

Recubrimientos de circona y
alúmina por proyección
térmica con llama:
parámetros para obtener
recubrimientos de alto punto de fusión

Recubrimientos de circona y
alúmina por proyección
térmica con llama:
parámetros para obtener
recubrimientos de alto punto de fusión

Martha Yasmid Ferrer Pacheco
Carlos Mauricio Moreno Téllez
Fabio Vargas Galvis

Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia
Facultad de Ingeniería
Tunja (Boyacá)
2018

Recubrimientos de circona y alúmina por proyección térmica con llama. Parámetros para obtener recubrimientos de alto punto de fusión/ Ferrer Pacheco, Martha Yasmid; Moreno Téllez, Carlos Mauricio; Vargas Galvis, Fabio. Tunja: Editorial UPTC, 2018. 162 p.

ISBN 978-958-660-319-5

1. Proyección térmica con llama.
2. Circona-alúmina.
3. Parámetros de proyección.
4. Recubrimientos cerámicos.

(Dewey 620.11 /21).



Primera Edición, 2018

200 ejemplares (impresos)

Recubrimientos de circona y alúmina por proyección térmica con llama. Parámetros para obtener recubrimientos de alto punto de fusión

ISBN 978-958-660-319-5

Colección de Investigación UPTC No. 118

° Martha Yasmid Ferrer Pacheco, 2018

° Carlos Mauricio Moreno Téllez, 2018

° Fabio Vargas Galvis, 2018

° Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, 2018

Editorial UPTC

Edificio Administrativo – Piso 4

Avenida Central del Norte 39-115, Tunja, Boyacá

comite.editorial@uptc.edu.co

www.uptc.edu.co

Rector, UPTC

Alfonso López Díaz

Comité Editorial

Hugo Alfonso Rojas Sarmiento, Ph. D.

Enrique Vera López, Ph. D.

Yolima Bolívar Suárez, Mg.

Sandra Gabriela Numpaqué Piracoca, Mg.

Olga Yaneth Acuña Rodríguez, Ph. D.

María Eugenia Morales Puentes, Ph. D.

Rafael Enrique Buitrago Bonilla, Ph. D.

Nubia Yaneth Gómez Velasco, Ph. D.

Carlos Mauricio Moreno Téllez, Ph. D.

Editora en Jefe

Ruth Nayibe Cárdenas Soler, Ph. D.

Coordinadora Editorial

Andrea María Numpaqué Acosta, Mg.

Corrección de Estilo

Claudia Helena Amarillo Forero

Diseño carátula

Diana Alejandra Casas Rodríguez

Diseñadora Gráfica - diseño@dianacasas.co

Imprenta

Información de la imprenta

Libro financiado por la Dirección de Investigaciones de la UPTC. Se permite la reproducción parcial o total, con la autorización expresa de los titulares del derecho de autor. Este libro es registrado en Depósito Legal, según lo establecido en la Ley 44 de 1993, el Decreto 460 de 16 de marzo de 1995, el Decreto 2150 de 1995 y el Decreto 358 de 2000.

Libro resultado de proyecto de investigación

Citación: Ferrer Pacheco, M., Moreno Téllez, C. & Vargas Galvis, F. (2018). *Recubrimientos de circona y alúmina por proyección térmica con llama. Parámetros para obtener recubrimientos de alto punto de fusión*. Tunja: Editorial UPTC.

***“Después de escalar una montaña muy alta,
descubrimos que hay muchas otras montañas por
escalar.”***

Nelson Mandela

*A mi esposo Luis Francisco.
A mis hijos Juan Diego y Andrés Felipe.*

Agradecimientos

Los autores agradecen la colaboración en el desarrollo de la investigación plasmada en este libro al Grupo de Investigación en Materiales y Recubrimientos Cerámicos-GIMACYR, liderado por la Dra. María Esperanza López Gómez, al Grupo de Investigaciones Pirometalúrgicas y de Materiales-GIPIMME, dirigido por la Dra. Claudia Patricia Serna Giraldo, de la Universidad de Antioquia, al Instituto para la Investigación e Innovación en la Ciencia y Tecnología de Materiales-INCITEMA, dirigido por la Dra. Yaneth Pineda Triana, al Dr. Enrique Vera López, por sus aportes en el tema de corrosión, al Dr. Nicanor Poveda Tejada, por su acompañamiento y revisión, de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, al Grupo de Investigación en Instrumentación y Física de la Materia Condensada - GIFIMAC, dirigido por el Dr. Gabriel Peña Rodríguez, de la Universidad Francisco de Paula Santander, y a los estudiantes y profesionales que colaboraron en el desarrollo de la investigación y corrección de este libro.

Prefacio

La proyección térmica fue inventada por Max Ulrich Schoop, quien patentó las dos primeras antorchas en Alemania y Zúrich en 1909, para hacer recubrimientos metálicos utilizando como fuente de calor una llama oxiacetilénica. El principio sobre el cual se basa la proyección térmica es fundir un material y proyectarlo, mediante un rociado con gas comprimido, sobre la superficie por recubrir. No obstante, desde esa época han surgido variantes de la técnica en lo que tiene que ver con el material precursor y la fuente de energía utilizada para fundirlo.

