Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

www.rlmm.org

EFECTO DE UN TRATAMIENTO TÉRMICO EN LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS TERMORROCIADOS HVOF DE MEZCLAS DE UNA ALEACION BASE Ni CON WC-12%Co

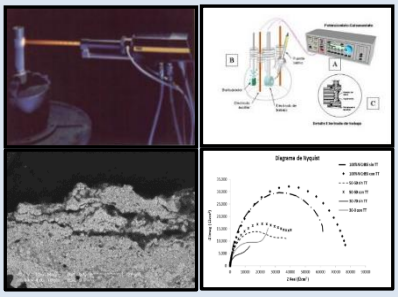
Linda Gil [*1], *Nerismar Angulo*[1], *Jaime M. Minchala*[2], *Byron R. Romero*[3], *Edwuin J. Carrasquero*[3]

1: Universidad Nacional Experimental Politécnica "Antonio José de Sucre" (UNEXPO)-Vicerrectorado de Puerto Ordaz, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Centro de Estudios de Corrosión y Biomateriales (CECOB), Villa Asia, Puerto Ordaz, Edo. Bolívar, Venezuela.

2: Facultad de Sistemas y Telecomunicaciones, Universidad Estatal Península de Santa Elena, Ecuador.

3: Grupo de Investigación en Caracterización, Procesamiento y Protección de Materiales. Facultad de Ciencias de la Ingeniería, Universidad Estatal de Milagro, Milagro, Ecuador.

**e-mail: lgil@unexpo.edu.ve*



RESUMEN

Los recubrimientos de aleaciones base níquel son muy utilizados para numerosas aplicaciones en la industria química y petrolera debido a sus propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión. El objetivo de la presente investigación fue evaluar el efecto de un tratamiento térmico posterior con llama oxiacetilénica, en la resistencia a la corrosión de recubrimientos obtenidos por termorrociado hipersónico de alta velocidad (HVOF) con diferentes proporciones de mezclas mecánicas de polvos de WC-12%Co con la aleación base níquel NiCrBSi COLMONOY 88®, depositados sobre un acero AISI 1020. La caracterización microestructural de los recubrimientos se realizó usando las técnicas de Microscopía Óptica acoplada con análisis de imagen y Microscopía Electrónica de Barrido con microanálisis por EDS. La resistencia a la corrosión se evaluó a través de las técnicas de polarización potenciodinámica y espectroscopia de impedancia electroquímica. Los resultados arrojan que al aumentar el porcentaje de WC-12%Co en la mezcla de polvos disminuye la resistencia a la corrosión del sistema recubrimiento-sustrato, obteniéndose los peores resultados para la mezcla con 70% de WC-12%Co. La resistencia a la corrosión mejoró sustancialmente con el postratamiento térmico.

Palabras Claves: *Recubrimientos, aleaciones bases níquel, cermet WC-Co, impedancia electroquímica, termorrociado HVOF, tratamiento térmico.*

EFFECT OF POST HEAT TREATMENT ON THE CORROSION RESISTANCE OF NICKEL BASED SELF-FLUXING ALLOY CO-DEPOSITED WITH TUGSTENO-COBALT HVOF COATINGS

ABSTRACT

Nickel based coatings are widely used in numerous applications in the chemical and petroleum industries, due to their mechanical properties and corrosion resistance. The aim of the present work was the studied the influence of a post heat treatment on corrosion resistance of coatings of NiCrBSi COLMONOY 88® alloy with different amounts of WC-12%Co commercial powders on 1020 AISI steel substrate using high velocity oxy-fuel (HVOF) process. Microstructural characteristics of the coatings were evaluated employing Optical Microscopy coupled with image analysis and SEM with EDS microanalysis. The coatings corrosion resistance was evaluated using anodic Potentiodynamic Polarization and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) techniques. The results have shown that the corrosion resistance of the coating-substrate system decreased with the increase of the WC-12%Co amount in the powder mixture, obtaining the worst results for the mixture with 70% of WC-12Co. The coatings corrosion resistance improved substantially with the post heat treatment.

Keywords: *Cermets, WC-12% Co, Ni self-fluxing alloys, HVOF, post heat treatment, corrosion, electrochemical impedance, polarization.*

Recibido: 27-09-2018 ; **Revisado:** 18-01-2019

Aceptado: 14-05-2019 ; **Publicado:** 31-07-2019

DOI: *10.5281/zenodo.7892462*

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2019; **39** (2): 105-120

1. INTRODUCCIÓN

En una época caracterizada por importantes mejoras tecnológicas indudablemente los términos competitividad, eficiencia y ahorro adquieren relevancia, por lo cual las exigencias que deben cumplir los materiales cada día son más y en algunos casos contradictorias, como lo es la combinación de resistencia al desgate con resistencia a la corrosión y bajos costos. El uso de la ingeniería de superficie a través de la aplicación de recubrimientos es una alternativa para este fin, ya que permite mejorar las propiedades superficiales de los materiales sin cambiar sus propiedades internas, alargando su vida útil. En tal sentido los recubrimientos obtenidos por proyección térmica representan una alternativa importante de uso para aplicaciones industriales donde se requiere resistencia al desgaste en la superficie del material, aunado a una buena resistencia a la corrosión; son innumerables los componentes que con frecuencia están sometidos a esta sinergia de procesos de degradación [1-4]. Como alternativa, los recubrimientos de aleaciones "autofundentes base Níquel" han sido utilizados en una amplia gama de aplicaciones industriales por su combinación de resistencia al desgaste y resistencia a la corrosión. Este tipo de recubrimientos también es popular debido a su costo relativamente bajo [5]. Las aleaciones base Níquel normalmente contienen Cromo, Tungsteno, Hierro, Boro, Silicio y Carbono como elementos de aleación; el níquel como elemento mayoritario brinda excelente mojabilidad lo cual promueve una buena cohesión, el cromo promueve la resistencia a la corrosión y mejora las propiedades tribo-mecánicas, el boro reduce los puntos de fusión y contribuye a la formación de fases duras, el silicio otorga características auto-fundentes y el hierro modifica las velocidades de difusión [5-9]. La microestructura de estos recubrimientos de aleaciones NiCrBSi típicamente consisten de una matriz metálica base níquel (γ) con una amplia gama de carburos y boruros complejos de Níquel, Cromo, Hierro y Tungsteno, así como fases trimetalicas (NiCrFe y NiWSi) [5,6,9]. En particular la familia de aleaciones NiCrBSi, COLMONOY® son las más comunes entre las aleaciones autofundentes base níquel. Dependiendo de las aplicaciones donde se usen, su resistencia al desgaste no siempre es la deseada [10]. Investigaciones previas han mostrado que las adiciones de Cermets (WC-Co) pueden mejorar la resistencia al desgaste de las aleaciones NiCrBSi [5,10-16], motivado a que las partículas duras de WC proporcionan una alta dureza y elevada resistencia al desgaste, mientras que la matriz de cobalto ofrece la tenacidad necesaria. Sin embargo, estos recubrimientos tipo cermet NiCrBSi+WC-12%Co a pesar de que parecen ser una excelente alternativa por poseer una considerable resistencia al desgaste, se ha encontrado que su capacidad de soportar ambientes corrosivos tanto a temperatura ambiente como a altas temperaturas puede verse afectada debido a la aparición de precipitados y partículas de segunda fase[5]. También es importante destacar que, aunque las técnicas de rociado térmico, especialmente las de alta velocidad oxígeno-combustible (HVOF) han evolucionado considerablemente en los últimos años, aún siguen presentándose problemas relacionados con la microestructura del recubrimiento tales como partículas no fundidas, macro y microporosidades, así como también grietas, ocasionando deficiencias en la cohesión interlamelar, lo cual influirá en el comportamiento a la corrosión del recubrimiento. Una forma de mejorar estos inconvenientes ha sido a través de tratamientos térmicos posteriores, los cuales son capaces de promover una mejor cohesión entre lamelas, mejorar la adhesión recubrimiento-sustrato y disminuir la porosidad. También los tratamientos térmicos producen transformaciones de fases y formación de otras fases, así como generan esfuerzos compresivos. Todo lo anterior conlleva a una mejora sustancial en propiedades como resistencia a la corrosión y al desgaste entre otros [5,9,17-21]. Por tal motivo, el objetivo de la presente investigación fue evaluar el efecto de un tratamiento térmico posterior en la resistencia a la corrosión de recubrimientos obtenidos por termorrociado de mezclas mecánicas de polvos en diferentes proporciones de WC-12%Co con la aleación base níquel COLMONOY 88 ®.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Deposición de los Recubrimientos

