

ESTUDIO DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN Y AL CHOQUE TÉRMICO DE RECUBRIMIENTOS A BASE DE CIRCONA ELABORADOS POR PROYECCIÓN TÉRMICA POR PLASMA ATMOSFÉRICO

Andrés G. González H.^{1,2}, Hélène Ageorges², Oscar Rojas¹, Esperanza López¹,
Francisco Bolívar¹, Fabio Vargas¹

1: Universidad de Antioquia, Grupo GIPIMME, Colombia.

2: Université de Limoges, SPCTS, Francia.

* Contacto: agonzalezh@udea.edu.co

RESUMEN

Recubrimientos de circona-alúmina ($ZrO_2-Al_2O_3$) fueron elaborados por la técnica de proyección térmica por plasma atmosférico. El recubrimiento estaba compuesto por una capa cerámica de ZrO_2 -36% en peso de Al_2O_3 y una capa de anclaje de NiCoCrAlY depositada previamente sobre un sustrato de acero AISI 1020. La evolución de la resistencia a la corrosión en el tiempo de exposición en una solución de 3.5% NaCl (5 horas, 1, 7, 14 y 21 días) fue estudiada por la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica. Por su parte, la resistencia al choque térmico fue estudiada introduciendo el recubrimiento en un horno a 1020°C durante 5 minutos para luego someterlo a un enfriamiento brusco en agua a temperatura ambiente. Después de cada ciclo los recubrimientos fueron secados y su superficie fue analizada con el fin de determinar si se produjo agrietamiento o delaminación a causa del choque térmico. Los resultados de las pruebas de impedancia indicaron que las grietas en los recubrimientos fueron uno de los principales factores de la disminución en su resistencia a la corrosión. El recubrimiento tuvo una resistencia al choque térmico de 80 ciclos con aproximadamente 30% de su delaminación, principalmente con un deterioro en sus bordes y en el centro de la superficie del recubrimiento.

Palabras Clave: *Recubrimientos circona-alúmina, Proyección térmica por plasma, Resistencia a la corrosión, Impedancia electroquímica, Resistencia al choque térmico*

ABSTRACT

ZrO_2 -36% wt. Al_2O_3 coatings were elaborated by atmospheric plasma spray. The system was composed of a ceramic layer of zirconia-alumina, a bond coat of NiCoCrAlY and a substrate of low carbon steel (AISI/SAE1020). Electrochemical impedance spectroscopy was used to study the evolution of corrosion resistance in 3.5% wt. NaCl aqueous solution during 5h, 1d, 7d, 14d, and 21days. The thermal shock resistance was studied introducing the samples into a furnace at 1020°C for 5 min, and then a quenching in water at room temperature was realized. Microcracks in the coating were one of the main responsible in the decreasing of polarization resistance in the coatings. The thermal shock resistance of coatings was 80 cycles producing spalling of approximately 30% of its surface, especially with deterioration at the edges and the center of the coating surface.

Keywords: *Zirconia-alumina coatings, Atmospheric Plasma Spray (APS), Corrosion resistance, Electrochemical impedance, Thermal shock resistance*

1 INTRODUCCIÓN

Los aceros al carbono han sido ampliamente utilizados gracias a su buena relación entre sus propiedades mecánicas, su maquinabilidad y su bajo costo. Sin embargo, su pobre resistencia a la corrosión limita en gran medida sus futuras aplicaciones, especialmente en ambientes salinos y a alta temperatura [1,2]. Varios métodos como la protección catódica, técnicas de inhibidores y recubrimientos han sido utilizados para proteger estos materiales contra la corrosión.

