

ESTUDIO DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN RECUBRIMIENTOS DE BRONCE AL ALUMINIO PROXON 21071® PRODUCIDOS CON LA TÉCNICA DE PROYECCIÓN TÉRMICA POR LLAMA

Dayan Cárdenas¹, Jhon Olaya², Liz K. Herrera³

1: Estudiante de Maestría en Ingeniería de Materiales y Procesos. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia

2: Doctor en Ciencia y Tecnología de Materiales, Profesor, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia

3: Doctora en Ciencia de los Materiales, Profesora, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia

*Contacto: dccardenasf@unal.edu.co

RESUMEN

El presente trabajo nace de la necesidad de proteger y recuperar diferentes componentes de la industria naval expuestos a ambientes marinos, especialmente dispositivos de aleaciones de bronce fosforado. Con el objetivo de optimizar el proceso de deposición de los recubrimientos de bronce al aluminio Proxon 21071® como material de aporte mediante la técnica de proyección térmica por llama; evaluando el efecto que tiene la variación de las presiones parciales de los gases de combustión, (oxígeno (O₂) y acetileno (C₂-H₂)) sobre la resistencia a la corrosión de los recubrimientos depositados sobre sustratos de bronce SAE 62. Para observar la influencia de la variación de las presiones parciales de los gases de combustión, se ha realizado una caracterización a nivel físico-químico y microestructural. Mediante fluorescencia de rayos X (XRF), difracción de rayos X (XRD), microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de laser confocal (CLM). Se analizó el comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos, mediante la técnica de polarización potenciodinámica. Los resultados obtenidos muestran que al aumentar la presión parcial de (C₂-H₂), la rugosidad superficial promedio disminuye de (23,61µm -13,82µm) aproximadamente, también se ha podido establecer que con presiones parciales menores de 8 psi de (C₂-H₂), la adherencia del recubrimiento es parcial o nula y que el cambio en las presiones parciales de (O₂) no influye en la adherencia del mismo. Mediante el análisis de los ensayos potenciodinámicos se observa que el mecanismo de corrosión para los recubrimientos ocurre a través de los poros del material.

Palabras clave: *Proyección térmica por llama, recubrimientos multicapas, bronce al aluminio, corrosión*

ABSTRACT

This work has concentrated on the need to protect and restore components of the shipbuilding industry exposed to marine environments, especially in parts made from aluminum bronze alloy. In order to optimize deposition process, were prepared the coating made of proxon 21071 ® as filler material by the flame thermal spray technique. The conditions of the variation of the partial pressures of the combustion gases, (oxygen (O₂) and acetylene (C₂-H₂)) were studies. The main objective of this work is evaluated whether the change in partial pressure relies on the chemical reaction between oxygen and acetylene has some effect on the corrosion resistance of the

coatings deposited on substrates of brass SAE 62. To observe the influence of these variations coatings were characterized by X-ray fluorescence (XRF), diffraction of x-rays (XRD), scanning electron microscopy, optical microscopy (OM) of scanning (SEM) and laser microscopy using confocal (CLM). The corrosion test by electrochemical potentiodynamic polarization was applied for the purpose to analyze the corrosion behavior of the coatings layers. The results show that increasing the partial pressure (C_2-H_2), average surface roughness decreases ($23,61 \mu\text{m} - 13,82 \mu\text{m}$), also it has been established that with partial pressure less than 8 psi (C_2-H_2); the coating does not exhibit good adhesion and the change in the partial pressures of the (O_2) does not affect the adherence. Through the analysis of electrochemical potentiodynamic polarization test, it appears that the corrosion mechanism for the coatings occurs through the pores present of the deposited coatings.