Los recubrimientos se depositaron por la tecnología de termorrociado hipersónico de alta velocidad (HVOF) con una pistola modelo JP-5000, sobre probetas de acero AISI 1020 con geometría cilíndrica y dimensiones de 12 mm de diámetro y 5 mm de altura. Se utilizaron polvos de la aleación autofundente NiCrBSi conocida comercialmente

©2019 Universidad Simón Bolívar

como COLMONOY 88®, los cuales fueron mezclados mecánicamente durante cinco horas con diferentes porcentajes en peso de polvos de WC-12%Co para ser depositados como recubrimientos. Se identificarán los recubrimientos de la siguiente forma: 100% de aleación NiCrBSi. El recubrimiento compuesto por 50% NiCrBSi - 50%(WC-12%Co) se identificará como 50-50 y el recubrimiento 30%NiCrBSi -70%(WC-12%Co) como 30-70. Las Tablas 1 y 2 contienen las características de los polvos de alimentación y la composición química. La Tabla 3 presenta los parámetros de termorrociado para la deposición de los recubrimientos. El tratamiento térmico posterior a todas las condiciones de mezcla se realizó utilizando una llama oxiacetilénica, a una temperatura de 1050+/-10ºC y por un tiempo de 10seg [9,21].

Tabla 1. Características de los polvos de alimentación a mezclar[a].

Polvos	*Tamaño de partícula*	*Forma de partícula*	*Proceso de Fabricación*
NiCrBSiFeW	-315malla +15 µm	esférica	Atomización
WC-12%Co	-315malla +15 µm	esférica	Aglomeración y sinterizado

a: Datos suministrados por el fabricante.

Tabla 2. Composición química características de los polvos de alimentación a mezclar (% en peso)

Polvos	*Cr[a]*	*W[a]*	*Si[a]*	*B[a]*	*C[b]*	*Fe[a]*	*Co[a]*	*Ni[a]*
NiCrBSiWFe	15	17	4	3	0,8	3,5	--	Bal
WC-12%Co	--	82,9	--	--	4,1	--	11,6	--

a: Determinación realizada mediante Espectroscopia de Absorción Atómica

b: Análisis químico por combustión.

Tabla 3. Parámetros de termorrociado para fabricación de los recubrimientos[a].

Parámetros	
T˚ precalentamiento del sustrato (°C)	83
Distancia de rociado (cm)	40,64
Presión de oxígeno (MPa)	1,93
Flujo de oxígeno (l/min.)	350
Presión de Kerosén (MPa)	0,86
Flujo de Kerosén (l/min.)	0,32
Presión cámara combustión (MPa)	0,75
Velocidad de alimentación (rpm)	385

a: Datos suministrados por el fabricante Plasmatec Ingenieros.

Considerando la naturaleza del proceso de termorrociado las muestras de los recubrimientos poseen espesores que no son uniformes, estas fueron maquinadas a un espesor nominal de 200µm±0,025.

2.2 Caracterización microestructural de los recubrimientos

Se prepararon metalograficamente secciones transversales de los recubrimientos utilizando una secuencia de papel abrasivo de carburo de silicio grano 240, 320, 400 y 600, seguido de un pulido grueso con pasta de diamante de 3 µm y un pulido fino con Alúmina 0,05 µm. Mediante microscopia óptica acoplada con análisis de imágenes se determinó, a muestras testigos, el espesor nominal del recubrimiento. La porosidad de los recubrimientos se determinó en secciones transversales de las muestras de cada condición de mezcla de polvos, realizando el análisis de 20 campos por sección en promedio, a un aumento de 200X, utilizando un microscopio óptico marca Nikon modelo Eclipse TS-100, acoplado a un sistema de análisis de imágenes LECO IA 32, según lo establecido en la Norma ASTM E2109-14, realizando un barrido de un área de 1,32mm^2.

Se estudió la morfología y microestructura de los recubrimientos, a través de la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), utilizando un microscopio Phillips XL 30 con un detector de electrones retrodispersados (BSE), el cual permitió distinguir las diferentes fases presentes, por diferencia de tonalidad motivado a la concentración

©2019 Universidad Simón Bolívar

de elementos con distintos números atómicos y se realizó microanálisis por la técnica de Energía dispersiva de Rayos X(EDS) con un detector de ventana liviana de Berilio, modelo EDAX DL4.

2.3 Determinación de la microdureza de los recubrimientos

Las mediciones de microdureza se efectuaron sobre las secciones transversales de cada condición de mezcla de polvos evaluadas, acorde a la norma ASTM E384-10, empleando un microdurómetro LECO AMH-3000 con indentador Vickers y carga de 300grs para un tiempo de carga de 30 segundos. Cada resultado reportado de la microdureza, es el promedio de 10 mediciones.

2.4 Evaluación de la resistencia a la corrosión a través de ensayos electroquímicos de Polarización Potenciodinámica y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

El comportamiento a la corrosión de los recubrimientos como depositados y tratados térmicamente, se evaluó a través de la técnica de polarización anódica potenciodinámica en una solución de NaCl al 3,5% aireada, utilizando para ello un potenciostato/galvanostato Gamry Interface 1000, en una celda electroquímica usando como electrodo de referencia Calomel saturado, como electrodo de trabajo la muestra con un área expuesta de 1cm^2 y contraelectrodos de grafito. Se realizó estabilización del potencial de corrosión (Ecorr) a circuito abierto por una hora seguido de un barrido de potencial entre -0,25 y 1,2 V, a una velocidad de barrido 1,0 mV/seg. Los ensayos se realizaron por quintuplicado.

Los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica se realizaron acorde a la norma ASTM G-106, con un barrido de frecuencias entre 10 KHz a 100 mHz, con una perturbación de potencial AC de 10 mV de amplitud y tomando un total de 10 puntos por década. La interpretación de la impedancia del sistema se basó en el empleo de circuitos equivalentes, los cuales representan las características eléctricas y físicas del material en el electrolito de trabajo. La simulación del circuito equivalente para todas las condiciones de recubrimiento evaluadas, se realizó con el método Simplex en el software V6.33 Gamry Echem Analyst®, permitiendo así simular los procesos que están ocurriendo en el sistema recubrimiento-sustrato.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización microestructural

La Figura 1a-f, corresponde a imágenes por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) en modo de electrones retrodispersdados (BSE) de secciones transversales pulidas de las muestras recubiertas con y sin tratamiento térmico. La Figura 1a, b, y c, corresponden al recubrimiento 100%NiCrBSi como depositado donde se observa un recubrimiento denso con una distribución bastante heterogénea de las fases. Nótese la presencia de unas partículas angulares brillantes (Figura 1a y c dentro de recuadro negro y detalle a mayor aumento en la Figura1b) de diferentes tamaños en una matriz de níquel gris oscuro. Estas fases fueron previamente identificadas por el autor [6,7] y otros investigadores [22], donde se determinó que la microestructura del recubrimiento está constituida por una matriz γ Ni con presencia de W, Cr y Fe disueltos en porcentajes variables. En la matriz están inmersos las fases duras, principalmente boruros y carburos complejos. Boruros complejos $(W,Cr,Ni,Fe)_XB_Y$, Carburos complejos de tipo $(Ni,Cr,W,Si,Fe)_XC_Y$, Carburos de Ni, Carburos de Fe, Carburos de Si y Carburos de W. También, Carboboruros de Cromo y Tungsteno, Trimetálicos de Fe-Cr-Ni y Siliciuros de Ni.

En las Figuras 1c, e y g, se presentan las imágenes de la microestructura en sección transversal, para las tres condiciones de mezclas como depositadas; 100%NiCrBSi, 50-50 y 30-70, en modo de electrones retrodispersados (BSE), lo cual permitió distinguir las diferentes fases presentes por diferencia de concentración de elementos con distintos números atómicos. Se observa para todas las condiciones evaluadas, la microestructura característica heterogénea de los recubrimientos termorrociados, es decir lamelas, partículas no fundidas, identificadas por su morfología semiesférica, así como la presencia de macro y de micro porosidades entre las lamelas lo cual tendrá una importancia trascendental en la resistencia a la corrosión de los recubrimientos [2,3,22].