Los recubrimientos cerámicos elaborados por proyección térmica por plasma o combustión pueden trabajar en ambientes que demandan una alta resistencia a la corrosión, al desgaste y a alta temperatura [1,2]. Además, su resistencia a alta temperatura no puede ser lograda con otro tipo de recubrimientos tales como recubrimientos orgánicos (poliméricos) y metálicos. Por ejemplo, la circonita (ZrO_2) y la alúmina (Al_2O_3) son materiales cada vez más utilizados en la industria ya que proporcionan resistencia al desgaste abrasivo y erosivo, protección a la corrosión y además funcionan como aislantes térmicos. A pesar de que estos dos tipos de materiales tienen excelentes propiedades para resistir ambientes corrosivos, de desgaste y alta temperatura, existen defectos producidos durante el proceso de la proyección térmica (como poros, grietas entre otros) que pueden disminuir el comportamiento del sistema recubrimiento/sustrato.

Por otra parte, generalmente los recubrimientos a base de circonita, son muy utilizados para proteger sustratos metálicos de los efectos nocivos causados por su exposición a alta temperatura y son conocidos como “barreras térmicas”, los cuales se caracterizan principalmente por tener una capa cerámica con una baja conductividad térmica, estabilidad química y una elevada resistencia al choque térmico [3, 4]. Estos recubrimientos son usados principalmente en alabes de las turbinas a gas [5] y en otro tipo de turbinas en la industria aeronáutica. Sin embargo, los recubrimientos empleados como barreras térmicas cuando están en servicio tienden a desprenderse o delaminarse, en condiciones críticas de temperatura. Se cree que la delaminación del componente cerámico es resultado de los esfuerzos generados durante el servicio. El comportamiento de un recubrimiento como barrera térmica es afectado también por la diferencia entre el coeficiente de expansión térmica en el metal y el sustrato, los esfuerzos térmicos generados por los gradientes de temperatura en la barrera térmica, su sinterización, transformaciones de fase, ataques corrosivos y tensiones residuales del proceso de elaboración. El objetivo de este trabajo es estudiar la evolución de la resistencia a la corrosión y al choque térmico de recubrimientos de circonita-alúmina elaborados por proyección térmica por plasma sobre aceros al carbono (AISI-SAE 1020).

2 MATERIALES Y MÉTODOS

Los polvos utilizados para elaborar el recubrimiento cerámico de ZrO_2 - 36% en peso de Al_2O_3 tienen un tamaño de partícula entre 15-94 μm con un d_{50} de 50 μm y están compuestos por partículas finas de ZrO_2 y Al_2O_3 (que tienen un tamaño menor a 10 μm para la circonita y 2 μm para la alúmina) aglomeradas, que forman micro-partículas esféricas [6]. Estos polvos son fabricados por la casa comercial Eutectic-Castolin®, los cuales tienen una referencia de Metaceram 25088. Los recubrimientos fueron elaborados por APS (Atmospheric Plasma Spraying) con una antorcha F4-M Sulzer-Metco® cuya boquilla es de 7mm de diámetro, usando una relación de gases de Ar- H_2 (45-15 slpm) y aplicando una intensidad de corriente de 650 A

para formar el plasma. La distancia de proyección utilizada fue de 100 mm. El recubrimiento cerámico fue aplicado sobre una capa de anclaje compuesta de NiCoCrAlY, la cual fue elaborada con la misma antorcha y la misma relación de gases pero utilizando una intensidad de corriente de 500A. Los polvos de NiCoCrAlY pertenecen a la casa comercial Sulzer Metco® con una referencia de Metco 461NS y tienen una morfología irregular con una tamaño de partícula entre 10 y 120 μm con tamaño promedio de 78 μm . El sustrato utilizado fue un acero de bajo carbono AISI/SAE 1020, cuyo diámetro fue de 25.4 mm y un espesor de 9 mm.

Para evaluar la resistencia a la corrosión fue usada la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, la cual se utilizó para realizar medidas a diferentes tiempos (7 horas, 1 día, 7 días, 14 días y 21 días) de exposición de la superficie del recubrimiento a un ambiente salino. La celda electroquímica utilizada estaba compuesta por la superficie del recubrimiento que hace las veces de electrodo de trabajo, de un contra-electrodo de grafito, un electrodo de referencia de Calomel y como electrolito se usó una solución acuosa con 3.5 % en peso de NaCl, como se muestra en la Figura 1a. El voltaje aplicado fue de 10 mV con una frecuencia entre 0.01 y 100000 Hz. La celda electroquímica fue encerrada en una celda de Faraday para evitar los efectos de señales eléctricas externas. El área de la exposición del recubrimiento al electrolito fue de 1.34 cm^2 .