Esta técnica es utilizada en la recuperación de estructuras gastadas y en la elaboración de recubrimientos metálicos, cerámicos o compuestos, depositados generalmente sobre las estructuras metálicas. Los recubrimientos tienen como finalidad mejorar las propiedades estructurales, morfológicas, mecánicas, tribológicas, corrosivas y térmicas de los sustratos, que pueden ser de acero, aleaciones, fundiciones o cerámicos.

En países como EE. UU., Canadá, Alemania, Reino Unido, Italia y Francia, entre otros, el mercado de los recubrimientos es dominado por la proyección térmica. Sin embargo, en Colombia su uso es incipiente, debido a la falta de conocimiento en cuanto a los principios físicos en los que se basa, la metodología para su aplicación y sus beneficios. Afortunadamente, en los últimos cinco años se ha incrementado el

número de profesionales con formación doctoral, capacitados en la aplicación y usos de la proyección térmica, los cuales participan en el sector industrial y académico, contribuyendo en la formación de ingenieros y técnicos de alto nivel. Además, se espera que generen espacios académicos donde interactúen todos los sectores involucrados, como universidades, empresarios y proveedores de insumos.

Este libro es una contribución de la Universidad Francisco de Paula Santander, la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia y la Universidad de Antioquia. Está diseñado para complementar la formación de los estudiantes de ingeniería en el área de superficies. Incluye la metodología desarrollada para obtener y caracterizar recubrimientos cerámicos, de alto punto de fusión, utilizando una antorcha oxiacetilenica. Se hace énfasis en los parámetros de proyección y en la importancia de hacer una rigurosa caracterización de los mismos.¹



¹ Correo electrónico: marthayasmidfp@ufps.edu.co

Abreviaturas

Abreviatura	Descripción
PT	Proyección térmica
FS	Flame Spraying
Ra	Rugosidad promedio
QF	Calor de fusión
QL	Calor latente
Tm	Temperatura del material
Tf	Temperatura de la flama
TZC	Toughened Zirconia Ceramics
TZP	Tetragonal Zirconia Polycrystals
PSZ	Partially Stabilized Zirconia
DZC	Dispersed Zirconia Ceramics
ZTA	Zirconia Toughened Alumina
APS	Atmosphere Plasma Spray
TGO	Thermally Growth Oxide
FRX	Fluorecencia de Rayos X
DRX	Difracción Rayos X
MEB	Microscopía electrónica de barrido
FE-SEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy
MO	Microscopía óptica
EIS	Espectroscopia de impedancia electroquímica
TD	Taza de desgaste
N	Neutra
O	Oxidante
SO	Superoxidante
Tc	Temperatura crítica
Tt	Temperatura de transición
Rp	Resistencia a la polarización

Índice general

PREFACIO.....	9
ABREVIATURAS.....	11
INTRODUCCIÓN.....	23
1. DEFINICIÓN Y USOS DE LA PROYECCIÓN TÉRMICA....	27
1.1. PROYECCIÓN TÉRMICA.....	27
1.2. PROYECCIÓN TÉRMICA POR COMBUSTIÓN O FLAME SPRAY (FS).....	31
1.2.1. Generación de la llama.....	33
1.2.2. Interacción de las partículas con el gas energético.....	37
1.2.3. Transferencia de calor.....	37
1.2.4. Efecto de la atmósfera circundante.....	39
1.2.5. Oxidación de las partículas en vuelo.....	39
1.3. PROPIEDADES DE LOS MATERIALES UTILIZADOS.....	40
1.3.1. La circona.....	40
1.3.2. Estructura cristalina de la circona.....	41
1.3.2.1. Estabilización de la circona pura.....	41
1.3.2.2. Materiales cerámicos de circona.....	42
1.3.2.3. Circona estabilizada con itria: $ZrO_2 - Y_2O_3$	43
1.3.3. Sistema circona – alúmina: $ZrO_2 - Al_2O_3$	45
1.3.4. Aleaciones base Ni.....	45
1.3.5. Acero AISI 1020.....	47
1.4. AGLOMERACIÓN DE PARTÍCULAS NANOMÉTRICAS.....	47
1.5. REVISIÓN DE LA LITERATURA USO DE RECUBRIMIENTOS DE CIRCONA Y ALÚMINA.....	48
1.5.1. Aplicaciones de la circona estabilizada con itria.....	51
1.5.2. Aplicaciones de la alúmina.....	55
1.5.3. Aplicaciones de las aleaciones base Ni.....	56
2. DISEÑO METODOLÓGICO.....	59
2.1. DISEÑO EXPERIMENTAL.....	59
2.2. AGLOMERACIÓN DE PARTÍCULAS NANOMÉTRICAS.....	60
2.3. OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE PROYECCIÓN....	63
2.3.1. Llama.....	63
2.3.2. Distancia entre la antorcha y el sustrato.....	64