Las Figuras 1e (condición 50-50 sin tratamiento térmico) y 1g (condición 30-70 sin tratamiento térmico), revelan que a medida que se incrementa el

©2019 Universidad Simón Bolívar

porcentaje de polvos de WC-12%Co en la mezcla, la morfología del recubrimiento cambia, la estructura laminar es más evidente, debido al contraste de tonalidades de las fases, que nos permite la técnica de MEB en modo de electrones retrodispersados. Nótese mayor presencia de poros entre las lamelas como consecuencia de la mezcla de los dos tipos de polvos; NiCrBSi y WC-12%Co. El microanálisis por EDS en la Figura 2a (condición 50-50 sin tratamiento térmico) realizado en la fase gris reveló la presencia de Cr, Ni y W correspondiente a la aleación NiCrBSi. Nótese la presencia de carburos y boruros de diferente tamaño y morfología, previamente identificados por los autores [6,7,9] y otros investigadores [5,22] los cuales se identifican por su morfología angular y su tonalidad claro brillante, ya que al ser estos carburos ricos en tungsteno y este ser el elemento de mayor peso atómico en los recubrimientos, estas fases se verán de contraste más claro que todas las restantes. Es evidente para las condiciones 50-50 y 30-70, la mayor presencia de carburos de tungsteno provenientes del polvo WC-12%Co. El microanálisis mediante EDS de la muestra 50-50 (ver Figura 2b) confirmó que las fases blancas pertenecían a los polvos de la aleación WC-12%Co, siendo fundamentalmente carburos de tungsteno. Las zonas negras son porosidades.

La Figura 1b, d y f nos muestra la microestructura de los recubrimientos para las tres condiciones de mezcla de los polvos, una vez tratados térmicamente con llama oxiacetilénica. Es notorio como el tratamiento térmico produjo una microestructura más homogénea y densa, disminuyendo la presencia de partículas no fundidas y reduciendo considerablemente la porosidad del recubrimiento para las tres condiciones. La estructura lamelar característica de estos recubrimientos desapareció, lo que es indicador de una mejor cohesión entre las lamelas y las fases duras están más uniformemente distribuidas en la matriz [18-21].

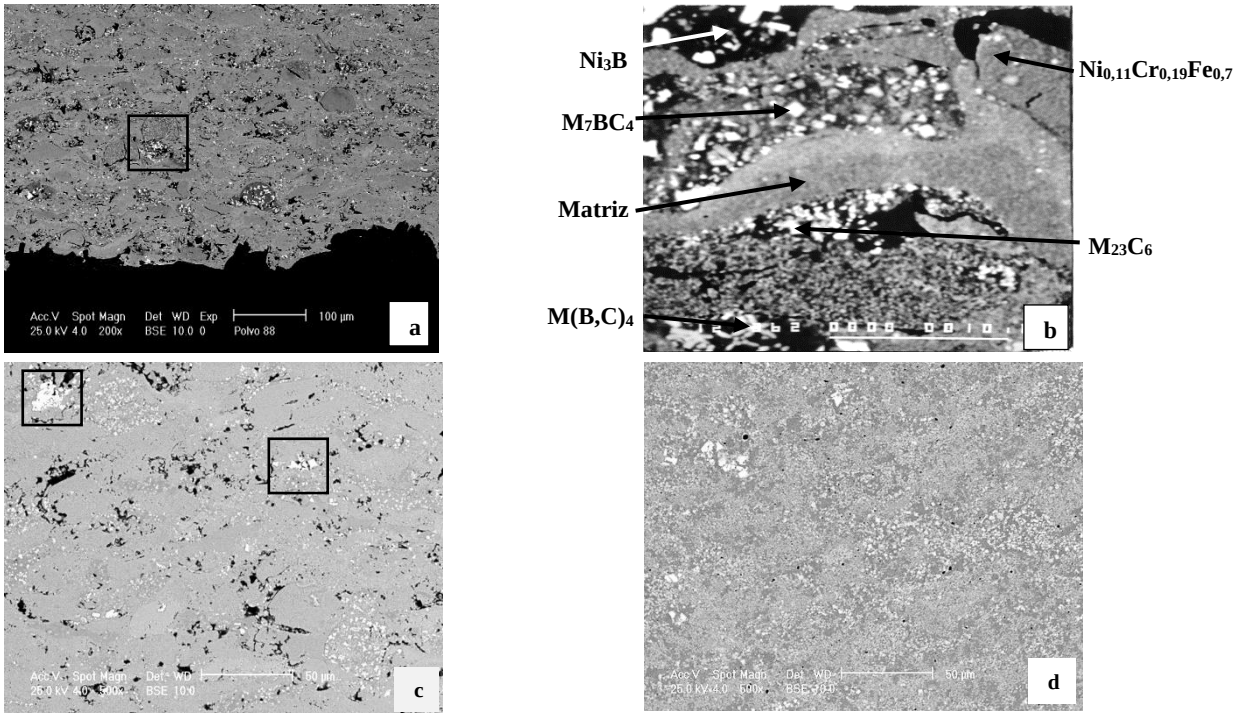


Figura 1. Imagen por MEB en modo de electrones retrodispersados (ERD) de los recubrimientos en las tres condiciones de estudio antes y después de ser tratados térmicamente. a y c) Como depositado (100%NiCrBSi), b) detalle a mayor aumento donde se resaltan las fases presentes en el revestimiento. e) como depositado (50-50), y g) como depositado (30-70) y d), f) y h) tratados térmicamente con llama oxiacetilénica.

©2019 Universidad Simón Bolívar

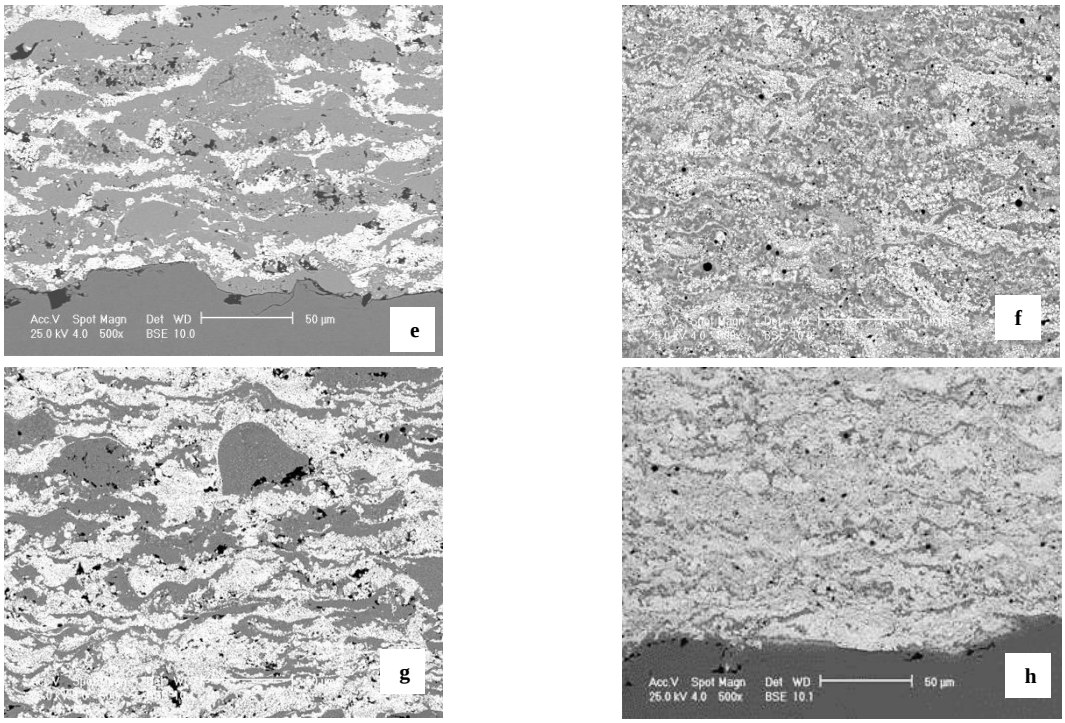


Figura 1. (cont.) Imagen por MEB en modo de electrones retrodispersados (ERD) de los recubrimientos en las tres condiciones de estudio antes y después de ser tratados térmicamente. a y c) Como depositado (100%NiCrBSi), b) detalle a mayor aumento donde se resaltan las fases presentes en el revestimiento. e) como depositado (50-50), y g) como depositado (30-70) y d), f) y h) tratados térmicamente con llama oxiacetilénica.

