

**Resistencia a la corrosión
de recubrimientos de Cr_2O_3
medida mediante EIE**

Corrosion resistance of Cr_2O_3
coatings measured through EIS

Laura Marcela Dimate Castellanos*
Jhon Jairo Olaya Flórez**
José Edgar Alfonso Orjuela***
Universidad Nacional de Colombia

* M.Sc. en Ingeniería - Materiales y Procesos, Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, ldimate@corrosion.uis.edu.co.

** Ph.D. en Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México. Profesor asociado, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica. Universidad Nacional de Colombia. jjolaya@unal.edu.co.

*** Ph.D. en Física, Universidad Autónoma de Madrid, director Grupo de Ciencia de Materiales y Superficies, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia. jealfonsoo@unal.edu.co.

Correspondencia: José Edgar Alfonso Orjuela. Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia. A.A. 14490. Tel. 3165000, ext. 13040. Bogotá, D.C. (Colombia).

Subvenciones y apoyos recibidos: Los autores agradecen el apoyo financiero de Colciencias a través del proyecto "Resistencia a la corrosión y al desgaste de recubrimientos para aplicaciones en la industria naval aplicados por la técnica de proyección térmica" con código 110150227024 y a la empresa PROYMET por su apoyo en la producción de los recubrimientos producidos y la empresa COTECMAR por su disponibilidad con el equipo de depósito y los materiales de los recubrimientos utilizados para en la etapa de producción.

Resumen

En este trabajo se presentan los resultados de la resistencia a la corrosión de recubrimientos comerciales de óxido de cromo (Cr_2O_3) depositados por proyección térmica sobre sustratos de bronce fosforado, modificados superficialmente mediante tres métodos: granallado con arena, granallado metálico con alúmina y pulimento con disco abrasivo y con preparación de superficie (con capa y sin capa base). La rugosidad de los recubrimientos depositados se determinó mediante microscopía confocal y la morfología de la superficie se evaluó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB); la estructura cristalográfica se determinó por medio de difracción de rayos X (DRX) y la resistencia a la corrosión se evaluó por medio de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE). Los resultados de microscopía confocal mostraron que la rugosidad superficial tiene un máximo valor de $19,831\mu\text{m}$; el análisis de DRX mostró que los recubrimientos tienen la misma estructura cristalográfica de los polvos; el análisis de MEB muestra que la superficie es porosa y no es homogénea. Finalmente, los resultados de EIE revelan que las superficies preparadas con granallado presentaron la mejor resistencia a la corrosión.

Palabras clave: impedancia, granallado, óxido de cromo, proyección térmica, resistencia a la corrosión.

Abstract

This paper present the results of corrosion resistance of commercial coatings of chromium oxide Cr_2O_3 deposited by thermal spray on phosphor bronze substrates with three methods of surface preparation: shot blasting with sand, blasting metal with alumina and polishing with abrasive disc, the three surfaces were prepared with and without base layer. The roughness of the deposited coatings was determined by confocal microscopy and the surface morphology was assessed by scanning electron microscopy (SEM); the crystal structure was determined by X-ray diffraction (XRD) and the corrosion resistance was evaluated via electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results of confocal microscopy showed that the surface roughness has a maximum value of $19,831\mu\text{m}$; XRD analysis showed that the coatings have the same crystal structure of the powders; SEM analysis shows that the surface is porous and inhomogeneous. Finally, the EIS results, reveal that prepared surface with blasting had the best corrosion resistance.

Keywords: chromium oxide, corrosion resistance, impedance, sand blasting, thermal spray.

Fecha de recepción: 11 de agosto de 2015
Fecha de aceptación: 24 de agosto de 2016

INTRODUCCIÓN

El óxido de cromo (Cr_2O_3) presenta elevada dureza, lo cual lo hace muy resistente al desgaste, también tiene un bajo coeficiente de fricción y por ser químicamente inerte presenta alta resistencia a la corrosión; adicionalmente, este material posee características térmicas de una cerámica [1]-[4]. Debido a estas propiedades, el óxido de cromo es empleado como recubrimiento en aplicaciones con elevados requerimientos tribológicos, en componentes para microelectrónica y como aislante cerámico en partes usadas en aeronáutica [3].

Una de las técnicas utilizadas para depositar recubrimientos de óxido de cromo es la proyección térmica; mediante esta técnica se producen recubrimientos con poros, vacíos y microgrietas que pueden generar problemas de adherencia, pero en contraprestación, es un proceso económico [2]-[5]. La adherencia de los recubrimientos se puede mejorar dependiendo de la estrategia de preparación de la superficie, la cual tiene que ser limpia y con una alta área de contacto o rugosa para mejorar la unión mecánica del sistema sustrato-recubrimiento.

Por otra parte, en el crecimiento de los recubrimientos por proyección térmica con llama se alcanza la temperatura necesaria para fundir metales y aleaciones debido a la combustión de la mezcla de gases oxígeno-metano. El material depositado, en el cual se pueden adicionar materiales no metálicos, se suministra en forma de polvo utilizando un alimentador [1]; este material es proyectado en la superficie del sustrato en forma de partículas fundidas o semifundidas que forman el recubrimiento a medida que el material depositado se solidifica sobre la superficie del sustrato. La relación de la mezcla oxígeno-metano puede variarse para obtener una atmósfera carburante u oxidante; la temperatura de la llama varía entre 2700 y 3100°C y la velocidad del material proyectado está entre 80 y 100 m/s.

En lo que se refiere al sustrato sobre el que se depositó el óxido de cromo, se conoce que las aleaciones de cobre son principalmente utilizados en intercambiadores de calor, hélices, válvulas de compuerta y muchas partes estructurales de los barcos debido a que estas aleaciones se caracterizan por tener una buena resistencia a la corrosión en un ambiente marino. Sin embargo, las aleaciones de cobre se desgastan en estos ambientes; por ejemplo, los componentes de la industria de la construcción naval tienden a deterio-

rarse por procesos de desgaste y corrosión, y teniendo en cuenta que estas piezas no son producidas en gran escala, pueden producirse altos costos en su adquisición y largos períodos de espera para su reposición, lo cual genera incremento en los costos de operación. En este sentido, el proceso de proyección térmica se ha convertido en una excelente solución para recuperar piezas y componentes de equipos utilizados en diferentes industrias [6]-[8].

