidad por medio del analizador de imágenes IPML-DUTH.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1, 2, 3, 4 y 5 se presentan los diagramas de impedancia obtenidos para cada una de las muestras ensayadas en una solución 0,2 M de Na_2SO_4 a temperatura ambiente, en los que se aprecia buena

reproducibilidad de los resultados. Como se puede apreciar, los diagramas están 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 [2]. 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 le permiten a la solución de trabajo llegar al sustrato de acero. La resistencia a la polarización (R_p) puede determinarse mediante extrapolación de los diagramas al eje real de la impedancia en el límite de baja frecuencia. La R_p de las muestras con recubrimiento es mucho mayor que la obtenida para las muestras de acero desnudo, ello indica que los recubrimientos pueden otorgar muy buena protección anticorrosiva al sustrato de acero.

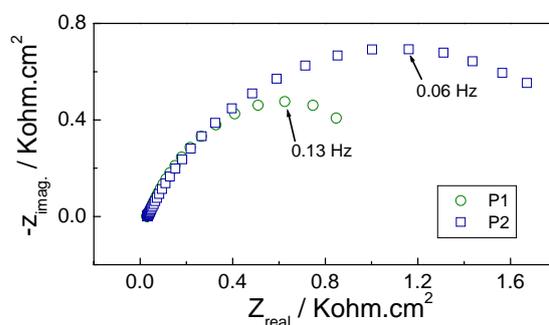


Figura 1 Diagrama de Nyquist para las muestras P1 - P2 ensayadas en una solución 0,2 M de Na_2SO_4 a temperatura ambiente

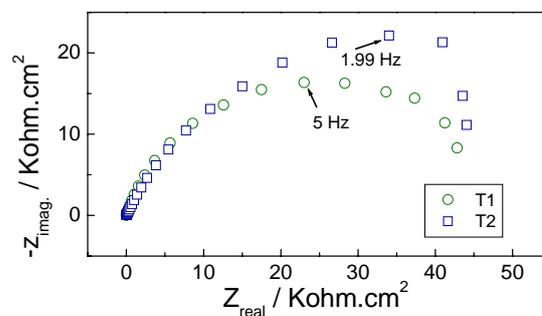


Figura 2. Diagrama de Nyquist para las muestras T1-T2 depositadas con la antorcha Terodym 2000 ensayadas en una solución 0,2 M de Na_2SO_4 a temperatura ambiente.

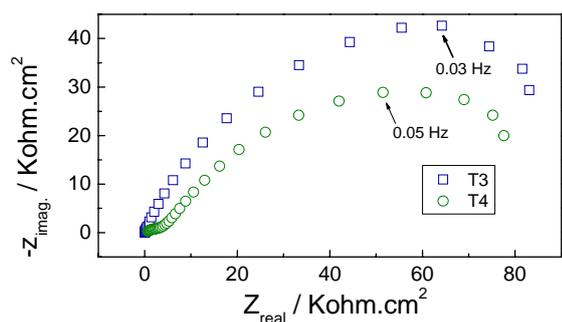


Figura 3. Diagrama de Nyquist para las muestras T3-T4 depositadas con la antorcha Terodym 2000 ensayadas en una solución 0,2 M de Na₂SO₄ a temperatura ambiente.

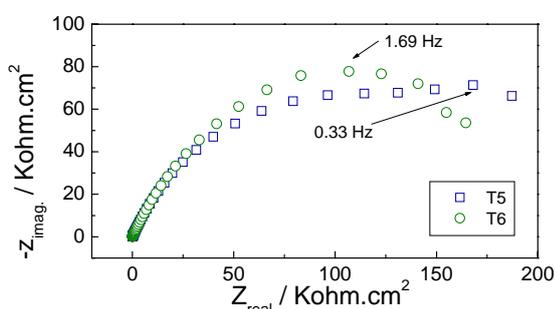


Figura 4. Diagrama de Nyquist para las muestras T5-T6 depositadas con la antorcha Terodym 2000 ensayadas en una solución 0,2 M de Na₂SO₄ a temperatura ambiente.

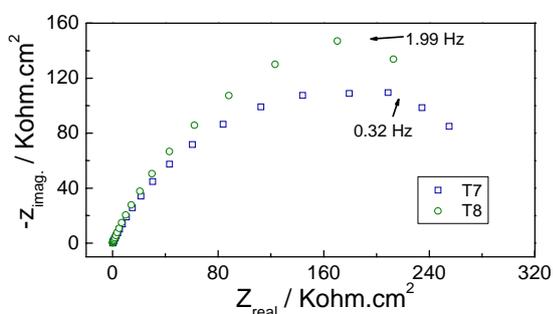


Figura 5. Diagrama de Nyquist para las muestras T7-T8 depositadas con la antorcha Terodym 2000 ensayadas en una solución 0,2 M de Na₂SO₄ a temperatura ambiente.

Como puede observarse, el acero posee una R_p entre 1,2 y 2 kohm.cm², el recubrimiento monocapa de níquel aumenta la R_p a aproximadamente 50 kohm.cm², mientras que el recubrimiento bicapa aumenta la R_p a aproximadamente 85 kohms.cm². Finalmente los recubrimientos tricapa incrementan la R_p a más de 150 kohm.cm², existiendo una diferencia significativa en las R_p dadas por los recubrimientos con diferentes contenidos de SiC en la capa superior. Se observó que los recubrimientos con menor contenido de SiC, probetas T7-8, presentaron incremento importante en la R_p comparado con los recubrimientos con mayor contenido

de SiC, probetas T5-6. Al parecer el incremento de SiC en la capa superior aumenta la porosidad en el recubrimiento, lo cual puede ocasionar una disminución de las propiedades anticorrosivas; esto se debe a que el aumento del SiC disminuye la capacidad de sinterización del recubrimiento con lo cual se aumenta la probabilidad de que el material sin fundir forme vacíos o poros en el material.