En los ensayos de choque térmico, un horno eléctrico de la casa comercial Lindberg® (Alemania) fue usado para calentar las muestras. Cuando la temperatura del horno alcanzaba los 1020°C, las muestras fueron introducidas (Ver Figura 1b) y fueron dejadas durante 5 minutos para luego ser inmediatamente llevadas al agua, como se muestra en la Figura 1c. La temperatura del agua estaba entre 25 y 30 °C. Finalmente, las muestras fueron secadas y examinadas visualmente para luego comenzar el nuevo ciclo térmico. Las muestras fueron pesadas cada 5 ciclos para determinar su pérdida de peso. Las muestras de recubrimiento sometidas a choque térmico estaban recubiertas por un solo lado, lo que representaba un 29.2% de la superficie expuesta a alta temperatura, cual fue estudiado hasta el ciclo que presentara >30% del área de delaminación o desprendimiento. Este tipo de ensayo de choque térmico también ha sido utilizado por otros investigadores [7,8].

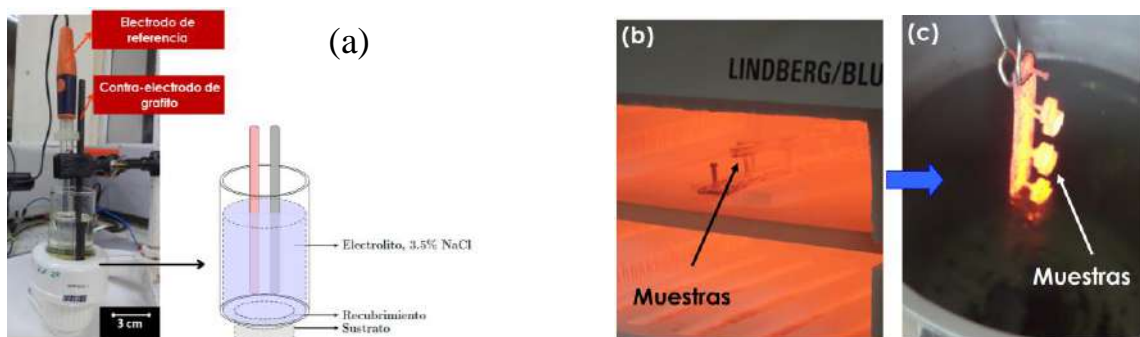


Figura 1. (a) Celda electroquímica del ensayo de Impedancia y ensayo de choque térmico: (b) calentamiento de las muestras a 1020°C y (c) enfriamiento en agua.

3 RESULTADOS

La morfología de la sección transversal del recubrimiento se muestra en la Figura 2. El sistema general de barrera térmica se puede observar en la Figura 2a, en el cual se muestra el sustrato de acero AISI/SAE 1020, la capa de anclaje de NiCoCrAlY y la capa cerámica de circonita-alúmina. Los espesores de la capa cerámica fueron de aproximadamente 326 μm y la capa de anclaje tenía un espesor cercano a 77 μm .

En la Figura 2b se puede observar la morfología del recubrimiento de circonita-alúmina, la cual está compuesta de zonas blancas que de acuerdo a análisis elemental por EDS, corresponden a zonas ricas en Zr y O, mientras que las zonas de diferentes tonalidades de grises corresponden (según EDS) a zonas que tienen elementos de Zr, Al y O. La Figura 2b también revela la presencia de grietas perpendiculares al sustrato, producidas quizás debido al efecto de los esfuerzos residuales que se generan por la diferencia de los coeficientes de dilatación térmica de los materiales durante su proceso de elaboración. La fractura del recubrimiento se muestra en la Figura 2c donde se pueden observar poros aislados con tamaños menores a 5 μm (señalados con las flechas) y además presenta una excelente cohesión entre los “splats” o “lamelles” gracias a su alto grado de fusión.