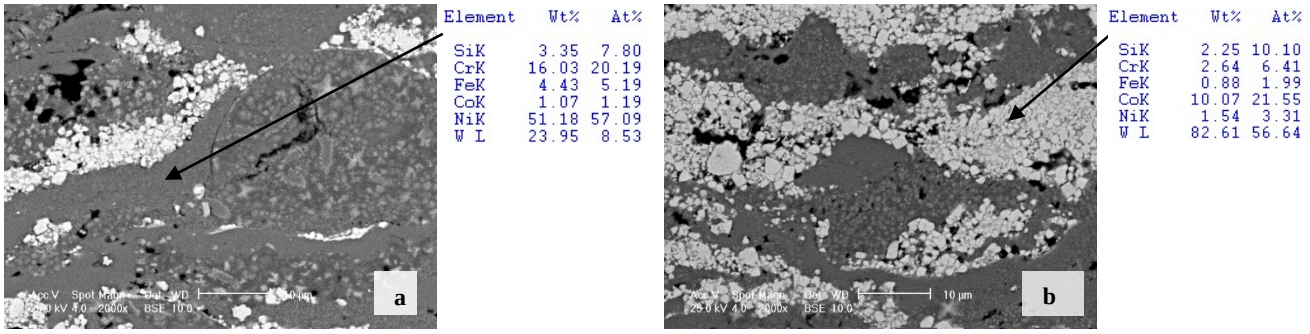


Figura 2. Microanálisis puntual por EDS en la muestra 50-50 sin tratamiento: a) Fase matriz rica en níquel. b) Fase rica en WC-12%Co.

En la Figura 3b se presenta una imagen tomada en la interface recubrimiento-sustrato, para la condición de mezcla 50-50 antes y después de tratar. Nótese que el tratamiento térmico genera la formación de una zona de interdifusión de aproximadamente de 5µm, lo cual ha sido anteriormente reportado [22, 23]. Se ha producido un proceso de difusión, lo cual es corroborado con los resultados obtenidos a través de EDS en esta interface (cruz roja en la Figura 3c), revelando un alto porcentaje en peso del elemento Fe proveniente del sustrato (43,42%) y de Ni (41,89%) proveniente del recubrimiento, sugiriendo que ocurre un proceso de difusión desde el sustrato y desde el recubrimiento, que conlleva a la formación de un enlace metalúrgico entre el recubrimiento y el sustrato. Por lo tanto, es de esperarse que ocurra una mejora en la adhesión del recubrimiento al sustrato y en la microdureza [22]. Esta zona de interdifusión se

©2019 Universidad Simón Bolívar

observó para las tres condiciones de mezclas evaluadas.

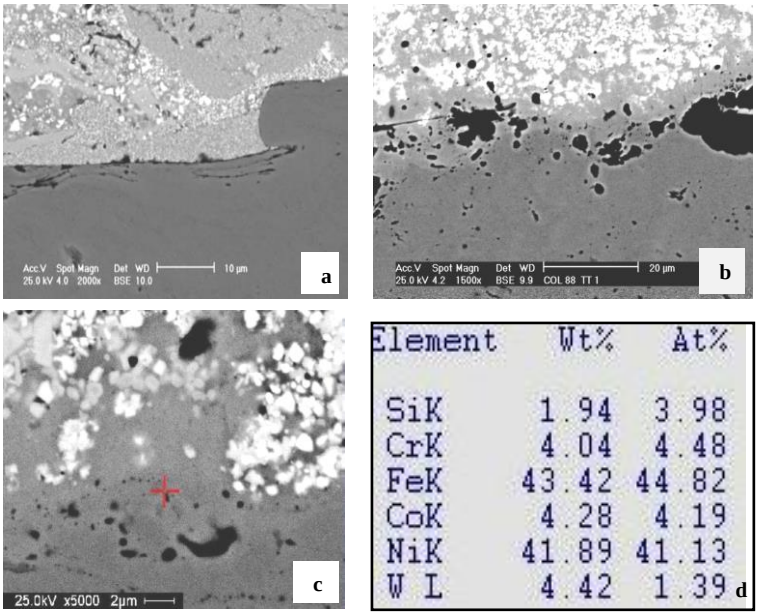


Figura 3. Imagen por MEB en modo de electrones retrodispersados (ERD) de los recubrimientos 50-50. a) Como depositado. b) Tratado térmicamente. c) Detalle de zona de interdifusión, d) EDS en la zona de i interdifusión.

Los resultados de porosidad de los recubrimientos se indican en la Tabla 4. Nótese que para las tres condiciones de mezcla de polvos sin tratar térmicamente, la porosidad es menor al 2%, lo cual es característico de procesos de termorrociado por HVOF[1-3]. Se observa que a medida que aumenta el % de polvos de WC-12%Co en la mezcla, la porosidad del recubrimiento se incrementa, debido a que los polvos que constituyen la mezcla mecánica poseen diferentes densidades, por lo que su comportamiento durante el proceso de termorrociado será distinto[5]. Se destaca para las tres condiciones tratadas térmicamente, una disminución en la porosidad entre 60 y 76%, aproximadamente. Esto se corresponde con los cambios en la microestructura ya discutidos en esta sección y que están asociados a la densificación del recubrimiento como consecuencia del tratamiento térmico[24].

Tabla 4. Valores de porosidad para cada condición de porcentaje de mezcla antes y después de tratado térmicamente

Condición	*Porosidad (%)*[a]
100% NiCrBSi sin T.T	0,92±0,24
100% NiCrBSi con T.T	0,22±0,02
50-50 sin T.T	1,21±0,33
50-50 con T.T	0,41±0,01
30-70 sin T.T	1,54±0,28
30-70 con T.T	0,62±0,14

a: Valores determinados mediante análisis de imagen LECO IA32 usando norma ASTM E2109-14.

3.2 Microdureza

Los valores de microdureza de los recubrimientos se presentan en la Tabla 5. Nótese que a medida que se incrementa el porcentaje de polvos de WC-12%Co en la mezcla, se incrementan los valores de microdureza siendo la proporción de mezcla 30-70 la de mayor microdureza, esto se debe a que al incrementar el porcentaje de polvos de WC-12%Co en la mezcla, hay mayor proporción de fases duras en el recubrimiento, principalmente carburos de tungsteno,

©2019 Universidad Simón Bolívar

cuya dureza ha sido reportada en el orden de esta en el orden de 1500 HV_{300} [4]. Los valores de microdureza, para todos las condiciones, se incrementan con el postratamiento con llama oxiacetilénica, siendo la mayor mejora para el recubrimiento de 100%NiCrBSi, que alcanzó un aumento en la microdureza de aproximadamente 37% después del tratamiento térmico posterior. El aumento de la dureza de las otras dos condiciones de recubrimiento fue menor. Esta mejora de la dureza después del tratamiento térmico posterior puede explicarse debido a la densificación de la microestructura con un recubrimiento menos poroso, a una distribución más uniforme de las fases duras en la matriz y a la formación de otras fases duras [7,9].

Tabla 5. Valores de microdureza para cada condición de porcentaje de mezcla antes y después de tratado térmicamente

Condición	*Microdureza (Hv 300)*
100% NiCrBSi sin T.T	617±13
100% NiCrBSi con T.T	845±20
50-50 sin T.T	803±41
50-50 con T.T	1023±8
30-70 sin T.T	972±11
30-70 con T.T	1001±5