2.3.3.	Flujo de los polvos.....	65
2.3.4.	Velocidad relativa de la antorcha y el sustrato.....	65
2.3.5.	Pases de proyección.....	65
2.4	SIMULACIÓN NUMÉRICA: INTERACCIÓN DE LA PARTÍCULA CON LA LLAMA.....	67
2.5	TEMPERATURA DE PRECALENTAMIENTO.....	71
2.5.1.	Temperatura superficial del sustrato.....	71
2.5.2.	Temperaturas de precalentamiento de la aleación a base de níquel.....	73
2.6.	CÁMARA DE PROYECCIÓN.....	74
2.7.	CARACTERIZACIÓN.....	75
2.7.1	Sustrato.....	75
2.7.2.	Polvos utilizados como material de aporte.....	75
2.7.2.1.	Aleación base Ni.....	76
2.7.2.2.	Circona-alúmina.....	76
2.7.2.3.	Polvos nanométricos.....	76
2.8.	COMPOSICIÓN QUÍMICA Y MICROESTRUCTURAL.....	79
2.9.	MORFOLOGÍA.....	79
2.10.	MECÁNICA.....	82
2.10.1.	Microdureza.....	82
2.10.2.	Módulo de elasticidad de materiales cerámicos.....	83
2.10.3	Tenacidad a la fractura.....	84
2.11	PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS.....	86
2.12.	PROPIEDADES CORROSIVAS.....	88
2.13.	PROPIEDADES TÉRMICAS.....	88
3.	RESULTADOS.....	91
3.1.	COMPOSICIÓN QUÍMICA.....	92
3.1.1.	Sustrato.....	92
3.1.2.	Polvos de partida.....	93
3.1.2.1.	Aleación a base de Ni.....	93
3.1.2.2.	Circona-Alúmina.....	93
3.2.	MICROESTRUCTURA DE LOS POLVOS DE PARTIDA.....	94
3.3.	ANÁLISIS MORFOLÓGICO DE LOS POLVOS DE PARTIDA.....	96
3.3.1.	Aleación base Ni.....	96
3.3.2.	Circona-Alúmina.....	96
3.3.3.	Circona nanométrica aglomerada.....	97
3.3.4.	Alúmina nanométrica aglomerada.....	98
3.4.	OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE PROYECCIÓN.....	99

3.4.1.	Resultados de la simulación.....	99
3.4.2.	Temperatura de precalentamiento.....	104
3.4.2.1.	Temperatura de precalentamiento del sustrato y rugosidad.....	104
3.4.3.	Parámetros utilizados.....	112
3.5.	CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	114
3.5.1	CARACTERÍSTICAS FÍSICAS.....	114
3.6.	ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL.....	115
3.7.	ESTRUCTURA DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	121
3.7.1.	Recubrimientos obtenidos como capa de anclaje.....	121
3.7.2.	Recubrimientos obtenidos con el polvo circonita-alúmina.....	122
3.7.3.	Recubrimientos obtenidos con los polvos nanométricos aglomerados Al_2O_3 Aglomerado y 8YSZ Aglomerado.....	126
3.8.	PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	128
3.8.1.	Módulo de elasticidad.....	130
3.9.	EVALUACIÓN TRIBOLÓGICA DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	136
3.10.	EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES TÉRMICAS.....	140
3.11.	EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DESARROLLADOS.....	144
4.	CONCLUSIONES.....	149
4.1.	Conclusiones relacionadas con la caracterización morfológica y microestructural de los recubrimientos.....	149
4.2.	Conclusiones relacionadas con la caracterización mecánica de los recubrimientos.....	151
4.3.	Conclusiones relacionadas con la caracterización térmica de los recubrimientos.....	152
4.4.	Conclusiones relacionadas con la caracterización corrosiva de los recubrimientos.....	153
	REFERENCIAS.....	155

Índice de figuras

1.1.	Clasificación del proceso de proyección térmica de acuerdo a la fuente de energía [5].....	29
1.2.	Esquema de los diferentes pasos involucrados en el proceso de proyección térmica [6].....	30
1.3.	Parámetros que controlan el aplanamiento de las partículas al impactar el sustrato [6].....	31
1.4.	Relación entre la velocidad de la llama y el porcentaje de combustible en el aire para diferentes gases combustibles [6].....	34
1.5.	Temperaturas aproximadas de la llama de varias mezclas estequiométricas (temperatura inicial de 298 K, presión atmosférica) [6].....	33
1.6.	Distribución de temperatura en cada zona de la llama de oxiacetileno [7].....	34
1.7.	Esquema de una antorcha de llama y las diferentes clases de llama oxiacetilénica [7].....	36
1.8.	Estructuras cristalinas de circonita pura [8].....	41
1.9.	Diagrama de fase de la circonita estabilizada con itria. Circonita: <i>m</i> = monoclinica; <i>c</i> = cúbica; <i>t</i> = tetragonal; <i>t'</i> = tetragonal no transformable y <i>L</i> = líquido [10].....	45
1.10.	Diagrama de fase de circonita-alúmina [10].....	46
1.11.	Los procesos que ocurren entre las partículas de un lecho de polvo en movimiento después de ser mojado con gotas de un líquido aglutinante [18, 19].....	48
1.12.	Curvas de conductividad térmica frente a la temperatura de recubrimientos obtenidos por plasma en aire de óxido de circonio, estabilizado con 7,25 % en peso de Y_2O_3 (◆), 8, 00 % en peso de Y_2O_3 (●) y 20, 0 % en peso de Y_2O_3 (▲), pruebas en el vacío, recubrimientos por plasma pero utilizando suspensiones de circonita estabilizada con 7 % en peso de Y_2O_3 (■), en aire y de circonita estabilizada con (7 - 8) % en peso de Y_2O_3 (*), a una presión de $p = 1MPa$ de nitrógeno [15].....	52
1.13	Conductividad térmica frente a la temperatura de recubrimientos de alúmina, obtenidos por plasma, según lo informado por varios	