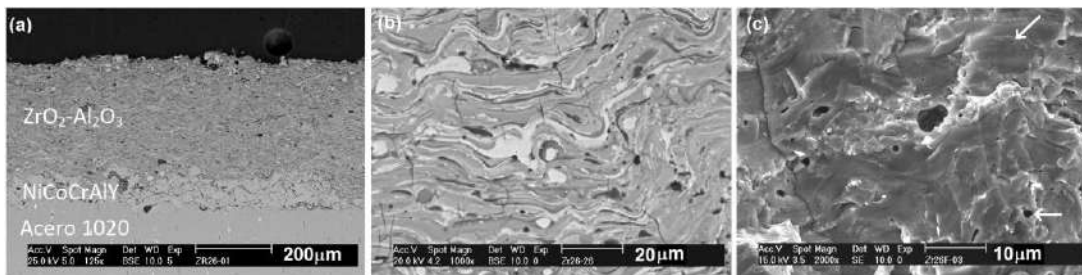
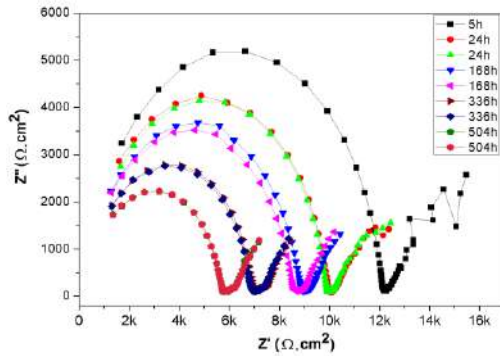


Figura 2. Sección transversal del recubrimiento de circonita – alúmina elaborado por proyección por plasma: (a) Vista general, 125x (b) Ampliación de la morfología de la capa cerámica, 1000x. (c) Fractura del recubrimiento 2000x.

En la Figura 3 se muestra los resultados de las pruebas electroquímicas, donde el diagrama de Nyquist muestra que a medida que el recubrimiento está inmerso en la solución disminuye su resistencia de 12238 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ (en 5h) a 5846 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ durante 504 horas de exposición (21 días). Similar a lo encontrado en la literatura [1], la curva de altas frecuencias puede ser físicamente relacionada a los defectos del recubrimiento (poros y grietas), mientras que las bajas frecuencias pueden estar relacionadas con el proceso de corrosión. Además el mecanismo de corrosión no cambia con el tiempo de inmersión. Por otro lado, en la Figura 3b se compara la resistencia a la polarización del recubrimiento y del acero 1020 [9], donde se puede ver que el recubrimiento protege al sustrato.

La evolución del choque térmico en la superficie del recubrimiento y el sustrato se observa en la Figura 4. El ensayo muestra los grandes esfuerzos al que estaba sometido el recubrimiento, ya que el sustrato se reducía en cada choque térmico debido a su pérdida de masa y como consecuencia en el ciclo 30, el recubrimiento empieza a presentar un abultamiento en la parte central de la muestra hasta que se comienza a fracturar en el centro después del ciclo 69 y que termina formando un hueco en el ciclo 80 (Ver Figura 4). La pérdida de peso del sistema

recubrimiento/sustrato y del sustrato en función de los ciclos térmicos se muestra en la Figura 5. A pesar que el recubrimiento solo cubre el 29.2% de la superficie expuesta a alta temperatura, reduce la oxidación del sustrato del 86% a un 48% de su pérdida de peso en el ciclo térmico 80.