En las Figuras 6, 7 y 8 se muestra la estructura de algunos de los recubrimientos depositados, las cuales fueron utilizadas para la determinación de la porosidad.

Como se puede apreciar, los recubrimientos no presentaron problemas de adherencia o fractura durante su aplicación o en el enfriamiento, que puedan poner en riesgo su capacidad protectora.

Aunque la porosidad oscila entre 17 y 24 % se puede observar que los poros no están comunicados entre sí ni con la superficie del sustrato y por lo tanto, no afectan la capacidad protectora, corroborando lo observado mediante las pruebas de impedancia.

En la Tabla 2 se presenta un resumen de los resultados de la porosidad y de impedancia electroquímica obtenidos en los análisis realizados.

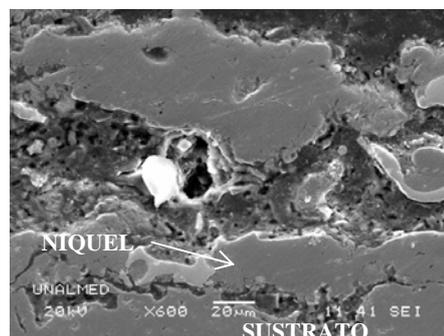


Figura 6. Estructura de las muestras T3 y T4 utilizada para determinación de la porosidad.

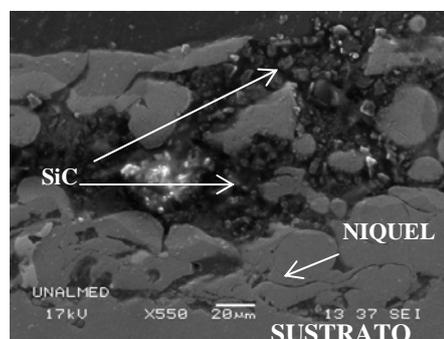


Figura 7. Estructura de las muestras T5 y T6 utilizada para determinación de la porosidad.

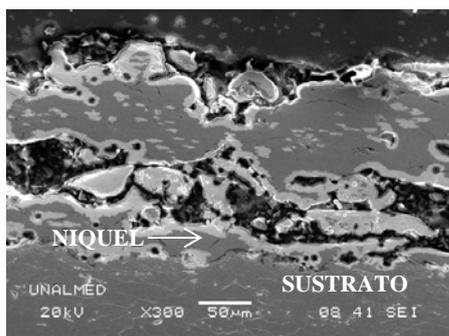


Figura 8. Estructura de las muestras T7 y T8 utilizada para determinación de la porosidad.

Muestras	Porosidad		Resistencia a la polarización (Kohm. cm ²)
	Promedio (%)	Desviación estándar	
P1 y P2	--	--	1,2 - 2
T1 Y T2	23.77%	3.47%	50
T3 Y T4	19.59%	3.51%	85
T5 Y E6	24.62%	4.42%	180 - 210
T7 Y T8	17.35%	2.50%	250

Tabla 2 Porosidad y resistencia a la polarización de los recubrimientos evaluados

De los resultados del análisis digital de imágenes y de impedancia electroquímica realizados a cada una de las muestras, ver tabla 2, se puede apreciar que en general la tendencia es que los recubrimientos tricapa tienen una mayor capacidad para proteger al sustrato de la corrosión.

Con la utilización de materiales como el carburo de silicio y el tungsteno en los recubrimientos bicapa y tricapa se esperaba que la porosidad fuera mayor debido a que estos materiales no funden por las temperaturas alcanzadas por la llama de la antorcha, pero debido a la utilización de níquel como aglutinante, la porosidad fue menor a la esperada, debido a que el níquel fundido ocupa los intersticios vacíos dentro de la capa

En los recubrimientos en los que se utilizó una menor cantidad de SiC dentro de la tricapa (muestras T7 – T8), el contenido de poros fue menor que el de las muestras con mayor contenido de SiC en la tricapa (muestras T5 – T6), lo cual había sido planteado como hipótesis de acuerdo con los resultados de las pruebas de impedancia.

3. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Los resultados obtenidos permiten establecer que los recubrimientos a pesar de los poros y otros defectos estructurales, tienen la capacidad de aislar y proteger al sustrato de sustancias líquidas.

- En el recubrimiento tricapa, a medida que aumenta la cantidad de SiC, disminuye la capacidad de protección, esto puede ser atribuido a que a medida que aumenta el SiC, disminuye la capacidad de sinterización del recubrimiento, por lo que se obtiene una estructura más porosa y por lo tanto más permeable.
- La porosidad es un factor que influye en la resistencia a la corrosión, pero no de una manera determinante, ya que la porosidad que posee este tipo de recubrimientos no es interconectada y no permite el contacto entre el sustrato y sustancias líquidas que puedan hacer parte del medio circundante.

BIBLIOGRAFÍA

1. Vargas F. Carretero P., Calderón W., *Memorias del Curso de Termorociado*, I Congreso Internacional de Materiales – II Encuentro Nacional de Ciencia y Tecnología de Materiales, 2001.
2. 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 (1993) pp.103-109.
3. Davis J. ASM International. *Handbook of thermal spray technology*. 2004, pp. 266 - 268.
4. Alberto A. Sagüés, John T. Wolan, Agustín De Fex and Timothy J. Fawcett “*Impedance behavior of nanoporous SiC*” *Electrochemical Acta*, Volume 51, Números 8-9, Enero 20 de 2006, pp 1656-1663
5. *Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements*. ASTM G106– 89 (Reapproved 2004)