3.3 Comportamiento a la corrosión

3.3.1 Curvas de polarización

En la Figura 4 y en la Tabla 6 se presentan las curvas de polarización y los parámetros electroquímicos de los recubrimientos obtenidos para los tres tipos de mezclas evaluados. Nótese como la aplicación del recubrimiento para las tres condiciones de mezclas sin y con tratamiento, mejora notablemente la resistencia a la corrosión del sustrato, lo cual se evidencia porque el potencial de corrosión (Ecorr), que da información de la tendencia termodinámica del sistema a corroerse, se hace menos electronegativo con la aplicación del recubrimiento y la densidad de corriente de corrosión (icorr), la cual es un parámetro relacionado con la cinética del proceso y que es proporcional a la velocidad de corrosión del sistema, disminuye en algunas condiciones hasta dos órdenes de magnitud [21]. Por otra parte los resultados mostraron que el incremento del porcentaje de polvos de WC-12%Co en la mezcla, disminuye la resistencia a la corrosión de los recubrimientos (ver Tabla 6), dado que el potencial de corrosión (Ecorr), se hace más electronegativo y la densidad de corriente de corrosión (icorr), aumenta. Se observa en la Tabla 5, que para la mezcla de 30-70 se obtuvo el potencial de corrosión (Ecorr) más electronegativo (-0,56 V) y la mayor densidad de corriente corrosión, icorr (1,65 µA/cm^2), la cual resultó ser un orden de magnitud mayor que la de condición de 100NiCrBSi (0,25 µA/cm). Esto se debe al mayor porcentaje de carburos y boruros presentes en el recubrimiento para esta condición de mezcla de 30-70. Estas fases tienen un comportamiento catódico con respecto a la matriz del recubrimiento, la cual se comporta como anódica, por tanto al aumentar el porcentaje de WC presente en el recubrimiento se acelera el deterioro de la matriz por corrosión de tipo microgalvánica [8,24]. Otro mecanismo presente en esta condición de mezcla 30-70 que es la que presenta mayor porosidad, es probablemente la penetración del electrolito corrosivo a través de la porosidad interconectada del recubrimiento hasta la interface recubrimiento-sustrato, atacando así al sustrato. Es importante destacar que el potencial de corrosión (Ecorr) del carburo de tungsteno está alrededor de los 0,19V vs SCE [26,27], por tanto esta condición de recubrimiento con mayor porcentaje de carburos de tungsteno hace que el recubrimiento sea mucho más noble (catódico) que el sustrato, el cual será anódico (-0,69V) y se corroerá en este caso por un mecanismo de corrosión galvánica [8,19,25,27-30].

La eficiencia de la superficie modificada (E) o también denominada capacidad protectora del recubrimiento, está asociada a las diferencias superficiales y de naturaleza electroquímica que existe entre la superficie con y sin recubrimiento, se calculó a través de la ecuación (1) en función de la densidad de la corrosión del sustrato ($icorr_{sustrato}$) y del sistema recubrimiento-sustrato ($icorr_{recubrimiento}$), en concordancia con Escobar et al [29]:

$$E(\%) = \frac{icorr_{sustrato} - icorr_{recubrimiento}}{icorr_{sustrato}} \times 100 \quad (1)$$

Es importante destacar que la eficiencia del

©2019 Universidad Simón Bolívar

recubrimiento (E) se va afectada por el porcentaje de mezclas en el recubrimiento, siendo la menor eficiencia para la condición 30-70 sin tratamiento térmico. Este resultado es concordante con lo ya discutido.

Se evidencia que después de la aplicación del tratamiento térmico con llama oxiacetilénica a las tres condiciones de recubrimiento, el potencial de corrosión (Ecorr) se hace más electropositivo y la densidad de corriente de corrosión (icorr) disminuye en un orden de magnitud para las tres condiciones, lo que indica una mayor resistencia a la corrosión del sistema recubrimiento-sustrato (ver Tabla 6). Esto se corresponde con una disminución de la porosidad ente 60% y 76% de las tres condiciones de recubrimientos luego de tratarlos térmicamente. La eficiencia protectora del recubrimiento (E) aumenta significativamente con el tratamiento térmico, para las tres condiciones evaluadas. Estos resultados se corresponden con lo observado en la caracterización microestructural, es decir el tratamiento térmico posterior mejoró la resistencia a la corrosión del sistema recubrimiento-sustrato, motivado a una disminución en la heterogeneidad química y microestructural del recubrimiento, densificación del recubrimiento y disminución de las discontinuidades, como poros y grietas interlamelares [7,21,29]. Los resultados encontrados en esta investigación son consistentes con otras investigaciones [19,30,31] en que la resistencia a la corrosión disminuye cuando se depositan recubrimientos de polvos de aleaciones autofundentes NiCrBSi, mezclados con polvos de WC-12%Co, haciéndose necesario la aplicación de un tratamiento térmico.

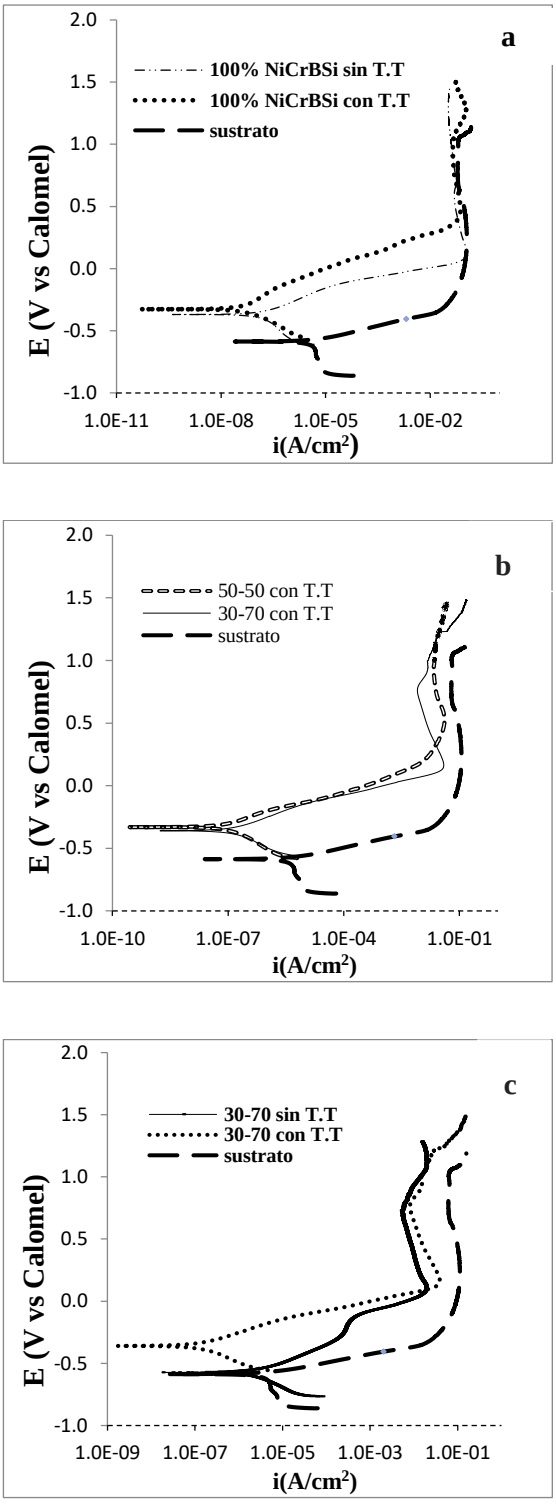


Figura 4. Curvas de polarización de los sistemas evaluados en solución de 3.5 % de NaCl. a). 100NiCr.) 50-50. c) 30-70.

Tabla 6. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización

Condición	*Ecorr (mV)*[a]	*icorr (μA/cm²)*[a]	*E(%)*[b]	*Porosidad (%)*
Sustrato acero 1020	-695±23	5,16±0.29	--	--
100% NiCrBSi sin T.T	-405±17	0,25±0,08	95	0,92±0,24
100% NiCrBSi con T.T	-320±25	0,05±0,01	99	0,22±0,02
50-50 sin T.T	-373±12	0,50±0,02	90	1,21±0,33
50-50 con T.T	-309±4	0,13±0,05	98	0,41±0,20
30-70 sin T.T	-561±13	1,65±0,81	68	1,54±0,28
30-70 con T.T	-400±32	0,16±0,15	97	0,62±0,14

a: Valores obtenidos a través del software Gamry Echem Analyst V6.33

b: Valores calculados mediante ecuación (1)

3.3.2 Impedancia electroquímica

Las Figuras 5 y 6 muestran los diagramas de Nyquist y los diagramas de Bode correspondientes a las condiciones de recubrimiento sin tratar y tratados térmicamente. De la Figura 5 se evidencia una diferencia significativa en las curvas obtenidas para las condiciones estudiadas. Las condiciones de recubrimiento 100% NiCrBSi sin y con tratamiento térmico presentan un semicírculo propio de un comportamiento capacitivo [31,32]. Para la condición 100% NiCr BSi tratada térmicamente el diámetro del semicírculo es mayor que para la condición sin tratar indicando una mayor resistencia a la corrosión.

Por otra parte, los recubrimientos de las mezclas de la aleación NiCrBSi y de WC-12%Co muestran un arco capacitivo a altas frecuencias seguido por una línea recta a bajas frecuencias asociada a procesos difusivos[33]. Para las condiciones de recubrimiento tratadas térmicamente, se muestra que el diámetro del semicírculo es mayor que para las muestras sin tratar, verificándose el mismo comportamiento que para la condición 100%NiCrBSi, es decir presentan una mayor resistencia a la corrosión, evidenciando el efecto beneficioso de la aplicación del tratamiento térmico, lo cual se corrobora con los resultados obtenidos por la técnica de polarización potenciodinámica.