(a)

Comparación de la resistencia a la polarización (R_p)

| Tiempo | R_p del recubrimiento ($\Omega.cm^2$) | R_p del acero AISI 1020 3%NaCl [9] ($\Omega.cm^2$) |
|------------|---|--|
| 5h | 12238 | -- |
| 24h (1d) | 9959 | -- |
| 168h (7d) | 8661 | 731,6 |
| 336h (14d) | 7040 | 598,3 (15d) |
| 504h (21d) | 5846 | 434,5 |

(b)

Figura 3. Evolución de la resistencia a la corrosión en el tiempo del recubrimiento de circona-alúmina. (a) Diagrama de Nyquist y (b) Comparación de la resistencia a la polarización (R_p)

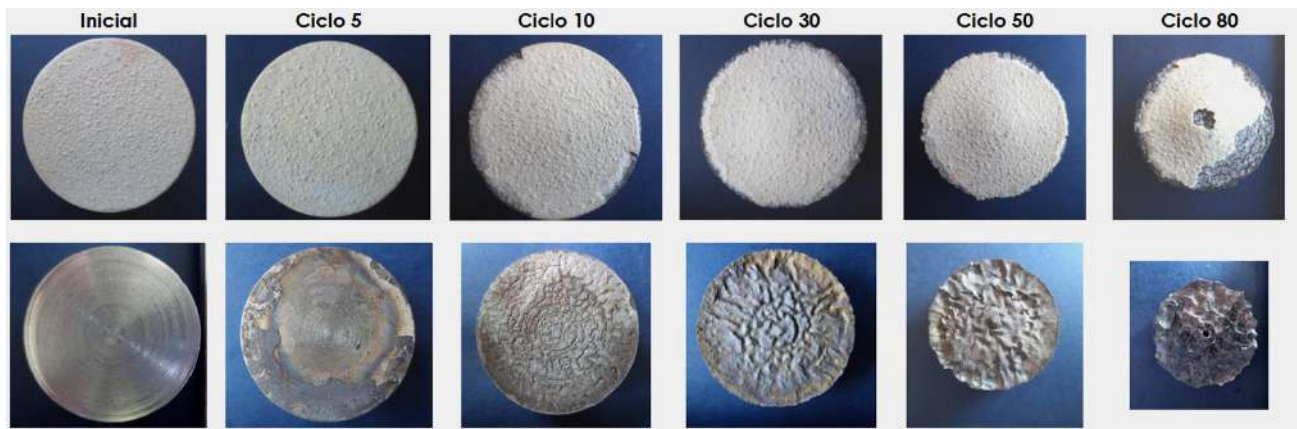


Figura 4. Comparación de la evolución del choque térmico en la superficie del recubrimiento de circona-alúmina (superior) y el sustrato AISI-SAE 1020 sin recubrimiento (inferior)

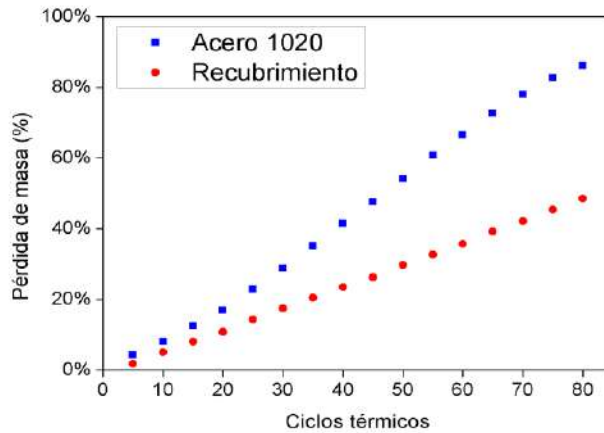


Figura 5. Comparación del choque térmico en función de la pérdida de masa en porcentaje del sistema recubrimiento/sustrato y del sustrato.