En este trabajo se empleó el proceso de proyección térmica con llama para depositar recubrimientos de óxido de cromo sobre sustratos de la aleación de cobre conocida como bronce fosforado, preparado superficialmente mediante diferentes métodos (pulido mecánico, granallado con arena y con alúmina), con el propósito de evaluar la resistencia a la corrosión en función de la preparación superficial y además establecer si el recubrimiento de óxido de cromo mejora la resistencia a la corrosión del bronce fosforado [9].

METODOLOGÍA

Montaje experimental

En lo que sigue se describe el método empleado en la preparación de la superficie del sustrato, las condiciones en las que se depositaron los recubrimientos de óxido de cromo y los equipos y técnicas usados para caracterizar los recubrimientos.

Preparación de los sustratos

Los sustratos utilizados son discos de bronce fosforado de 12,2 mm de radio y 3,0 mm de espesor con superficie desbastada hasta lija 80; posteriormente a cada superficie se le aplicó uno de los siguientes tratamientos: i- granallado durante 10 s a una presión de 0,689 bar con partículas de Al_2O_3 de 100 μm , seguido de granallado con partículas de Al_2O_3 de 500 μm bajo las mismas condiciones de tiempo y presión; ii- granallado durante 10 s a una presión de 0,689 bar con arena comercial de 200 μm y iii- pulido con disco abrasivo de propósito general durante 10s. Finalmente, las muestras fueron desengrasadas y secadas con aire comprimido.

Por otra parte, la incidencia en la adherencia de capas base fue evaluada aplicando una capa base (recubrimientos a base de níquel) a los sustratos sometidos a las tres preparaciones de superficie mencionadas arriba.

Depósito de los recubrimientos

Para depositar los recubrimientos base y de óxido de cromo se empleó un equipo de oxiacetilénico modular marca CastoDyn 8000 utilizando los parámetros consignados en la tabla 1.

Tabla 1. Parámetros de depósito de los recubrimientos [9]

PARÁMETRO	Recubrimiento	
	Base	Cr ₂ O ₃
Presión de oxígeno [bar]	4,0	4,0
Presión de acetileno [bar]	0,7	0,7
Presión de aire comprimido [bar]	0,6	0,6
Distancia de proyección [mm]	150	85

Caracterización de los recubrimientos

La rugosidad de los recubrimientos se determinó usando un microscopio confocal láser LSM 700 con longitudes de onda de 455 y 550 nm, con una potencia máxima de 2 mW. La morfología de la superficie de los recubrimientos se evaluó a través de microscopía electrónica de barrido (MEB) con un equipo FEI-QUANTA 200 trabajando en alto vacío a un voltaje de 30 kV. Los recubrimientos fueron caracterizados estructuralmente mediante difracción de rayos X (DRX) utilizando un equipo Xpert Pro PANalytical operando en modo de haz rasante con la línea monocromática α del cobre (1,540998Å) y funcionando a 45 kV y 40 mA. Procedimiento de caracterización llevado a cabo en trabajos previos [3], [9].

Evaluación de la resistencia a la corrosión

La resistencia a la corrosión de cada recubrimiento se evaluó por medio de la prueba de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE), utilizando un potencióstato GAMRY referencia 600 y el procedimiento de los ensayos se realizó siguiendo las recomendaciones de la norma ASTM G5, usando una solución de NaCl con una concentración al 3 % en peso, a temperatura ambiente. Las frecuencias inicial y final se establecieron en 100 MHz y 0,01 Hz, a una diferencia de potencial de 10 mV ac. El área de la muestra expuesta a la solución fue de 0,196 cm² [3] y las medidas se realizaron después de 1, 24, 48, 72 y 168 horas de inmersión de la muestra en la solución salina. Los

resultados del ensayo de EIE fueron modelados con un circuito eléctrico equivalente obtenido con el *software* Gamry Echem Analyst [9].

RESULTADOS Y ANÁLISIS

La rugosidad de los recubrimientos de la capa base con las tres preparaciones de superficie se midió usando un microscopio láser confocal. Los resultados se presentan en la tabla 2. En ella se consignan los valores de la rugosidad superficial (R_{sa}) y el valor de rugosidad medio aritmético (R_{a}). Los valores de este parámetro permiten establecer que la rugosidad R_{sa} de los sustratos granallados con arena, con base y recubiertos con óxido de cromo son inferiores hasta en $2,9 \mu\text{m}$ con respecto a los recubrimientos depositados en superficies que solo fueron granallados con arena. En los otros casos la diferencia es menor y alcanza valores del orden de $0,5 \mu\text{m}$, lo cual implica que los tratamientos superficiales no determinan significativamente la rugosidad final del recubrimiento [9].

Tabla 2. Rugosidad promedio de los recubrimientos base y los de Cr_2O_3 con diferentes preparaciones de superficie

TRATAMIENTO	$R_{\text{sa}} [\mu\text{m}]$	$R_{\text{a}} [\mu\text{m}]$
Arena+ Cr_2O_3	17,510	17,556
Granalla + Cr_2O_3	17,231	19,831
Pulidora+ Cr_2O_3	18,829	18,789
Arena + base+ Cr_2O_3	15,921	15,308
Granalla+ base+ Cr_2O_3	17,634	17,935
Pulidor+base+ Cr_2O_3	16,186	12,169

Fuente: valores tomados de referencia [9].

La figura 1 muestra los patrones de difracción de los recubrimientos de óxido de cromo depositados sobre dos sustratos con diferente tratamiento de superficie. Los resultados evidencian que los recubrimientos son policristalinos y que independientemente del tratamiento superficial se reproduce la estructura cristalina de los polvos de partida, que corresponden al sistema romboédrico del Cr_2O_3 carta PDF 00-002-136.