Keywords: *flame thermal spray technique, multi-layer coatings, aluminum bronze alloy, corrosion.*

1 INTRODUCCIÓN

La proyección térmica por llama (FS); es la forma más antigua de proyección térmica (1971) [1]. Esta técnica se ha desarrollado como una tecnología de recubrimiento de superficies. Conocida también como “Proceso en Frio” es un proceso de proyección en estado sólido, lo que hace posible la deposición de materiales en polvo susceptibles a la oxidación como son metales reactivos como el aluminio, cobre, titanio o materiales sensibles a la temperatura. El material de recubrimiento (en forma de polvo) es alimentado continuamente hacia el soplete o pistola donde es fundido en una llama de combustión realizada en el aire de una mezcla gas comburente (oxígeno (O_2)) y gas combustible (acetileno (C_2H_2)), para producir una fuente de calor o llama, utilizándose aire comprimido a través de una boquilla para proyectar y acelerar las partículas en forma de gotas semi fundidas sobre el sustrato, donde se solidifican formando una capa [2]. La FS está limitada para los materiales que se funden a temperaturas más altas que la proporcionada por la llama o para materiales que se descomponen durante el calentamiento. Debido a la temperatura relativamente baja de la llama y la velocidad de la partícula, las capas son generalmente de menor calidad, tienen alta porosidad, bajas fuerzas cohesivas y adhesivas, baja resistencia y espesor limitado. Bajo condiciones óptimas, las partículas impactan generando un recubrimiento denso, sin presencia de óxidos. El rango de velocidad de las partículas varía entre 50 y 70 m/s, dependiendo de la geometría de la boquilla, densidad, tamaño, forma de la partícula, presión y temperatura del gas de procesado. Para una deposición adecuada se requiere, dependiendo del material, una cierta velocidad mínima o crítica, valor del cual dependen significativamente las propiedades termo-mecánicas del polvo y del sustrato. Por debajo de esta velocidad crítica, las partículas que se impactan generan solamente una erosión del sustrato, Por encima, la deposición de las partículas mejora hasta un máximo que en algunos casos llega al 95 % [3]. Los recubrimientos de bronce al aluminio presentan buenas propiedades de resistencia al desgaste y a la corrosión porque se forma una capa pasavante de óxido de cobre sobre la superficie y son recomendados para la protección y restauración dimensional de piezas que se encuentren sometidos a condiciones estrictas de operación.

El objetivo de este trabajo es producir recubrimientos de bronce al aluminio (Proxon 21071 ®) como material de aporte mediante la técnica de proyección térmica por llama; evaluando el efecto

que tiene la variación de las presiones parciales de los gases de combustión (C_2-H_2 y O_2), sobre la resistencia a la corrosión de los recubrimientos depositados en sustratos de bronce SAE 62. Estos recubrimientos fueron caracterizados a nivel físico-químico y microestructural mediante XRF, XRD, MO, SEM y CLM y se analizó el comportamiento frente a la corrosión, mediante la técnica de polarización potenciodinámica.

2 MATERIALES Y MÉTODOS

Se realizó una metodología para obtener recubrimientos multicapas utilizados en la industria naval, donde se depositaron y caracterizaron los recubrimientos Proxon 21071® de composición química Cu+11% Al-Fe, sobre sustratos de bronce SAE 62, con una preparación superficial en granallado con alúmina y una capa base Proxon 21021® con contenidos de níquel (Ni), Aluminio (Al), y Molibdeno (Mo).

2.1 Caracterización química de los materiales de aporte

Previamente se realiza una caracterización físico química de los materiales de aporte y sustrato base utilizados (Proxon 21021®, proxon 21071® y SAE 62) en el proceso de la proyección térmica para la obtención de los recubrimientos. El análisis químico se realiza mediante la técnica de fluorescencia de rayos X (XRF), utilizando el equipo, MagixPro PW-2440 Philips. En la Tabla 1, se observa la composición elemental en porcentaje de peso de los diferentes materiales.