3 CONCLUSIONES

Se elaboraron recubrimientos de circonita-alúmina por proyección térmica por plasma atmosférico y se estudió su resistencia a la corrosión y al choque térmico. La microestructura y la fractura de los recubrimientos revelan que los recubrimientos no tienen poros abiertos o interconectados por lo que se puede establecer que las grietas perpendiculares al recubrimiento (Figura 1b) son uno de los principales factores de la reducción de la resistencia a la polarización en el tiempo evaluado. El valor de la resistencia a la polarización en el tiempo de 5 horas es similar a la encontrada en la literatura [8], para recubrimientos de YSZ en condiciones después de su elaboración. Comparando la disminución de la resistencia a la polarización (R_p) de los recubrimientos de circonita-alúmina en el tiempo evaluado con un recubrimiento de YSZ [8], se puede establecer que otro motivo de su disminución de la R_p se debe a que normalmente estos sistemas de “barreras térmicas” durante una oxidación a alta temperatura forman una capa de Al_2O_3 entre el bond-coat y la capa cerámica (conocido como óxido crecido térmicamente, TGO en inglés) que proporciona su resistencia a la oxidación y alta temperatura. Es decir, como en las pruebas de impedancia los recubrimientos de circonita-alúmina no estuvieron sometidos a alta temperatura su R_p disminuye con el tiempo debido a la inexistencia de la capa TGO en la capa de anclaje. En varios estudios de barreras térmicas oxidadas a una alta temperatura ($1100^\circ C$) [8], muestran que la R_p aumenta con su tiempo de exposición a estos ambientes.

El recubrimiento sometido al choque térmico fue evaluado hasta el ciclo 80, ya que se delaminó más del 30% de su superficie (criterio de evaluación), principalmente en sus bordes y en el centro. Este comportamiento es similar al encontrado en la literatura [7], donde recubrimientos de YSZ resistieron 90 ciclos con un criterio de delaminación del 20%, pero utilizando como sustrato un acero inoxidable 316L. Además en este ciclo el sistema recubrimiento/sustrato perdió un 48% de su masa inicial, donde el recubrimiento que solo protegió un 29.2% de la superficie total expuesta, redujo en un 38% de la pérdida de peso con respecto al sustrato desnudo (Ver Figura 5).

4 AGRADECIMIENTOS

Los autores de este trabajo agradecen por la financiación al proyecto CODI de mediana cuantía MDC 10-1-04, a COLFUTURO y COLCIENCIAS.

5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Zhe Liu, Yanchun Dong, Zhenhua Chu, Yong Yang, Yingzhen Li, Dianran Yan, "Corrosion behavior of plasma sprayed ceramic and metallic coatings on carbon steel in simulated seawater", *Materials & Design*, Volume 52, pp 630-637. 2013,
2. Y. Liu, X. Fan, S. Zeng, Y. Wang, B. Zou, L. Gu, X. Chen, Z. S. Khan, D. Yang, X. Cao. "Corrosion behavior of coating with plasma sprayed 8YSZ on the surface of carbon steel", *Journal of Rare Earths*, Volume 30, Issue 6, pp 592-598. 2012.
3. X. Q. Cao, R. Vassen, and D. Stoeber, "Ceramic materials for thermal barrier coatings," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, pp. 1-10, 2004.
4. J. Gómez-García, P. Poza, and V. Utrilla, "Crecimiento y caracterización de recubrimientos cerámicos con aplicaciones como barreras térmicas," *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 45, pp. 70-74, 2006.
5. Meherwan P. Boyce. "Gas Turbine Engineering Handbook". 2 Edition, Gulf Professional Publishing, 2006. p96.
6. González, E. López, A. Tamayo, E. Restrepo, and F. Hernández, "Análisis de microestructura y de fases de recubrimientos de circonia - alúmina ($ZrO_2-Al_2O_3$) elaborados por proyección térmica por llama" *Dyna-Colombia*, vol. 77, pp. 151-160, 2010.
7. Khan and J. Lu. "Thermal cyclic behavior of air plasma sprayed thermal barrier coatings sprayed on stainless steel substrates". *Surf. and Coat. Techn.*, 201(8). pp 4653 – 4658, 2007.
8. Shenhua Song, Ping Xiao, "An impedance spectroscopy study of high-temperature oxidation of thermal barrier coatings", *Materials Science and Engineering: B*, Volume 97, Issue 1, 15, pp 46-53. 2003.
9. E. Niño, D. Peña, M. Reyes, V. Dugar-Zhabon. "Estudio experimental de la resistencia a la corrosión de un acero al carbono AISI-SAE 1020 implantado con iones de titanio". *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 33 (1), pp138-146, 2013.