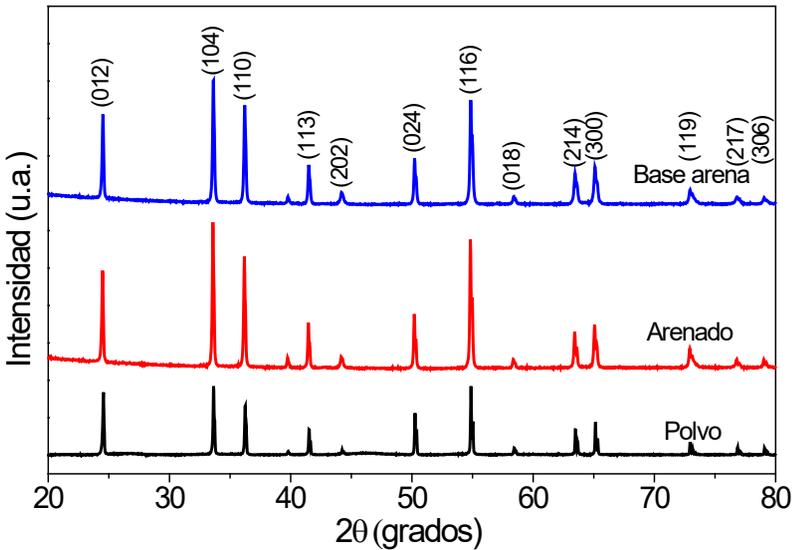
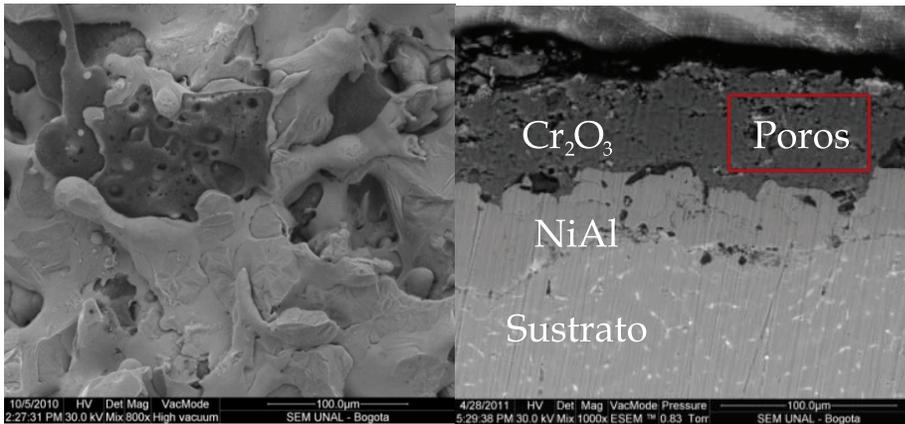


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X, representativos de los recubrimientos de Cr₂O₃. Se incluye el patrón de DRX del material usado en el depósito

La figura 2a es una micrografía de MEB de la superficie de uno de los recubrimientos de Cr₂O₃ obtenidos. En la micrografía se puede distinguir una estructura lenticular irregular con dimensiones mayores a 100 μm, que es típica de las capas obtenidas por proyección térmica [9]; también se aprecian microgrietas, formadas posiblemente por la contracción térmica durante el proceso de solidificación [10]. Además, se observan poros formados posiblemente por la baja temperatura de las partículas una vez que alcanzan la superficie del sustrato [11]-[13]. En la figura 2b se muestra la sección transversal de un recubrimiento de Cr₂O₃ depositado sobre capa base en sustrato preparado con granalla de alúmina. En general, se observa una estructura compacta, densa y con algunas irregularidades en el depósito. Además, se observa buen anclaje mecánico entre el sustrato y la capa base, y entre esta y el recubrimiento de Cr₂O₃. Este mismo tipo de morfología ha sido presentada en los trabajos de Reisel [14] y Li [5].



(a)

(b)

Figura 2. Micrografía MEB del recubrimiento de Cr_2O_3 depositado sobre capa base en sustrato preparado con granalla de alúmina (a) superficie del recubrimiento y (b) sección transversal

La figura 3 muestra las gráficas de Bode obtenidas en recubrimientos de Cr_2O_3 inmersos en la solución de NaCl durante 168 h. En la figura 3(a) se observan valores de impedancia levemente mayores en los recubrimientos depositados sobre capa base en la superficie granallada con alúmina. Este comportamiento posiblemente está relacionado con tensiones residuales de compresión que se inducen al realizar el granallado [9]. Estas tensiones inciden en la reactividad y/o la conductividad de las superficies [15]-[17].

Los resultados obtenidos permiten establecer que los recubrimientos depositados sobre la capa base presentan mayores valores de impedancia a una frecuencia de 0,01 Hz y un incremento de los valores del ángulo de fase en la región de altas frecuencias. Posiblemente esto se debe a que la capa base crea una barrera adicional con el recubrimiento de Cr_2O_3 [18], [19].

La figura 3(b) presenta dos tiempos de relajación típicos de un recubrimiento poroso, en el que el tiempo de relajación a bajas frecuencias se caracteriza por tener mayores valores del ángulo de fase con respecto al tiempo de relajación localizado a altas frecuencias.