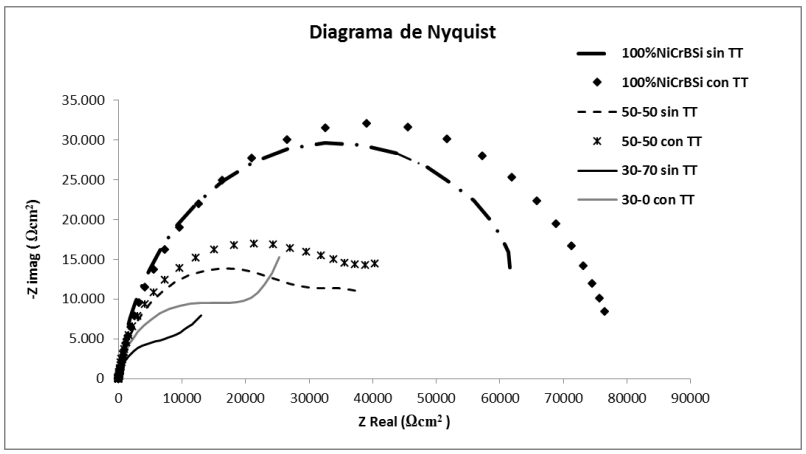


Figura 5. Diagrama de Nyquist para los recubrimientos en estudio en condición como rociado y tratados térmicamente.

La condición 100% NiCrBSi sin y con tratamiento térmico como ya se discutio mostró un semicírculo propio de un comportamiento capacitivo que se corresponde con un punto de inflexión en el diagrama de Bode-ángulo de fase de la Figura 6a, lo cual indica que el sistema muestra una sola constante de tiempo[30,31,35]. Este sistema electroquímico puede representarse por medio de un circuito equivalente constituido por un elemento de fase constante (CPE)c que representa la capacitancia del recubrimiento. Este (CPE)c está conectado en paralelo a una resistencia denominada resistencia eléctrica del poro (Rpo), que representa la resistencia al flujo de corriente a través de los poros del recubrimiento y dará una idea del nivel de permeabilidad del mismo a la solución corrosiva. Se tiene también en el circuito una resistencia en serie Rs que representa la resistencia de la solución. Este circuito se presenta en la Figura 7a y coincide con lo reportado por otros investigadores para recubrimientos de aleaciones base Níquel autofundentes termorrociadas [31,36]. En la Tabla 7 se presentan los parámetros electroquimicos simulados para este circuito. Notese que la condición de recubrimiento 100%NiCrBSi tratada térmicamente presenta una mayor resistencia eléctrica del poro (Rpo) que la condición sin tratar (ver Tabla 7) lo que se traduce en un incremento del carácter protector del recubrimiento, limitando la permeabilidad del electrolito. Esto se debe a la densificación del recubrimiento debido al tratamiento térmico.

Para las condiciones de mezclas, la respuesta puede simularse mediante el empleo del circuito equivalente mostrado en la Figura 7b, que consta de un elemento de fase constante de tiempo (CPE)c asociado a la capacitancia del recubrimiento y que se encuentra conectado en paralelo con una resistencia (Rpo) que representa la resistencia al flujo de corriente a través de los poros del recubrimiento y con una impedancia de difusión Warburg, (Wd). La difusión de las especies reactivas constituye el paso más lento del proceso de corrosion electroquímica. En los momentos iniciales, va estar relacionada con la difusión de las especies cargadas a través de los poros del recubrimiento. A media que el proceso de corrosión avanza, los poros se taponan con los productos de corrosión formados y el proceso de difusión de las especies se hace cada vez más difícil, esto se puede modelar con una impedancia de Warburg, la cual se emplea normalmente para modelar un comportamiento difusivo en capas de espesor semiinfinito [33, 34]. Wd se identifica como la linea recta que aparece en el diagrama de Nyquist de la Figura 5, a bajas frecuencias. Finalmente Rs representa la resistencia de la solución. Este circuito coincide con lo encontrado por otros investigadores [29,36].

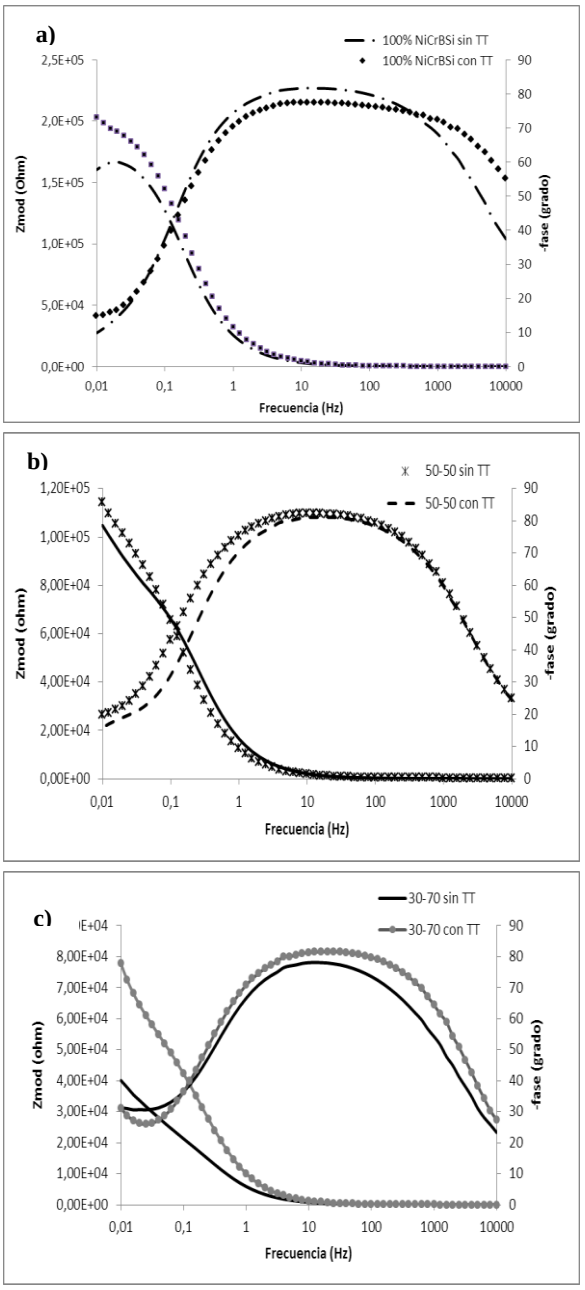


Figura 6. Diagramas de Bode para los recubrimientos en

condición como rociado y tratados con llama oxiacetilénica. a). 100NiCrBSi. b) 50-50. c) 30-70.

Se evidencia en la Figura 5 que a medida que aumenta el % de WC-12%Co en la mezcla para el recubrimiento sin tratar, el diámetro de los semicírculos en el diagrama de Nyquist se hace menor, indicando que la resistencia eléctrica del poro (Rpo) va disminuyendo, debido a que el electrolito al entrar en contacto con los poros del recubrimiento, los impregna permeando hacia el interior del recubrimiento [30,31,35], por lo que el carácter protector del recubrimiento se hace menor. Se tiene que (Rpo) disminuye aproximadamente en cuatro ordenes de magnitud entre la condición 100% NiCrBSi sin tratar (6,12 x10^4Ω.cm^2) a la condición 50-50 sin tratar (79 Ω.cm^2) y a la condición 70-30 sin tratar (14 Ω.cm^2). La resistencia eléctrica del poro Rpo es una medida de la degradación del recubrimiento, lo cual es indicador de que el electrolito penetra a través de las discontinuidades del recubrimiento, tales como como la porosidad interconectada entre las lamelas [5,28]. Lo anterior confirma los resultados obtenidos por la técnica de polarización potenciodinámica.

Para las condiciones 50-50 y 30-70 tratadas térmicamente se observa el efecto del tratamiento en el aumento de la resistencia electrica del poro, Rpo (ver Tabla 8). Para la condición 30-70 tratada la Rpo (47Ω.cm^2) aproximadamente se triplica respecto a la condicion sin tratar (14Ω.cm^2). En la grafica de bode-angulo de fase (Figura 6c), se corrobora el incremento de la resistencia electrica del poro (Rpo) con la aplicación del tratamiento termico.