Tabla 1. Composición elemental en porcentaje de peso de los diferentes materiales.

| Elemento | Al | Cr | Cu | Fe | Mo | Ni | P | Pb | Si | Sn | Zn |
|---------------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| SAE 62 | 0,07 | | 87,59 | 0,14 | | 0,60 | 0,26 | 0,38 | 0,28 | 10,1 | 0,33 |
| Proxon 21021® | 19,9 | 0,06 | 0,103 | 0,28 | 4,07 | 74,2 | 0,02 | | 0,06 | 1,11 | |
| Proxon 21071® | 6,38 | 0,14 | 90,97 | 1,44 | | 0,23 | 0,16 | 0,06 | 0,22 | 0,02 | 0,164 |

2.2 Proceso de deposición de los materiales de aporte

Se realizó limpieza y secado en horno a 300°C y una preparación superficial de granallado con alúmina fina y gruesa, utilizadas para obtener la rugosidad superficial adecuada en los sustratos. Previa aplicación de los recubrimientos, Se hizo un precalentamiento a 50°C y se procedió a aplicar la capa base Proxon 21021®; se dejó enfriar la probeta a una temperatura inferior de 90°C, para aplicar el material en polvo Proxon 21071®. La deposición de los recubrimientos se realizó con el equipo de proyección térmica por llama CastoDyn DS 8000, con un módulo de proyección estándar SSM 10. Se realizó la aplicación de la capa liga proxon 21021®, con el fin de obtener una buena tensión de adherencia ya que el Ni le confiere una buena estabilidad, para la proyección térmica del material base se aplicaron dos capas empleando los siguientes parámetro; oxígeno 4,0 bar; acetileno 0,7 bar, aire comprimido 1,5 bar y una distancia de proyección de aproximadamente 50 cm, logrando una temperatura de fusión de 650°C. Con el fin de optimizar el proceso de deposición de los recubrimientos de proxon 21071®, se aplicaron 6 capas variando

las presiones parciales de los gases de combustión reportados en la Tabla 2. Con una distancia de proyección aproximadamente de 40 cm, logrando una temperatura de fusión de 450°C.

Tabla 2. Características de los recubrimientos, Parámetros de variación (O_2 y C_2H_2).

| Experimento | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-----------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Oxígeno (psi) | 53 | 53 | 53 | 60 | 60 | 60 | 64 | 64 | 64 |
| Acetileno (psi) | 8 | 10 | 12 | 8 | 10 | 12 | 8 | 10 | 12 |

2.3 Caracterización de los Recubrimientos

Para observar la influencia de la variación de las presiones parciales de los gases de combustión, se ha realizado una caracterización de los recubrimientos a nivel físico-químico y microestructural. Mediante fluorescencia de rayos X (XRF), difracción de rayos X (XRD), utilizando el quipo Panalytical, línea X' PERT PRO con geometría Bragg Brentano en modo rasante con una línea monocromática $K\alpha$ del cobre. Para determinar el espesor de capas depositadas; se realizaron cortes transversales y se efectuó un análisis metalográfico utilizando el microscopio óptico (MO), LECO 500 a 50X, 100X y 200X. Las características morfológicas a nivel microestructural de los recubrimientos se analizaron mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), con el equipo FEI QUANTA 200, con alto vacío y 30 KeV y el microscopio vertical confocal (CLM) Axio Imager M2. Para evaluar la resistencia a la corrosión, se realizaron pruebas potenciodinámicas utilizando el equipo GAMRY 600, utilizando un electrodo de referencia de calomel y un contra electrodo de platino, en una solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3,5% y con un área expuesta a la corrosión de $0,159 \text{ cm}^2$, el parámetro de barrido estaba entre -0.3 y 0.4 voltios, con respecto al potencial de circuito abierto.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La FS tiene unas velocidades de transferencia bajas, por tanto la adherencia del material también lo es. Al hacer un corte transversal a cada uno de los experimento se observó y determinó mediante el analizador de imágenes el resultado de la deposición calculando el porcentaje de porosidad de cada uno de los recubrimientos, y se pudo determinar que al aumentar la presión de acetileno aumenta también la adherencia del recubrimiento y la variación de la presión de oxígeno no muestra mejoras en el proceso de adhesión; como se muestra en la Figura 1. La cantidad de poros disminuye del 34% (Figura 1a) al 6,9% (Figura 1c), donde la variable es el aumento de la presión parcial de acetileno. Entre los procesos de proyección térmica, el recubrimiento más poroso y en consecuencia rugoso es el de FS, influenciado por varios factores claves observados y analizados en el proceso como son; la contracción del material durante su enfriamiento a partir del estado líquido, la presencia de partículas embebidas sin fundir, parcialmente fundidas o re-solidificadas que conducen a la formación de espacios vacíos. La creación de espacios vacíos que producen las partículas embebidas sin fundir evita que las gotas permeen a través de las capas ya solidificadas, generando un pobre esparcimiento de las partículas entre las superficies adyacentes o splats; lo que puede ser ocasionado por el enfriamiento rápido de las partículas y a fenómenos de tensión superficial. Muchos de estos factores, aunque no se pueden eliminar, si se pueden reducir utilizando presiones de C_2H_2 mayores a 8 psi y presiones de O_2 mayores a 60 psi; sin sobrepasar el rango de trabajo del equipo.