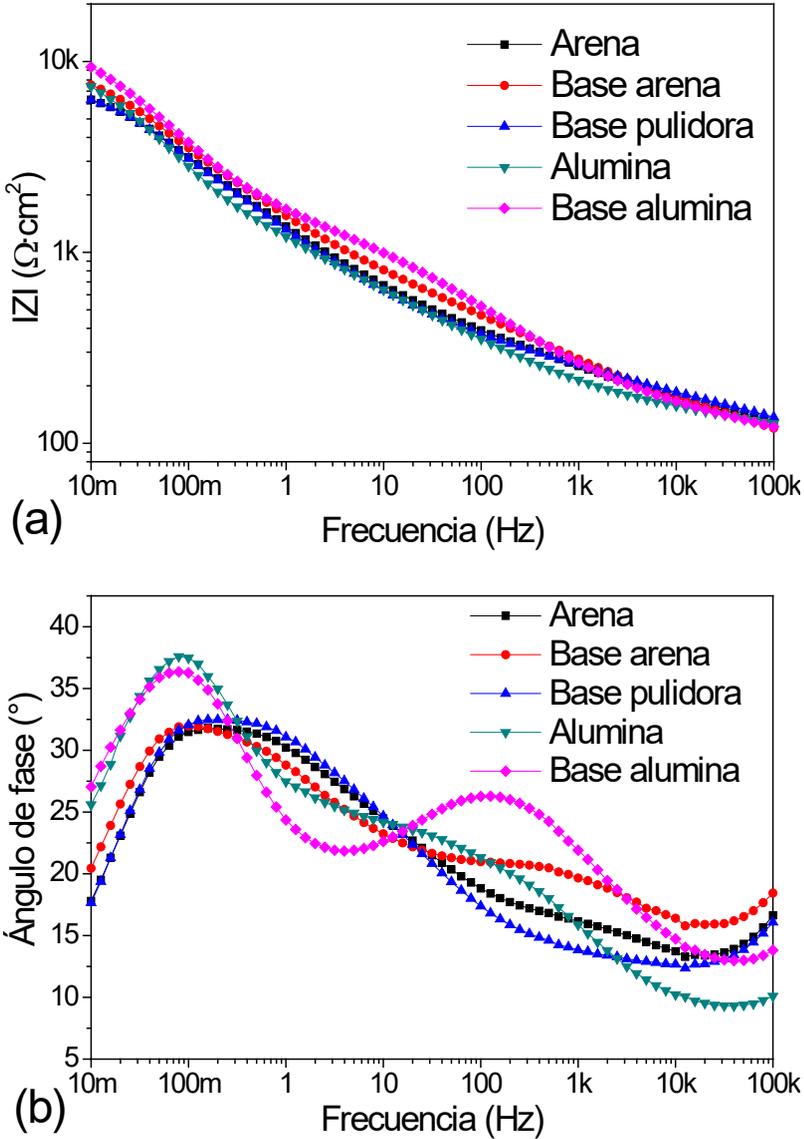


Figura 3. Gráficas de Bode para los recubrimientos de Cr_2O_3 sobre diferentes preparaciones de superficie: (a) impedancia vs frecuencia (b) ángulo de fase vs. frecuencia [9]

En la figura 4 se muestran los diagramas de Bode en función del tiempo de prueba electroquímica del recubrimiento depositado sobre capa base en la superficie granallada con alúmina. En la figura 4(a) se puede observar que a una frecuencia de 0,01 Hz, el valor de la impedancia aumenta desde 4000 hasta 10000 Ω con el incremento del tiempo de inmersión de 2 hasta 168 h. Este fenómeno posiblemente se presenta debido a un taponamiento de los defectos del recubrimiento por los productos de corrosión, los cuales disminuyen la conducción iónica [20]-[22] y/o la pasivación parcial del recubrimiento [23], [24]. En el diagrama de ángulo de fase mostrado en la figura 4(b) se pueden observar dos constantes de tiempo, una ubicada cerca en 0,1 Hz que se relaciona con el proceso de corrosión en el sustrato y la segunda en 100 Hz que se puede asociar con la superficie del recubrimiento [15], [16].

La figura 5(a) muestra una micrografía MEB de un recubrimiento de Cr_2O_3 con capa base sobre la superficie granallada con alúmina después de haber estado sumergida en la solución salina durante 168 h. Se pueden observar los productos de corrosión [24], [25] y la porosidad en el recubrimiento. La figura 5(b) es una micrografía MEB de la sección transversal del mismo recubrimiento. Se observa delaminación del recubrimiento, posiblemente causada por la penetración del electrolito a través de los poros y defectos del recubrimiento y por el efecto de esfuerzos residuales originados durante el proceso de depósito [25], [26].

Estos resultados coinciden con los encontrados por Creus [27], quien estudio la resistencia a la corrosión en función de la porosidad, y encontró que el tipo de defectos que producen la corrosión, mostrados en las micrografías de la figura 5, son típicos de los recubrimientos producidos por proyección térmica.

En el estudio realizado por Li [5] se estableció que cuando la muestra con recubrimiento de Cr_2O_3 tiene capa base, el electrolito afectaba químicamente la capa base, a diferencia de este trabajo, en el que se observa que también se corroe el sustrato, lo cual posiblemente se debe a que el recubrimiento de capa base no se adhiere bien en el sustrato de bronce, lo cual genera un par galvánico.

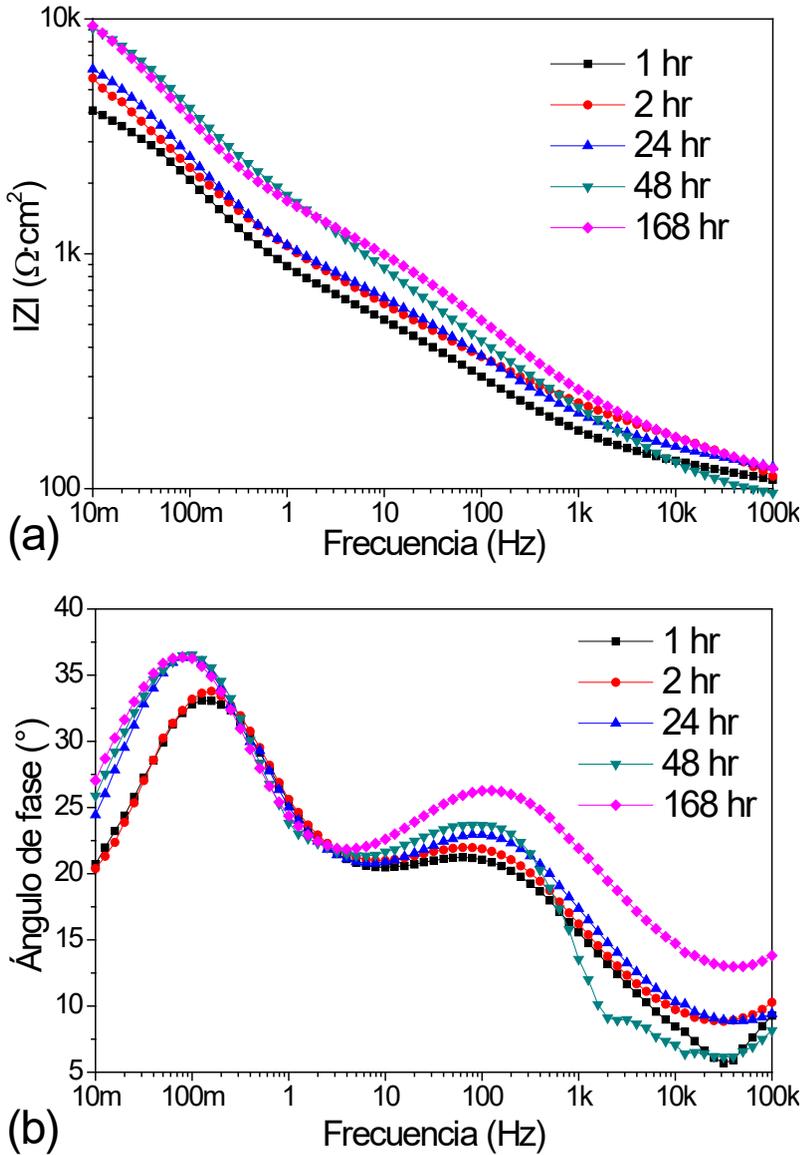
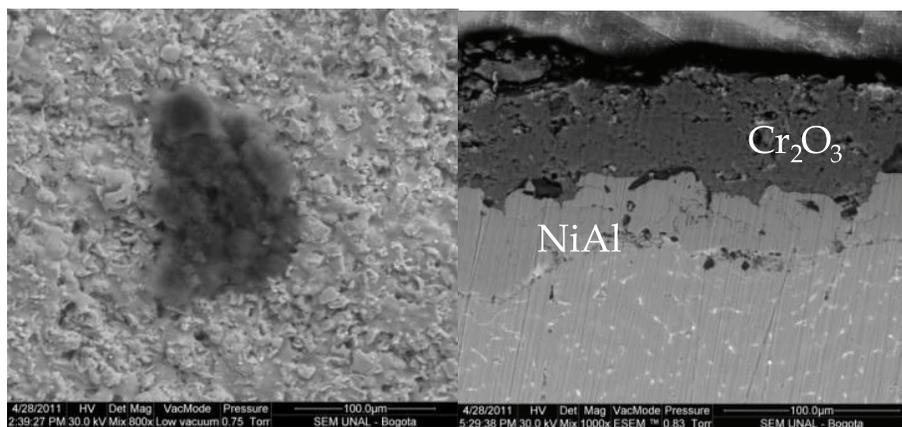