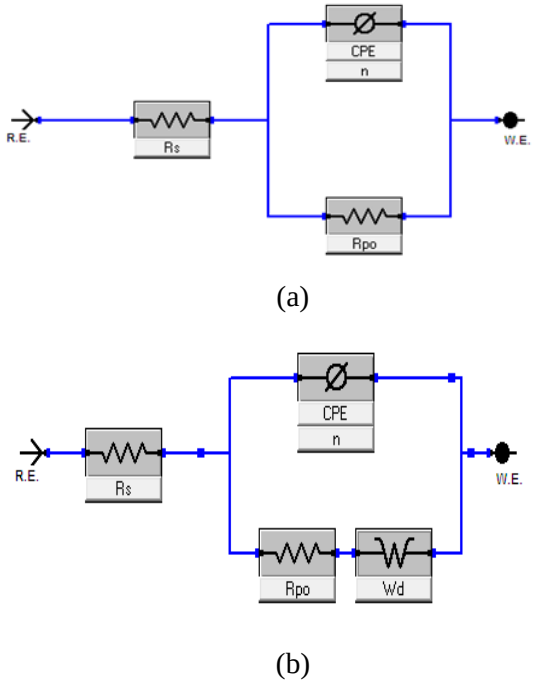


Figura 7. Circuito equivalente. a) 100% NiCrBSi sin tratar y tratada térmicamente. b). Circuito equivalente que simula la respuesta para las condiciones de mezclas sin tratar y tratadas térmicamente.

Tabla 7. Parámetros electroquímicos obtenidos del ensayo de impedancia para la condición 100%NiCrBSi

Condición	*Rs* ($\Omega.cm^2$)	*Rpo* ($\Omega.cm^2$)	*CPE* ($\mu F/cm^2$)	*n*	χ^2
100% NiCrBSi stt	4,90	6,12 x10^4	4,94x10^{-8}	0,85	9,52x10^{-6}
100% NiCrBSi tt	5,77	7,71 x10^4	2,48x10^{-6}	0,79	3,31x10^{-6}

©2019 Universidad Simón Bolívar

Tabla 8. Parámetros electroquímicos obtenidos del ensayo de impedancia para las restantes condiciones de mezcla

Condición	*Rs* ($\Omega.cm^2$)	*Rpo* ($\Omega.cm^2$)	*CPE* ($\mu F/cm^2$)	*n*	*Wd* ($\Omega\, s^{1/2}$)	χ^2
50-50 stt	4	79	$1{,}18x10^{-11}$	0,92	120,99	$1{,}56x10^{-4}$
50-50 tt	13	88	$1{,}13x10^{-11}$	0,91	93,55	$1{,}08x10^{-4}$
30-70 stt	15	14	$2{,}59\ x10^{-11}$	0,89	118,90	$5{,}31x10^{-4}$
30-70 tt	6	47	$1{,}78\ x10^{-11}$	0,91	95,17	$2{,}56x10^{-4}$

3.4 Evaluación de los daños por corrosión

En la Figura 8a, b y c se presentan imágenes obtenidas por MEB de la sección transversal del recubrimiento corroído en modo de electrones retrodispersados (ERD) para la condición de mezcla 30-70, por ser la peor condición en cuanto a comportamiento corrosivo. La Figura 8c presenta a mayor detalle la de la zona corroída en el recubrimiento, donde se observa que ocurre corrosión de la matriz del recubrimiento y la formación de microceldas galvánicas entre las fases duras (boruros y carburos; zonas claras) los cuales tienen un comportamiento catódico respecto a la matriz, aumentando la disolución de la misma alrededor de ellos[5, 26]. La Figura 8d presenta una vista frontal del recubrimiento corroído, donde se revela presencia de picaduras en la superficie del recubrimiento expuestas al medio corrosivo (ver Figura 8d) motivado a las lamelas que son removidas individualmente, debido al fuerte ataque corrosivo generado en las zonas de descohesión o límites entre ellas. Esto ha sido reportado por otros investigadores en aleaciones autofundentes de niquel [5]

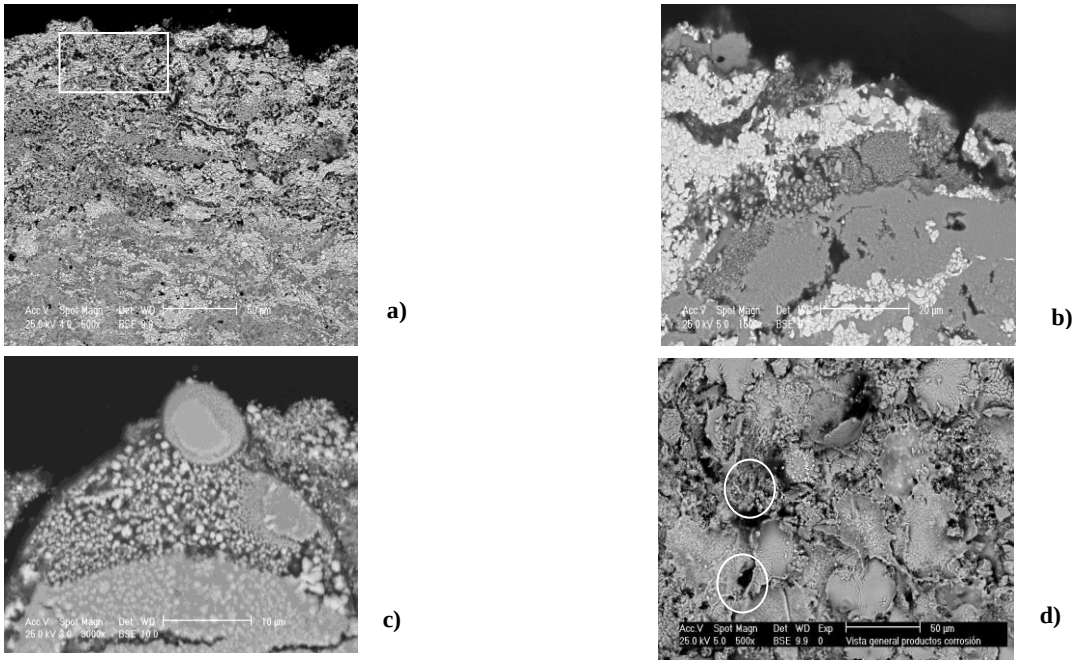


Figura 8. Imagen por MEB (ERD) de la sección transversal del recubrimiento corroído para mezcla del recubrimiento 30-70. a) Aspecto general donde se observa el avance de la corrosión. b) detalle de la zona corroída señalada en el recuadro de la Figura anterior donde se observa que la corrosión progresa a través de la fase matriz rica en níquel (zonas oscuras). c) detalle donde se observa la corrosión de la matriz metálica en las zonas adyacentes a las partículas de carburo de tungsteno por un mecanismo de corrosión microgalvánica. d) aspecto frontal de la superficie corroída donde observan picaduras

©2019 Universidad Simón Bolívar

(circulo blanco)

Es importante destacar que para la condición 30-70, la cual presentó el peor comportamiento a la corrosión de las dos mezclas evaluadas, se reveló que ocurrió penetración del electrolito corrosivo a la interface recubrimiento-sustrato a través de los poros del recubrimiento y el ataque del sustrato, tal como lo revela la Figura 9, lo que se confirmó con el microanálisis por EDS con la presencia de un producto de corrosión que resultó ser de óxido de hierro. Ambos, la presencia de óxido de hierro, detectada por EDS en la interfase recubrimiento-sustrato y los altos valores para la densidad de corriente de corrosión, icorr (1,65 μA/cm^2) para esta condición, similares a la del sustrato icorr (5,16 μA/cm^2), confirman la presencia de poros interconectados y la existencia de microporos o zonas de descohesión entre lamelas, lo cual permitió la penetración del electrolito, causando el ataque del sustrato [5,21].