La creación de espacios vacíos que producen las partículas embebidas sin fundir evita que las gotas permeen a través de las capas ya solidificadas, generando un pobre esparcimiento de las partículas entre las superficies adyacentes o splats; lo que puede ser ocasionado por el enfriamiento rápido de las partículas y a fenómenos de tensión superficial. Muchos de estos factores, aunque no se pueden eliminar, si se pueden reducir utilizando presiones de C_2H_2 mayores a 8 psi y presiones de O_2 mayores a 60 psi; sin sobrepasar el rango de trabajo del equipo.

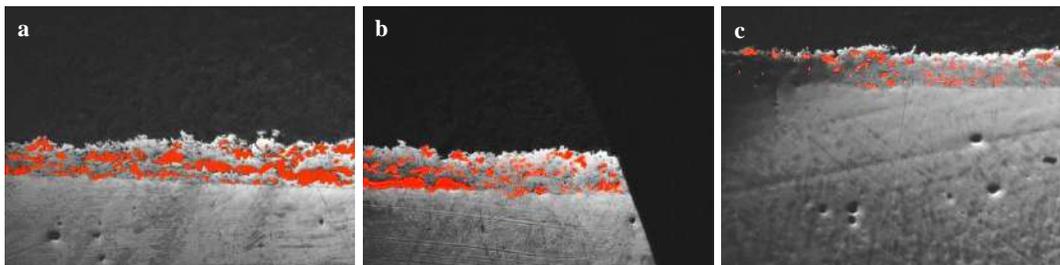


Figura 1. Imágenes de microscopía óptica. Adhesión de los recubrimientos variando de la presión de acetileno. 50X. a) Experimento 7; 8psi. b) Experimento 8; 10psi, c) Experimento 9; 12psi.

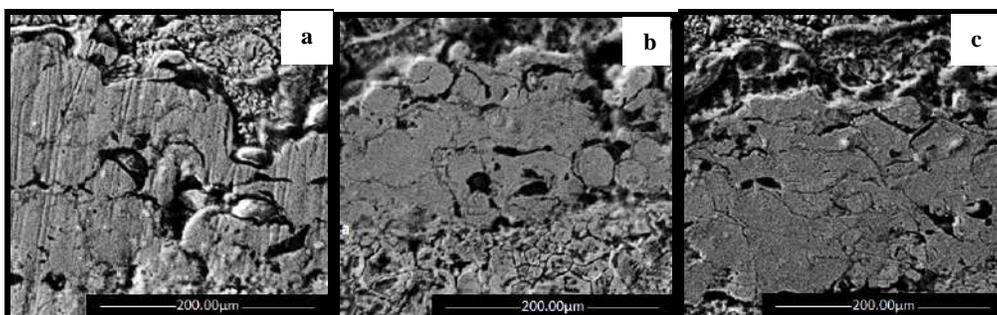


Figura 2. Imágenes SEM. Disminución de la presencia de partículas, parcialmente fundidas o re-solidificadas que conducen a la formación de espacios vacíos. Con el aumento de la presión de acetileno. 800X. a) Experimento 8; 10psi. b) Experimento 6; 12psi, c) Experimento 9; 12psi.