Figura 4. Gráficas de Bode para el recubrimiento de Cr_2O_3 depositado sobre capa base en la superficie granallada con alúmina: (a) impedancia vs. frecuencia (b) ángulo de fase vs. frecuencia [9]



(a)

(b)

Figura 5. (a) Micrografía MEB del recubrimiento de Cr_2O_3 con capa base después de estar inmerso 168 h en solución de NaCl; (b)- sección transversal del recubrimiento observado en (a)

Los resultados obtenidos en las pruebas de impedancia electroquímica en función de la frecuencia pueden ser simulados en una primera aproximación con el circuito propuesto por Wang [28]. En la simulación se utilizaron las dos constantes de tiempo obtenidas de las gráficas de ángulo de fase vs. frecuencia (figura 4(b)).

En la figura 6 se describe el circuito, que simula a los recubrimientos con y sin capa base, ya que en la interface entre los dos recubrimientos se forma una superficie pasivada y así puede considerarse como un único recubrimiento [28]. Los elementos R_{po} y CPE1 conectados en serie se asocian con la resistencia de la solución del electrolito dentro de los poros [9]. El valor de resistencia R_{po} aumenta con la porosidad del recubrimiento y disminuye con el tamaño de los poros. Los valores de R_{ic} y CPE2 reflejan los procesos de corrosión que se producen en el sustrato durante el tiempo de la prueba electroquímica; la resistencia a la corrosión del recubrimiento es evaluada por medio de la resistencia a la transferencia de carga, R_{tc} . Este parámetro indica la facilidad con que se produce la transferencia de carga a través de la interface solución/sustrato y corrosión del sustrato [28]. Finalmente, la impedancia Warburg se debe a que la concentración del electrolito disminuye a través de su recorrido por los poros, lo cual produce que la impedancia Warburg describa la difusión semiinfinita a través de estos recubrimientos

[29], [30]. El elemento W se puede asociar como la difusión de oxígeno molecular, que se presenta a mayores tiempos de la prueba.

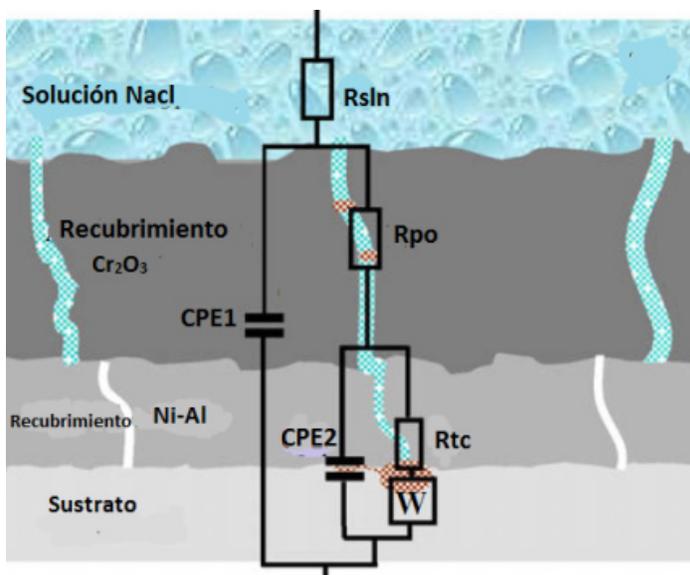


Figura 6. Circuito equivalente para el recubrimiento de Cr_2O_3 [28]

Por lo tanto, pequeños valores de R_{po} pueden indicar la facilidad que tiene el electrolito para pasar a través de los poros. Debido a los defectos de los recubrimientos, el electrolito alcanza el sustrato formando un par galvánico, lo cual produce corrosión preferencial en él. Adicionalmente se debe tener en cuenta la reacción del aluminio de la capa base con el sustrato, ya que el Al es muy reactivo y fácilmente puede hidratarse, lo cual favorece la oxidación del sustrato.

En el recubrimiento que no tiene capa base se presenta el mismo comportamiento, debido a que el recubrimiento de Cr_2O_3 puede reaccionar químicamente más fácil con el electrolito que el sustrato de bronce fosforado.

Los valores consignados en la tabla 3 permiten establecer que la impedancia de Warburg aumenta hasta 48 h, lo cual significa que la velocidad a la que penetra el electrolito es alta [18]. Sin embargo, a las 168 h esta impedancia disminuye, probablemente debido a que los poros contienen solución corrosiva y se taponan [9].