	autores: ◆, Mackay y Muller, 1967; ■, Buzovkina et al. 1972; ▲, Wilkes y Lagedrost, 1973 [15].....	55
2.1.	a) Equipo aglomerador de disco. b) Brazo que sostiene la espátula limpiadora y la boquilla de inyección del aglomerante sobre el disco. c) Vista lateral de la boquilla de inyección [25].....	62
2.2.	Etapas en la formación de un recubrimiento por el impacto sucesivo de partículas en la superficie [31].....	66
2.3.	Tamaños de las lamellas que constituyen el recubrimiento obtenido a base de proyección de polvos [31].....	67
2.4.	Cámara de proyección térmica ARESTE I, desarrollada por el Grupo GIPIMME de la Universidad de Antioquia (Colombia). Fuente: Autor.....	74
2.5.	Métodos de caracterización utilizados para el material de aporte y los recubrimientos obtenidos. Fuente: el autor.....	75
2.6.	Polvos nanométricos de 8YSZ. a) Morfología del polvo nanométrico de 8YSZ, según el proveedor [41] b) Morfología del polvo nanométrico de 8YSZ por FE- MEB [10].....	77
2.7.	Polvos nanométricos de Al_2O_3 . a) Morfología del polvo nanométrico según el proveedor [42]. b) Morfología del polvo nanométrico de Al_2O_3 por FE- MEB [10].....	79
2.8.	Imágenes utilizadas para el cálculo de la porosidad, utilizando el <i>software</i> Image J. Fuente: el autor.....	81
2.9.	Indentador Vickers. Norma ASTM C1327 – 15.....	82
2.10.	Características físicas del indentador y de la huella Knoop. Norma ASTM C1326-03.....	84
2.11.	Esquema de la nucleación y propagación de grietas producidas por indentación. Norma ASTM C1327-08.....	85
2.12.	Los parámetros relacionados con el desgaste abrasivo por deslizamiento, P es la carga normal aplicada y $F f$ la fuerza de fricción [7].....	87
2.13	Tribómetro en la configuración bola-disco utilizado para los ensayos de desgaste. Fuente: el autor.....	88
3.1	Esquema para la presentación de resultados. Fuente: el autor.....	91
3.2.	Micrografía óptica del acero AISI SAE 1020. Fuente: el autor.....	92
3.3.	Patrones de difracción y refinamiento de los polvos a) Aleación base Ni (1. Ni_4 2. Cu_4 3. $Al_{16}O_{24}$ 4. $Fe_{14}Si_2$) y b) Circona-alúmina (1. ZrO_2 2. αAl_2O_3). Fuente: el autor.....	95
3.4.	Patrones de difracción y refinamiento de los polvos nanométricos a) Alúmina (αAl_2O_3). b) Circona dopada con 8 % en peso de itria (ZrO_2). Fuente: el autor.....	95

- 3.5. Micrografía usando MEB del polvo de la aleación a base de Ni.
a) morfología del polvo. b) Corte transversal de un grano de polvo.
Fuente: el autor.....96
- 3.6. Micrografía usando MEB de los polvos de circon-a-alúmina.
a) morfología del polvo. b) Corte transversal de un grano de polvo.
Fuente: el autor.....97
- 3.7. Ancho de distribución del polvo de Circona-Alúmina. Fuente: el autor...97
- 3.8. Micrografías usando MEB de las partículas de circon-a nanométrica aglomerada, en la parte inferior derecha una partícula de polvo cortada transversalmente. Fuente: el autor.....98
- 3.9. Partículas de alúmina nanométrica aglomerada, en la parte inferior derecha una partícula de polvo aglomerada y cortada transversalmente. Fuente: el autor.....99
- 3.10. Diagrama de interacción de los factores llama y distancia sobre el K-Sommerfeld. Fuente: el autor.....102
- 3.11. Diagrama de interacción de los factores llama y distancia sobre la temperatura de la partícula- Fuente: el autor.....102
- 3.12. Diagrama de interacción de los factores llama y distancia sobre el % de fusión de la partícula. Fuente: el autor.....103
- 3.13. Fotografías de las llamas neutra, oxidante y superoxidante [29], acompañado del perfil de temperatura de las llamas obtenido con el software Jets et Poudres.....104
- 3.14. Temperatura del sustrato durante el precalentamiento en función de la velocidad lineal de la antorcha y el número de pases.
Fuente: el autor.....105
- 3.15. Imágenes de la capa obtenida con los parámetros referidos como ensayo N°1. a) Superficie que estuvo en contacto directo con el sustrato. b) Superficie superior de la capa. c) Micrografía de los splats de la capa en contacto directo con el sustrato. (d) Micrografía de los splats en la superficie superior de la capa. Fuente: el autor.....106
- 3.16. Imágenes de la capa obtenida con los parámetros referidos como ensayo N°2. a) Capa que estuvo en contacto directo con el sustrato. b) Superficie superior de la capa. c) Micrografía de los splats de la capa que estuvo en contacto directo con el sustrato. d) Micrografía de los splats en la superficie superior de la capa. Fuente: el autor.....108
- 3.17. Imágenes de la capa obtenida con los parámetros referidos como ensayo N° 3. a) Capa que estuvo en contacto directo con el sustrato. b) Superficie superior de la capa. Fuente: el autor.....109