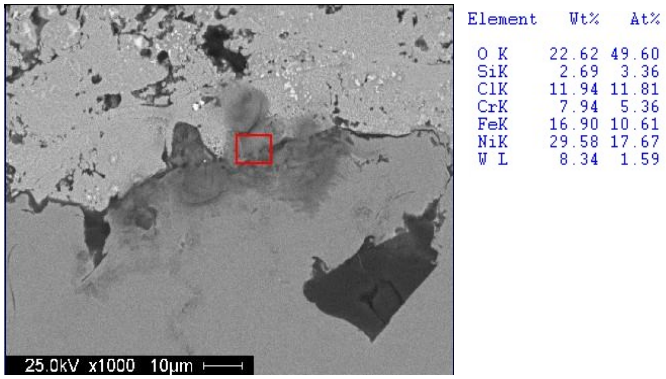


Figura 9. Imagen por MEB (EDS) de la sección transversal del recubrimiento corroído para mezcla del recubrimiento 30-70, con microanálisis por EDS, donde se observa la presencia de óxido de hierro en la interfase recubrimiento-sustrato evidencia de la penetración del electrolito corrosivo a través del recubrimiento y ataque del sustrato.

Considerando las evidencias morfológicas obtenidas por el estudio con microscopia electrónica de barrido, se puede afirmar que los recubrimientos se corroen no uniformemente. Se observan la presencia de micropicaduras, donde las fases duras se desprenden del recubrimiento debido a la corrosión de la matriz adyacente que las soporta. La presencia de discontinuidades en el recubrimiento provee caminos para que el fluido corrosivo penetre a través del espesor del recubrimiento, para causar serios problemas de corrosión y adherencia en la interfase recubrimiento-sustrato. La corrosión de los recubrimientos ocurre por una combinación de estos mecanismos.

4. CONCLUSIONES

El incremento del porcentaje de WC-12%Co en la mezcla disminuye la resistencia a la corrosión de los recubrimientos debido a la presencia en la microestructura del recubrimiento de especies más nobles que la matriz, como los carburos de tungsteno y boruros que actúan como fases catódicas respecto a la matriz del recubrimiento, favoreciendo la formación de pilas microgalvánicas.

La mezcla de 30-70 resultó ser la menos resistente a la corrosión. Sin embargo, la microdureza aumenta con el porcentaje de WC-12%Co en la mezcla, debido a la mayor cantidad de carburos y fases duras presentes. Lo anterior implica que se debe llegar a un compromiso en relación a la mejora de las propiedades mecánicas del recubrimiento a expensas de su resistencia a la corrosión.

Las heterogeneidades microestructurales de los recubrimientos, tales como porosidad, microgrietas entre lamelas y partículas no fundidas, afectan la resistencia a la corrosión del sistema recubrimiento-sustrato puesto que ellas actúan como vías íntercomunicantes entre el ambiente corrosivo y el sustrato.

La corrosión de los recubrimientos ocurre por una combinación de mecanismos. La complejidad de la respuesta electroquímica de los recubrimientos es consecuencia de la microestructura heterogénea del mismo.

©2019 Universidad Simón Bolívar

El postratamiento térmico mejoró la resistencia a la corrosión del sistema recubrimiento-sustrato para todas las condiciones evaluadas, motivado a que produjo una microestructura más homogénea y densa, disminuyendo la presencia de partículas no fundidas y las discontinuidades como poros y microgrietas del recubrimiento.

El postratamiento térmico produce una mejora en la microdureza de todas las condiciones evaluadas debido a una distribución más uniforme de las fases duras y a una densificación de la microestructura.

5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la empresa PLASMATEC INGENIEROS de Venezuela por la fabricación de los recubrimientos.

6. REFERENCIAS

[1]. Vardelle A, Moreau C, Akedo J. J. et al. J Therm Spray Tech. 2016; 25: 1376-1384.

[2]. Celik E, Ozdemir I, Avcic E, Tsunekawa Y. Surf. Coat. Technol. 2005; 193: 297–302.

[3]. Zhang D, Harris S.J., McCartney D G. Mater. Sci. Eng. 2003; A 344: 45–56.

[4]. Fedrizzi L, Valentinelli L, Rossi S, Segna S, Corros. Sci. 2007; 49: 2781–2799.

[5]. Simunovic K, Saric T, Simunovic G. Tribology Transactions. 2014; 57(10): 955-979,

[6]. Gil L, Staia M. Surface Engneering.2006; 22(4):304-313.

[7]. Rodríguez M, Gil L, et. al. Surface Engineering. 2002; 6: 415-420.

[8]. W.M. Zhao, Y. Wang, T. Han et al. Surf. Coat. Technol. 2004; 183:118-125.

[9]. Rodríguez M. A, Gil L, Pérez R, Ferrara S. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. 2009; 29 (2): 135-150.

[10]. Chen H, Xua C, J. Qua, I.M. Hutchings b, P.H. Shipway c, J. Liud. Wear 259 (2005) 801–806

[11]. Grigorescu I C., Di Rauso C , Drira-Halouani R, Lavelle B, Di Giampaolo R, Lira J. .Surf.Coat. Technol. 1995; 76-77: 494-498.

[12]. Niranatlumpong P, Koiprasert H. Surf. Coat. Technol. 2011; 206: 440-445.

[13]. Skulev H. et al . Surface & Coatings Technology. 2005: 197: 177-184

[14]. Kulu P. Adv. Eng. Mater. 2002; 4: 392-397.

[15]. Kulu P, Pihl T J. Therm. Spray Technol. 2002; 1:517-522.

[16]. Wu P, Du HM, Chen X.L Li Z K, Bai H, Jiang E Y. Wear.2004; 257: 142-147.

[17]. Park SY, Kim MC, Park CG. Mater. Sci. Eng. 2007; 7A (449-451):894-897.

[18]. Liu L., Xu H, Xiao J, Wei X, Zhang G. Surface & Coatings Technology. 2017; 325: 548–554.

[19]. Bergant Z., Trdan U, Grum J. Corrosion Science. 2014; 88: 372–386.

[20]. Serres N, Hlawka F, Costil S, Langlade C, Machi F. Journal of Thermal Spray Technology. 2011; 20(1-2):336-34.

[21]. Gil L., Prato M A, Staia M H. Journal of Thermal Spray and Technology. 2002; 11(1):95-99.

[22]. Simunovic K, Saric T, Simunovic G. Tribology Transactions. 2014; 57(6): 980-1000

[23]. Kim J.H. Materials Science and Engineering.2007; A 449-451: 876-879.

[24]. Gil L. y Rodriguez M. A, "Wear Resistance of Post Heat Treated HVOF Coatings Based on Cermet-Nickel Based Alloys Mixture". En: Proceedings of 9th Latin American and Caribbean Conference for Engineering and Technology (2011), Medellin (Colombia): Latin American and Caribbean Consortium of Engineering Inatitucions (LACCEI Inc); Bocade raton, Florida, USA, ISBN:9822896-4-2,2011, p. WEI 1-12.

[25]. W.M. Zhao, Y. Wang, T. Han et al. Surf. Coat. Technol. 2004; 183:118–125.

[26]. Zeng Q, Sun J, Emori W, Jiang S L. Journal of Materials Engineering and Performance. 2016; 25:1773–1780.

[27]. Gil, L. and Staia, M. H.Thin Solid Films.2002; 420-421: 446-454.

[28]. Bolelli, G, Lusvarghi, L, Giovanardi, R. Surface and Coatings Technology. 2008; 202(19):4793-4809.

[29]. Brioua S, Belmokre K, Debout V, Jacquot P, Conforto E, Touzain S, Creus J. J Solid State Electrochem. 2012; 6:633–648.

[30]. Escobar C, Caicedo, Aperador J C, Delgado W, Prieto A. Int. J. Electrochem. Sci. 2013, 8: 7591-7607.

[31]. Navas C y Gonzalez J. Surface & Coatings Technology. 2006; 201: 776–785.

[32]. Navas C. Recubrimientos de NiCrBSi Resistentes a la Corrosión y al Desgaste, Tesis Ph.D. Granada (España): Universidad de Granada, 2007.

[33]. Marzban A. Investigation of Defects In Thermal Sprayed Coatings Using Impedance Spectroscopy,

Thesis PhD, Boston (USA): Northeastern University, 2010.

[34]. C. Liu, Q. Bi, A. Matthews, Corros. Sci. 2001; 43: 1953–1961.

[35]. F. Mansfeld, M.W. Kendig, J. Electrochem. Soc. 1998. 135; 828–833.

[36]. Verdian M et al., Journal of Alloys and Compounds. 2010; 507: 42–46.

[37]. Guilemany J M , Espallargas N, Suegama PH,. Benedetti A V, Corros. Sci. 2006;48: 2998–3013.

[38]. Verdian M, Raeissi K, Salehi M, Applied Surface Science. 2012; 261: 493-498.

©2019 Universidad Simón Bolívar