Tabla 3. Resultados de la simulación circuito eléctrico para el recubrimiento Cr₂O₃

Muestra	Tiempo [h]	R _{tc} [Ω/cm ²]	R _{sin} [Ω/cm ²]	O [Ω/cm ²]	CPE1 [S*s ^a]	n	CPE2 [S*s ^a]	M	W [S/cm ²]
Cr ₂ O ₃ AREÑA	1	2,006	1,13E+02	3,91E-12	8,83E-04	0,52	8,74E-09	0,89	3,55E+04
	2	3,374	1,45E+02	2,08E-12	6,40E-04	0,64	2,72E-08	0,97	3,64E+04
	24	6,085	1,31E+02	8,56E-14	4,19E-04	0,75	1,74E-08	0,85	3,74E+04
	48	6,212	1,27E+02	1,00E-13	4,04E-04	0,69	2,00E-08	0,84	4,53E+04
	168	7,641	1,19E+02	1,65E-13	3,44E-04	0,67	5,69E-10	0,94	6,25E+03
Cr ₂ O ₃ BASE ARENA	1	4,022	1,25E+02	1,51E-09	5,70E-04	0,56	1,03E-04	0,86	8,68E-01
	2	3,900	8,02E+01	9,18E-09	6,00E-04	0,65	7,11E-03	0,81	1,60E+02
	24	6,002	8,80E+01	5,55E-11	5,49E-04	0,66	4,29E-03	0,89	1,69E+03
	48	6,610	2,17E+02	6,80E-10	5,57E-04	0,66	3,33E-03	0,94	1,13E+03
	168	9,017	6,86E+01	1,67E-08	3,36E-04	0,56	1,64E-03	0,83	1,03E-03
Cr ₂ O ₃ GRANALLA	1	5,487	1,09E+02	1,07E-07	5,00E-04	0,58	3,13E+00	0,71	7,95E+03
	2	5,602	1,10E+02	2,42E-11	4,12E-04	0,74	1,24E-02	0,94	2,72E+04
	24	8,696	6,47E+01	2,13E-06	2,90E-04	0,68	1,57E+00	0,85	1,38E+05
	48	9,301	3,01E+02	2,30E-10	2,18E-04	0,61	5,07E-03	0,92	8,78E+05
	168	9,111	2,81E+02	1,95E-12	1,48E-04	0,65	1,09E-02	0,96	1,88E-02
Cr ₂ O ₃ BASE GRANALLA	1	5,894	1,91E+02	3,02E-05	3,10E-04	0,53	4,83E+01	0,73	2,96E+03
	2	7,484	2,04E+02	1,55E-07	4,06E-04	0,67	8,18E-03	0,83	1,15E+04
	24	8,339	2,32E+02	4,14E-10	4,69E-05	0,52	5,84E-03	0,94	4,77E+05
	48	10,050	2,38E+02	3,15E-06	1,70E-04	0,76	3,90E+00	0,88	8,67E+05
	168	10,050	2,31E+02	5,99E-10	1,76E-04	0,73	3,15E+00	0,99	1,68E-02
Cr ₂ O ₃ BASE PULIDORA	1	6,060	1,52E+02	2,89E-03	2,96E-04	0,53	3,22E-03	0,79	4,18E-04
	2	6,450	1,58E+02	1,30E-03	3,29E-04	0,70	6,07E-03	0,79	5,28E-04
	24	6,670	1,69E+02	1,30E-03	3,29E-04	0,70	6,07E-03	0,79	7,28E-04
	48	7,880	1,69E+02	1,30E-03	3,29E-04	0,70	6,07E-03	0,79	8,28E-04
	168	8,340	1,43E+02	1,67E+01	2,45E-04	0,60	2,10E-03	0,70	4,45E-04

Fuente: valores tomados de la referencia [9].

Los valores de **n** indican la difusión del electrolito a través de los poros y la rugosidad Ra del recubrimiento; en este caso **n** tiene valores entre 0,52 y 0,73, valores que indican que el elemento se está comportando como un capacitor con fugas [18], y la rugosidad Ra aumentó su valor en 2,40 μm

en el caso de superficies tratadas con granalla después de ser expuesta al proceso de corrosión (ver tabla 4).

Tabla 4. Rugosidad promedio de los recubrimientos de Cr_2O_3 después de haber sido sometidos al proceso de corrosión R_p

TRATAMIENTO	R_{sa} [μm]	R_a [μm]
Arena + Cr_2O_3	18,765	16,863
Granalla+ Cr_2O_3	17,644	18,123
Arena+ base + Cr_2O_3	16,789	15,785
Granalla+base+ Cr_2O_3	19,542	20,342
Pulidora+base+ Cr_2O_3	18,534	15,634

Fuente: valores tomados de la referencia [9].

La disminución del valor CPE1 puede estar relacionado con el aumento del espesor de los productos de corrosión [16] y la modificación de las propiedades dieléctricas del recubrimiento.

Además, la disminución del valor de CPE2 indica que las propiedades dieléctricas de la capa pasiva se ven afectadas por la presencia de fenómenos de difusión de especies electroquímicamente activas, los cambios en los valores de R_{sln} posiblemente se deban a los productos formados durante el proceso de corrosión. En la figura 7 se muestra la resistencia a la polarización, R_p en función del tiempo de ensayo. En la figura se observa que para todos los recubrimientos, el valor de la resistencia a la polarización se incrementa a medida que aumenta el tiempo de inmersión. No obstante, los recubrimientos con mayor valor de R_p fueron los preparados con granallado con alúmina y granallado con alúmina y base. Lo cual implica que la capa base impide que el electrolito penetre hasta el sustrato.

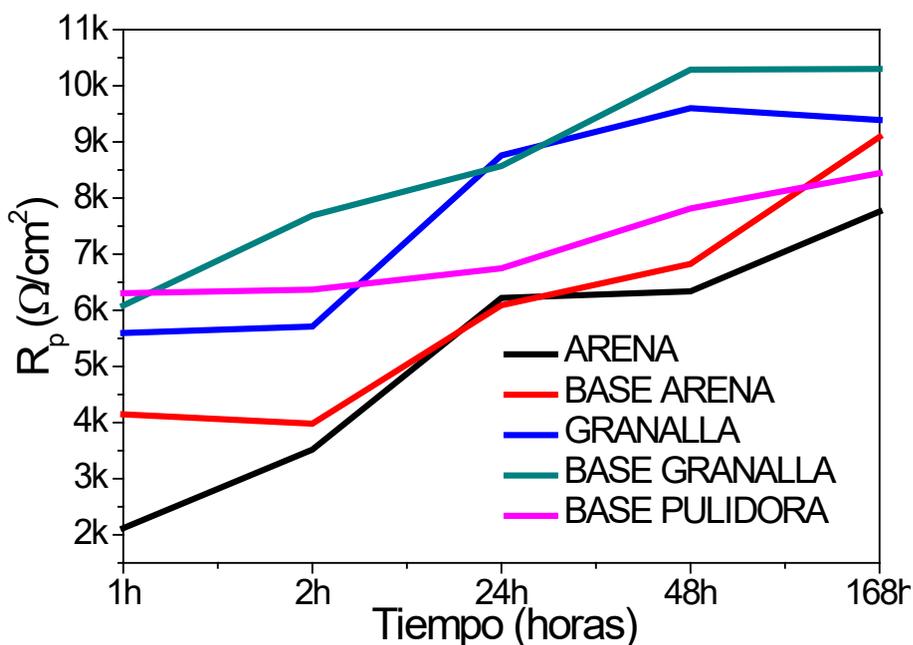


Figura 7. Resistencia total en función del tiempo de inmersión para el recubrimiento de óxido de cromo con diferentes preparaciones de superficie [9]