En la Figura 2 se muestra la disminución de los factores antes mencionado, logrando que las partículas embebidas sin fundir o re-solidificadas se fundan con el aumento de la presión de acetileno, obteniendo una rugosidad superficial menor como lo muestran los resultados en la Tabla 3. La rugosidad promedio (P_a) disminuye, con el aumento de la presión de C_2H_2 de $23,61\mu m$ a $13,82\mu m$.

Tabla 3. Datos de rugosidad CLM. Rugosidad de los recubrimientos variando de la presión de acetileno. 20X. a) Experimento 7; 8psi. b) Experimento 8; 10psi, c) Experimento 9; 12psi.

| | $a(\mu m)$ | $b(\mu m)$ | $c(\mu m)$ |
|-------|------------|------------|------------|
| P_a | 23,61 | 17,83 | 13,82 |

Mediante el análisis de los ensayos potenciodinámicos se observó que el mecanismo de corrosión para los recubrimientos ocurre a través de los poros del material, permitiendo que el electrolito penetre hasta llegar al sustrato o capa liga, logrando desprender el recubrimiento, aumentando la densidad de corriente de corrosión. En la Tabla 4 se muestran los resultados de las densidades de corriente de corrosión en los diferentes experimentos, encontrando que si se mantiene constante la presión de oxígeno (O₂) y se aumenta la presión de acetileno (C₂-H₂) la velocidad de corrosión disminuye. Pero si se mantiene una presión de acetileno baja (C₂-H₂) y se aumenta la presión de oxígeno (O₂) la velocidad de corrosión también aumenta.

Tabla 4. Densidades de corriente de corrosión

| Acetileno (psi) | | 8 | 10 | | 12 | |
|-----------------|-----|------------|-----|------------|-----|------------|
| Oxigeno (psi) | Exp | Icorr (µA) | Exp | Icorr (µA) | Exp | Icorr (µA) |
| 53 | 1 | 9,21E-06 | 2 | 7,03E-06 | 3 | 1,09E+01 |
| 60 | 4 | 2,02E+01 | 5 | 1,01E+01 | 6 | 6,12E-06 |
| 63 | 7 | 1,55E-05 | 8 | 1,09E-05 | 9 | 2,80E+00 |

En el análisis de difracción de rayos X de los recubrimientos de bronce al aluminio (Proxon 21071 ®), muestra que se trata de una estructura cubica en todos los casos y patrones de estructura ortorrómbica (AlCu₃) sin observarse la presencia de fases amorfas; la posición de los picos también permite ver que existen pequeños desplazamientos en los picos del recubrimiento atribuidos a las deformaciones de la red cristalina que se producen debido a los esfuerzos residuales existentes en el recubrimiento como consecuencia del impacto de las partículas, las diferencias de temperatura del sustrato - recubrimiento y del parámetro de red.

4 CONCLUSIONES

La rugosidad superficial promedio (Pa), disminuyo al igual que el tamaño de los picos más altos (Pp) con el aumento de las presiones de los gases de combustión, posiblemente porque hubo mayor fundición de las partículas por el aumento de la temperatura y en el momento del impacto éstas se extienden sobre el sustrato y llenan los intersticios propios de la rugosidad de la superficie. Las gotas/partículas se aplanan para formar estructuras en forma de discos más “homogéneos”.

El aumento de las presiones del acetileno, dio como resultado recubrimientos con menores densidades de corrosión, posiblemente porque estos presentaron menor cantidad de poros, vacíos y rugosidad.

5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. França dos Santos E, Borfante L, Da Silva Carrilho M. “Comparativo Entre os Processos de Aspersão Térmica na Manutenção”, Universidad Feral de Párana. Brasil, 2008, <http://www.infosolda.com.br/>
2. Miguel J.M, Vizcaíno S, Dosta S, y otros, “Recubrimientos de materiales compuestos metal-cerámico obtenidos por nuevas tecnologías de proyección térmica: Proyección fría (cgs) y su resistencia al desgaste”, Revista de metalurgia, Vol. 47, No. 5, páginas. 399-401, 2011.
3. R. Ghelichi y M. Guagliano, “Recubrimiento por el proceso de pulverización en frío: un estado de la técnica”, Revista: Fracture and Struture Integrity, No. 8, páginas. 30-44, 2009.