- 3.18. Imágenes de las muestras correspondientes a los ensayos N° 4, 5 y 6. (a) y (b) Superficie de las capas que estuvieron en contacto directo con el sustrato y que fueron elaboradas en el ensayo N° 4 y 5 respectivamente. c) Recubrimiento depositado según el ensayo N° 6. Fuente: el autor.....110
- 3.19. Micrografías usando MEB de: (a) Recubrimiento depositado según los parámetros del Ensayo N° 7. (b) Splats de la capa depositada según los parámetros del ensayo N° 8 y que estuvo en contacto directo con el sustrato (c) Splats de la superficie superior de la capa depositada según los parámetros del ensayo N° 8. Fuente: el autor.....111
- 3.20. Temperatura de precalentamiento de la capa de anclaje en función de la la distancia de proyección y el número de pases, para tres relaciones de gases diferentes. Fuente: el autor.....112
- 3.21. Patrón de difracción de recubrimientos obtenidos para la capa de anclaje, con llama oxidante y con una distancia de proyección de 15cm.Fuente: el autor.....116
- 3.22. Patrones de difracción de recubrimientos obtenidos con el polvo compuesto circonita-alúmina, con una llama oxidante. Fuente: el autor.....118
- 3.23. Patrones de difracción de recubrimientos obtenidos con el polvo compuesto circonita-alúmina, con llama superoxidante. Fuente: el autor.....119
- 3.24. Patrones de difracción de recubrimientos obtenidos con a) Alúmina nanométrica aglomerada. b) Recubrimientos de circonita nanométrica aglomerada. Fuente: el autor.....120
- 3.25. Micrografías MEB de la estructura de el recubrimiento obtenido para capa de anclaje a partir de polvos de una aleación base Ni. a) Parte superficial del recubrimiento. b) Imagen del corte transversal del mismo recubrimiento. Fuente: el autor.....121
- 3.26. Micrografías MEB de la estructura de los recubrimientos obtenidos con los polvos de “circonita-alúmina” con llama oxidante a tres distancias de proyección 8, 9 y 10 cm. (O8, O9, O10). Fuente: el autor.....124
- 3.27. Micrografías MEB de la estructura de los recubrimientos obtenidos con los polvos de “circonita-alúmina”, con llama súper oxidante a tres distancias de proyección 8, 9 y 10cm.(SO8, SO9, SO10). Fuente: el autor.....125

3.28. Porosidad de los recubrimientos obtenidos con el polvo circona-alúmina, con llamas oxidante y súper oxidante a las diferentes distancias de trabajo. Fuente: el autor.....	126
3.29. Micrografías MEB de la estructura de los recubrimientos obtenidos con los polvos de $Al_2O_{3Aglomerado}$. a) Superficie del recubrimiento. b) Morfología por la parte transversal. Fuente: el autor.....	127
3.30. Micrografías MEB de la estructura de los recubrimientos obtenidos con los polvos de $8YSZ_{Aglomerado}$. a) Superficie del recubrimiento. b) Morfología por la parte transversal. Fuente: el autor.....	127
3.31. Curva característica para determinar la carga crítica de los recubrimientos de “circona-alúmina”. Fuente: el autor.....	129
3.32. Curvas características para determinar la carga crítica de los recubrimientos de $Al_2O_{3Aglomerada}$ y $8YSZ_{Aglomerado}$. Fuente: el autor.....	129
3.33. Curvas del modelo estadístico Weibull para la dureza de los recubrimientos nombrados como O8, O9 y O10. Fuente: el autor.....	132
3.34. Curvas del modelo estadístico Weibull para el módulo de elasticidad de los recubrimientos nombrados como O8, O9 y O10. Fuente: el autor.....	133
3.35. Curvas del modelo estadístico Weibull para la tenacidad a la fractura de los recubrimientos nombrados como SO8, SO9, SO10, O9 Y O10. Fuente: el autor.....	133
3.36. Curvas del modelo estadístico Weibull para la dureza de los recubrimientos nombrados como SO9 y SO10. Fuente: el autor.....	134
3.37. Curvas del modelo estadístico Weibull para el módulo de elasticidad de los recubrimientos nombrados como SO8, SO9 y SO10. Fuente: el autor.....	135
3.38. Curvas del modelo estadístico Weibull para la dureza de los recubrimientos de $Al_2O_{3Aglomerada}$ y $8YSZ_{Aglomerado}$. Fuente: el autor.....	135
3.39. Curvas del modelo estadístico Weibull para el módulo de elasticidad de los recubrimientos de $Al_2O_{3Aglomerada}$ y $8YSZ_{Aglomerado}$. Fuente: el autor.....	136
3.40: Curvas del modelo estadístico Weibull para la tenacidad a la fractura de los recubrimiento de $Al_2O_{3Aglomerada}$ y $8YSZ_{Aglomerado}$. Fuente: el autor.....	136