Estos resultados permiten pensar que el proceso corrosivo en el sistema sustrato-base-recubrimiento está muy influenciado por los defectos del recubrimiento, es decir, la porosidad, microgrietas, partículas no fundidas y/o semifundidas. Además, se debe considerar que hay un número de iones de Cl^- que están presentes en la zona de transición que va desde la superficie del recubrimiento hasta la interface recubrimiento-sustrato, los cuales promueven la reacción del sustrato con la solución de NaCl al 3 %, que genera una reacción catódica, la cual ocurre en la superficie del recubrimiento, y una reacción anódica, que se produce en la superficie del sustrato [9]. En la superficie del sustrato puede producirse una reacción con los iones Na^+ que están presentes en la zona anódica, y con los iones de Cl^- para mantener la neutralidad eléctrica. Tanto los iones de H^+ como Cl^- , que se pueden generar en estas reacciones de corrosión, se difunden hasta el sustrato a través de los poros o las fronteras de los splats y aceleran el proceso de corrosión en el sustrato. Además, los productos de corrosión se van acumulando en los defectos del recubrimiento, lo cual genera fuerzas

de tensión entre el recubrimiento y el sustrato y produce delaminación del recubrimiento y corrosión preferencial del sustrato [9], [31].

Por otro lado, se debe considerar que la superficie del recubrimiento con mayor rugosidad presenta un mayor número de sitios preferenciales donde se va a desarrollar la corrosión selectiva o por picado. Esto debido a que la superficie más rugosa posee picos y valles, que actúan como sitios activos y promueven la corrosión por medio de sus bordes afilados [9], [32]. La adherencia del recubrimiento también depende en gran medida de la rugosidad, debido a que cuando la rugosidad de la superficie no es lo suficientemente alta no se presenta enlace mecánico entre las partículas proyectadas y el sustrato. Por lo tanto, el enlace mecánico no puede ser efectivamente creado bajo la acción de la contracción térmica durante la solidificación de la gota proyectada. Esto implica que solo cuando el sustrato posee una superficie lo suficientemente rugosa, es decir, cuando el espaciado máximo en el perfil de la superficie es comparable al tamaño del splat, el enlace mecánico entre la partícula proyectada y las asperezas de la superficie efectivamente se producirá [9].

Por otra parte, el enlace mecánico se incrementa cuando las partículas se fundan completamente sobre la superficie rugosa [33], [34]. Sin embargo, el efecto en la adherencia del recubrimiento parece ser el más importante en la resistencia a la corrosión. Esto se ve reflejado porque la superficie preparada con granalla fue la más rugosa y en la que mejor resistencia a la corrosión se obtuvo [9].

CONCLUSIONES

En este trabajo se lograron depositar recubrimientos Cr_2O_3 por medio de la técnica de proyección térmica en función de la preparación de la superficie. Como resultado de la preparación superficial se lograron obtener valores de rugosidad entre 15,308 hasta 19,831 μm que determinaron tanto el anclaje mecánico entre el material depositado y el sustrato, como el aumento de la resistencia a la corrosión, la cual aumentó desde 2 hasta 10 $\text{k}\Omega$, en función del tiempo de la prueba de corrosión. La resistencia de corrosión más alta fue obtenida en los recubrimientos crecidos sobre la superficie base-granallada que tienen las mayores rugosidades, los cuales también tienen los mayores valores de rugosidad. Por lo tanto, a partir de los resultados se establece que existe una relación entre la rugosidad y la respuesta anticorrosiva del

recubrimiento. Esta relación muy probablemente se produce a través de la adherencia, ya que recubrimientos con mayor porosidad tendrán mayor adherencia.

REFERENCIAS

- [1] M. A. Bradai *et al.*, "Study of microstructure, phases and microhardness of metallic coatings deposited by flame thermal spray", *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 200, n° 1-3, pp. 410-415, 2008. Doi: 10.1016/j.jmatprotec.2007.08.048
- [2] M. L. Thorpe, "Thermal Spray: Industry in Transition", *Adv. Mater. Process.*, vol. 143, n° 5, pp. 50-56, 1993.
- [3] M. Torres, J. J. Olaya, and H. Ascolani, "Resistencia a la corrosión de recubrimientos electroquímicos de cromo y zinc mediante EIE", *Ingeniería y Desarrollo*, vol. 29, n° 2, pp. 170 -185, 2011.
- [4] X. Pang *et al.*, "Interfacial microstructure of chromium oxide coatings", *Adv. Eng. Mater.*, vol. 9, n° 7, pp. 594-599, 2007. Doi: 10.1002/adem.200700057
- [5] C. C. L. Li *et al.*, "The effect of NiCr intermediate layer on corrosion behavior of Cr₂O₃ ceramic coated materials", *Surf. Coat. Tech.*, vol. 124, n° 1, pp. 53-60, 2000. Doi:10.1016/S0257-8972(99)00531-9
- [6] L. Dimaté, J. J. Olaya, and E. Alfonso, "Corrosion resistance of Cu-Al coatings produced by thermal spray " *Ingeniería e Investigación* , vol. 32, n° 1, pp. 18-23, 2012.
- [7] A. Cellard *et al.*, "Wear resistance of chromium oxide nanostructured coatings", *Ceram. Int.*, vol. 35, n° 2, pp. 913-916, 2009. Doi:10.1016/j.ceramint.2008.02.022
- [8] A. Cellard *et al.*, "Optimization of chromium oxide nanopowders dispersion for spray-drying", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, n° 2-3, pp. 1017-1021, 2007. Doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.132
- [9] L. Dimate y J.J. Olaya, "Resistencia a la corrosión en recubrimientos comerciales Metaceram 25050 y Proxon 21071 producidos con el sistema de proyección térmica por llama". Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, D.C., 2011.
- [10] B. Uyulgan *et al.*, "Wear behaviour of thermal flame sprayed FeCr coatings on plain carbon steel substrate", *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 190, n° 1-3, pp. 204-21, 2007. Doi:10.1016/j.jmatprotec.2007.02.044
- [11] R. Westergard *et al.*, "An evaluation of plasma sprayed ceramic coatings by erosion, abrasion and bend testing", *Wear*, vol. 246, n° 1-2, pp. 12-19, 2000. Doi: 10.1016/S0043-1648(00)00506-8

- [12] *Handbook of Thermal Spray Technology*, ASM International. United States of America, 2004.
- [13] N. Kahraman and B. Gülenç, "Abrasive wear behaviour of powder flame sprayed coatings on steel substrates", *Mater. Des.*, vol. 23, n° 8, pp. 721-725, 2002. Doi: 10.1016/S0261-3069(02)00075-4
- [14] C. Navas *et al.*, "Abrasive wear behaviour of laser clad and flame sprayed-melted NiCrBSi coatings", *Surf. Coat. Tech.*, vol. 200, n° 24, pp. 6854-6862, 2006. Doi:10.1016/j.surfcoat.2005.10.032
- [15] G. Reisel and R. B. Heimann, "Correlation between surface roughness of plasma-sprayed chromium oxide coatings and powder grain size distribution: A fractal approach", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 185, n° 2-3, pp. 215-221, 2004. Doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.01.018
- [16] A. Dermaj *et al.*, "Electrochemical and spectroscopic evidences of corrosion inhibition of bronze by a triazole derivative", *Electrochim. Acta*, vol. 52, n° 14, pp. 4654-4662, 2007. Doi: 10.1016/j.electacta.2007.01.068
- [17] R. Dhiman, A. G. McDonald, and S. Chandra, "Predicting splat morphology in a thermal spray process", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, n° 18, pp. 7789-7801, 2007. Doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.03.010
- [18] D. R. C. Aparicio *et al.*, "Comportamiento a la corrosión de implantes de titanio granallados", *Biomecánica*, vol. 13, n° 7, pp. 21-26, 1999.
- [19] A. Lekatou, D. Zois, and D. Grimanelis, "Corrosion properties of HVOF cermet coatings with bond coats in an aqueous chloride environment", *Thin Solid Films*, vol. 516, n° 16, pp. 5700-5705, 2008. Doi: 10.1016/j.tsf.2007.07.130
- [20] C. Xu *et al.*, "Study on salt spray corrosion of Ni-graphite abrasible coating with 80Ni20Al and 96NiCr-4Al as bonding layers", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, n° 17-18, pp. 4154-4161, 2011. Doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.03.007
- [21] J. M. Guilemany *et al.*, "Comparative study of Cr3C2-NiCr coatings obtained by HVOF and hard chromium coatings," *Corros. Sci.*, vol. 48, n° 10, pp. 2998-3013, 2006. Doi: 10.1016/j.corsci.2005.10.016
- [22] L. Fedrizzim *et al.*, "Corrosion and wear behaviour of HVOF cermet coatings used to replace hard chromium", *Electrochim. Acta*, vol. 49, n° 17-18, pp. 2803-2814, 2004.
- [23] L. Fedrizzi *et al.*, "Wear-corrosion mechanism of hard chromium coatings", *Wear*, vol. 253, n° 11-12, pp. 1173-1181, 2002. Doi: 10.1016/S0043-1648(02)00254-5
- [24] F. J. Martin *et al.*, "Impedance studies of the passive film on aluminium", *Corros. Sci.*, vol. 47, n° 12, pp. 3187-3201, 2005. Doi: 10.1016/j.corsci.2005.05.058

- [25] D. He *et al.*, "Corrosion behavior of arc sprayed nickel-base coatings", *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 16, n° 5-6, pp. 850-856, 2007. Doi: 10.1007/s11666-007-9085-9
- [26] M. Magnani *et al.*, "WC-CoCr coatings sprayed by high velocity oxygen-fuel (HVOF) flame on AA7050 aluminum alloy: electrochemical behavior in 3.5% NaCl solution", *Mater. Res.*, vol. 10, n° 4, pp. 377-385, 2007. Doi:10.1590/S1516-14392007000400010
- [27] J. M. Guilemany *et al.*, "Corrosion behavior of thermal sprayed nitinol coatings", *Corros. Sci.*, vol. 51, n° 1, pp. 171-180, 2009. Doi: 10.1016/j.corsci.2008.10.022
- [28] J. J. Olaya, Y. L. Chipatecua y S. E. Rodil, "Resistencia a la corrosión de recubrimientos de nitruros metálicos depositados sobre acero AISI M2", *Ingeniería y Desarrollo*, vol. 30, n°1, pp.1- 22, 201.
- [29] Y. Wang *et al.*, "Microstructure, spallation and corrosion of plasma sprayed Al₂O₃-13%TiO₂ coatings", *Corros. Sci.*, vol. 51, n° 12, pp. 2924-2931, 2009. Doi: 10.1016/j.corsci.2009.08.005
- [30] J. M. Guilemany *et al.*, "Effects of thickness coating on the electrochemical behaviour of thermal spray Cr 3 C 2 - NiCr coatings", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 153, pp. 107-113, 2002. Doi: 10.1016/S0257-8972(01)01679-6
- [31] J.R. Scully, D.C. Silverman, and M.W. Kendig, "Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation", *ASTM Publication*, 1993, United States of America.
- [32] W. M. Zhao *et al.*, "Corrosion mechanism of NiCrBSi coatings deposited by HVOF", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 190, n° 2-3, pp. 293-298, 2005. Doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.04.057
- [33] E. Çelik *et al.*, "Effect of grit blasting of substrate on the corrosion behaviour of plasma-sprayed Al₂O₃ coatings", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 116-119, pp. 1061-1064, 1999. Doi: 10.1016/S0257-8972(99)00238-8
- [34] Y. Y. Wang, C. J. Li, and A. Ohmori, "Influence of substrate roughness on the bonding mechanisms of high velocity oxy-fuel sprayed coatings", *Thin Solid Films*, vol. 485, n° 1-2, pp. 141-147, 2005. Doi: 10.1016/j.tsf.2005.03.024