3.41. Micrografías MEB del perfil de la ranura de desgaste. Fuente: el autor.....	137
3.42. Reconstrucción en 3D del camino de desgaste de los ensayos de bola-disco. Fuente: el autor.....	138
3.43. Perfil de la huella de desgaste. Fuente: el autor.....	138
3.44. Coeficiente de rozamiento. a) Recubrimientos de circonita-alúmina obtenidos con llama oxidante. b) Recubrimientos de circonita-alúmina obtenidos con llama súper oxidante. c) Recubrimientos de circonita y alúmina nanométrica aglomerada, obtenidos con llama oxidante. Fuente: el autor.....	139
3.45. Coeficiente de rozamiento promedio para cada uno de los recubrimientos analizados. Fuente: el autor.....	140
3.46. Difusividad térmica de los recubrimientos en función de la temperatura. Fuente: el autor.....	142
3.47. Conductividad térmica de los recubrimientos en función de la temperatura a) Recubrimientos con llamas oxidantes. b) Recubrimientos con llamas superoxidantes. c) a) Recubrimientos de alúmina y circonita aglomerada. Fuente: el autor.....	143
3.48. Calor específico de los recubrimientos en función de la temperatura a) Recubrimientos con llamas oxidantes. b) Recubrimientos con llamas superoxidantes. c) a) Recubrimientos de alúmina y circonita aglomerada. Fuente: el autor.....	143
3.49. Diagrama de Bode para el acero AISI SAE 1020, en una solución al 0,012 % de ácido acético con un pH de 5,5. Fuente: el autor.....	146
3.50. Diagramas de Bode para los sustratos recubiertos con O8, O9 y O10, en una solución al 0,012 % de ácido acético con un pH de 5,5. Fuente: el autor.....	146
3.51. Diagramas de Bode para los sustratos recubiertos SO8, SO9 y SO10, en una solución al 0,012 % de ácido acético con un pH de 5,5. Fuente: el autor.....	147
3.52. Diagramas de Bode para los sustratos recubiertos con $Al_2O_{3Aglomerada}$ y 8YSZ _{Aglomerado} , en una solución al 0,012 % de ácido acético con un pH de 5,5. Fuente: el autor.....	147

Índice de tablas

1.1. Rango típico de tamaño de partícula y las velocidades con diferentes antorchas de pulverización [6].....	37
1.2. Calores latentes de fusión para diferentes materiales <i>QL</i> [6].....	38
1.3. Densidad y parámetros cristalográficos de las fases de circona [10].....	42
1.4. Principales propiedades de la circona estabilizada con 13 % en peso de itria [11].....	44
1.5. Propiedades del acero AISI 1020 [16].....	47
1.6. Principales propiedades mecánicas de recubrimientos a base de alúmina [22].....	50
1.7. Conductividad térmica de recubrimientos de circona estabilizada con itria, obtenidos por diferentes métodos evaluados en el vacío y en nitrógeno [15].....	53
1.8. Conductividad térmica de recubrimientos de alúmina obtenidos por plasma en aire [16].....	56
2.1. Factores y niveles del diseño experimental.....	60
2.2. Parámetros para la aglomeración de partículas nanométricas de circona y alúmina respectivamente.....	62
2.3. Diseño de experimentos utilizados para la simulación con el software Jets et Poudres. Fuente: el autor.....	69
2.4. Propiedades físico-químicas y térmicas de los materiales de partida.....	70
2.5. Propiedades físico-químicas y térmicas de los materiales utilizados en la simulación. Fuente: el autor.....	70
2.6. Parámetros utilizados para determinar experimentalmente, la temperatura crítica y la rugosidad de sustratos de acero AISI 1020, cuando se deposita sobre él, una aleación base <i>Ni</i> . Fuente: el autor.....	73
2.7. Combinaciones de cada tipo de llama con cada distancia de proyección. Fuente: el autor.....	74
2.8. Composición química de la circona nanométrica 8YSZ. Fuente: a) [41] y b) [10].....	77
2.9. Composición química de la alúmina nanométrica 8YSZ [42].....	78
3.1. Composición química del acero AISI 1020. Fuente: el autor.....	92
3.2. Composición elemental de la aleación base <i>Ni</i> (CPM 1205 TM), por FRX. Fuente: el autor.....	93

3.3.	Composición química del MetaCeram 25088™.	
	Fuente: el autor.....	94
3.4.	Estándares utilizados para la identificación de las fases de los polvos de partida. Fuente: el autor.....	94
3.5.	Análisis cuantitativo de las fases presentes en los polvos de partida. Fuente: el autor.....	95
3.6.	Resultado de la simulación para una partícula de alúmina aglomerada de 10µm. Fuente: el autor.....	100
3.7.	Resultado de la simulación para una partícula de circonita-alúmina. Fuente: el autor.....	101
3.8.	Resultado de la simulación para una partícula de circonita aglomerada de 8µ. Fuente: el autor.....	101
3.9.	Parámetros de proyección de los recubrimientos de circonita-alúmina y aleación base Ni. Fuente: el autor.....	113
3.10.	Parámetros de proyección de los recubrimientos de Al ₂ O ₃ y 8YSZ. Fuente: el autor	113
3.11.	Designación de las muestras recubiertas según el material, el tipo de llama y la distancia de proyección. Fuente: el autor.....	114
3.12.	Características físicas de los recubrimientos cerámicos. Fuente: el autor.....	115
3.13.	Estándares utilizados para la identificación de las fases de los recubrimientos. Fuente: el autor.....	116
3.14.	Porcentaje de las fases presentes en el recubrimiento de la capa de anclaje. Fuente: el autor.....	117
3.15.	Porcentaje de las fases (%), de los recubrimientos de la capa superior cerámica. Fuente: el autor.....	118
3.16.	Porcentaje de las fases de los recubrimientos obtenidos con los polvos aglomerados. Fuente: el autor.....	121
3.17.	Propiedades físicas de los recubrimientos cerámicos. Fuente: el autor.....	123
3.18.	Propiedades mecánicas de los recubrimientos cerámicos. Fuente: el autor.....	131
3.19.	Difusividad térmica efectiva de recubrimientos cerámicos proyectados sobre la capa de anclaje. Fuente: el autor.....	141
3.20.	Conductividad térmica efectiva de recubrimientos cerámicos proyectados sobre la capa de anclaje. Fuente: el autor.....	141
3.21.	Calor específico de recubrimientos cerámicos proyectados sobre la capa de anclaje. Fuente: el autor.....	142
3.22.	Resistencia a la polarización.....	145

Introducción

La proyección térmica es una técnica desarrollada inicialmente para hacer recubrimientos metálicos sobre estructuras metálicas, sin embargo, debido a la necesidad creciente de proteger piezas sometidas a ambientes de trabajo agresivos, ya sea por las condiciones de trabajo o por fenómenos ambientales, hoy en día se hacen recubrimientos de metales, cerámicos, polímeros y combinaciones de estos, con excelentes resultados para proteger estructuras y reducir costos de mantenimiento.

La proyección térmica es líder mundial en el campo de los recubrimientos, domina el mercado, con aproximadamente el 65 % de las ventas totales en el campo de los recubrimientos cerámicos. Otras técnicas como la deposición química de vapor (CVD) representaba el 16 % en el 2016. Aunque se espera que este porcentaje disminuya ligeramente a 13 % en 2018. La tercera mayor participación corresponde a la deposición física de vapor (PVD), se prevé que se mantendrá más o menos estable en poco más de 12 % entre 2012 y 2018. [1]. El amplio uso de la proyección térmica en el mundo se debe principalmente a la versatilidad de esta técnica y a la disponibilidad de un buen número de materiales por depositar, se pueden aplicar recubrimientos de diferente composición química, sobre sustratos de tamaño y forma variada [2].

Según el análisis de H. Reyes [1], la protección con proyección térmica reduce los efectos de la corrosión y el desgaste sobre los metales entre el 40 y el 80 % más que cualquier otro método. En Colombia, el uso de la proyección térmica es reducida y está dedicada a la metalización, la cual consiste en proyectar materiales metálicos generalmente por proyección térmica por llama o arco eléctrico. Esto se debe al desconocimiento de la técnica y a que se cree que los costos son elevados. Una investigación realizada por J. Marulanda [3], asegura que las medianas y pequeñas metalurgias excluyen esta técnica por considerarla costosa y optan por otras alternativas más económicas. Sin embargo, dice que a pesar de que sean aparentemente altos los gastos con proyección térmica -aproximadamente 1, 5 veces mayor que los de los sistemas de pintura de alto desempeño-, el ahorro se obtiene gracias al respectivo aumento del ciclo de vida de la

maquinaria, casi tres cuartos en comparación con los tratamientos convencionales, lo que justifica su uso.

Hoy en día con esta técnica es posible obtener temperaturas cercanas e incluso ligeramente superiores a $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$, lo que permite proyectar materiales cerámicos, polímeros sintéticos o cualquier combinación deseada, según las necesidades técnicas de la industria.

Una de las principales aplicaciones es como barreras térmicas, útiles para proteger estructuras que trabajen en ambientes de altas temperaturas, o que alcancen altas temperaturas por fricción. Las barreras térmicas, se caracterizan por ser delgadas, tener una baja conductividad térmica y una elevada resistencia al choque térmico y son normalmente aplicadas por proyección térmica por plasma.

Uno de los compuestos más utilizados con este fin es la circona (ZrO_2) por su reducida conductividad térmica ($0,8\text{--}1,5\text{ W/mK}$) [4], sin embargo, la baja conductividad térmica de la circona limita mucho sus aplicaciones tribológicas, debido a la alta temperatura de contacto que alcanza cuando está en fricción con otro material, pues induce esfuerzos térmicos en el recubrimiento que son perjudiciales para sus propiedades mecánicas. Es por esto que utiliza alúmina mezclada con la circona para mejorar las propiedades mecánicas, ya que aunque tiene una alta conductividad térmica (tres veces mayor que la de la circona) posee alta dureza, por lo que es excelente para aplicaciones donde esté presente el desgaste. Además con el fin de dar mejores propiedades estructurales al recubrimiento, se utilizan óxidos de tierras raras como la itria y la ceria, los cuales permiten estabilizar la circona en la fase tetragonal y cúbica a temperatura ambiente.

Un potencial uso de la proyección térmica por llama es el aislamiento a bajas temperaturas ($323, 373, 423$ y 473 K), lo cual es útil en aplicaciones de tuberías que transporten fluidos calientes como el crudo pesado en la industria petroquímica, la cual requiere mantener temperatura de alrededor de $373,15\text{ K}$, dependiendo de la viscosidad del crudo.

En Colombia, uno de los problemas que presenta la industria petroquímica es el transporte de crudo pesado, debido a su viscosidad por su composición química. Existen investigaciones encaminadas a buscar alternativas que permitan el transporte del crudo pesado desde el punto de extracción hasta puntos de almacenamiento y refinerías, y dentro de estas alternativas están el

inyectar fluidos calientes o el calentamiento de la tuberías con el fin de mantener el crudo en su punto de fluidez. Sin embargo, esto requiere que a lo largo de la tubería se tengan estaciones de calentamiento y bombeo, ya que el crudo pierde energía por conducción a través de la tubería, lo cual involucra altos costos de mantenimiento.

Con el fin de evitar las pérdidas de calor se emplean sistemas de aislamiento térmico que incluyen lana mineral, pyrogel y silicatos, entre otros, sin embargo estos presentan dificultades por el tamaño y por la infraestructura utilizada en su instalación, ya que los espesores van desde 6 cm y deben ser recubiertos con láminas de aluminio para su fijación. En países como Colombia, donde no hay estaciones pero el clima varía diariamente y fácilmente de un día soleado se pasa a una noche de muchas lluvias, estos sistemas no son eficientes, ya que si están expuestos a la intemperie se cargan de agua, volviéndose muy pesados, lo cual trae dos problemas principalmente: aumenta la corrosión de la tubería y, en el peor de los casos, el colapso de las mismas por el exceso de peso.

Una alternativa para aislar térmicamente la tubería, es utilizar un recubrimiento que obstaculice el flujo de calor de adentro hacia afuera y que además la proteja contra la corrosión y el desgaste, con un valor agregado que es minimizar el impacto ambiental, pues evita que se caliente el suelo sobre el cual está instalada.

En este libro se presentan los resultados y la metodología seguida para la obtención de recubrimientos cerámicos de circon-a-lúmina, circon y alúmina nanométricas aglomeradas, depositados sobre una capa de anclaje consistente en una aleación a base de Ni, la cual, a su vez, fue depositada sobre un sustrato de acero AISI 1020. La técnica utilizada fue la proyección térmica por llama o combustión (Flame Spraying. FS), empleando el material de aporte en polvo. Los resultados muestran el comportamiento térmico, tribológico y corrosivo de recubrimientos a base de circon y alúmina para aplicaciones a bajas temperaturas (323, 373, 423 y 473 K).

Capítulo 1

DEFINICIÓN Y USOS DE LA PROYECCIÓN TÉRMICA

En este capítulo se presenta una breve descripción de la proyección térmica, haciendo énfasis en la aplicación por combustión o *Flame Spraying* (FS) y en la configuración del tipo llama, la cual varía de acuerdo con las proporciones en la mezcla de combustible (acetileno) y comburente (oxígeno). De igual forma, se hace una descripción de la interacción de las partículas con el gas energético y de la transferencia de energía a estas.

Luego se muestran las diferentes aplicaciones de los materiales utilizados en esta investigación, con el fin de evidenciar su potencial uso. Así mismo, se describen las propiedades de los recubrimientos de circonita y alúmina, obtenidos para diferentes tipos por proyección térmica.

1.1 PROYECCIÓN TÉRMICA

La proyección térmica es una técnica utilizada en la fabricación de recubrimientos y en la recuperación de piezas gastadas. El recubrimiento es la región superficial de un material con propiedades diferentes a las del sustrato, su fin es proteger y mejorar sus características físicas y químicas. Existen diferentes técnicas para la obtención de recubrimientos. Las que se han incorporado a la industria con mayor facilidad son: deposición física en fase de vapor, PVD por su nombre en inglés (Physical Vapor Deposition); deposición química en fase vapor asistida por plasma, PECVD por sus siglas en inglés

(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition); deposición química en fase vapor, conocida como CVD por su nombre en inglés (Chemical vapor deposition) y proyección térmica (PT), la cual es el objeto de esta investigación. A continuación se detallan los aspectos más importantes de esta última técnica.

La proyección térmica consiste en proyectar pequeñas partículas fundidas o semifundidas sobre un sustrato. Se caracteriza por ser eficiente y conveniente para aplicaciones industriales por la gran variedad de compuestos que se pueden proyectar, por sus bajos costos y su versatilidad para ser utilizada en diferentes geometrías. El material para fundir puede estar en polvo, varilla o en suspensiones y es atomizado con un gas comprimido. En este proceso se forma una corriente de partículas sólidas, fundidas o semifundidas, que son proyectadas sobre un sustrato, debidamente preparado, con el que chocan y sufren una deformación plástica. Estas partículas deformadas se conocen como “splats”, los cuales adoptan forma de disco (pancake) o flor (flower), dependiendo de las condiciones físicas y térmicas con las que impactan el sustrato; se van acumulando ordenadamente, lo que da lugar a la formación del recubrimiento. Las partículas atomizadas tienen alta energía cinética y térmica, la cual es transmitida al sustrato en el momento del choque y se adhieren a este con una fuerza que depende del mecanismo de proyección, el material proyectado, la preparación y la temperatura de precalentamiento del sustrato.

La proyección térmica tiene diferentes configuraciones para la producción de recubrimientos, las cuales se diferencian por tipo de material por depositar (varilla, polvo o suspensiones) y por el mecanismo por el cual se funden estos materiales. Para este último, las antorchas se clasifican en dos clases: las que utilizan energía química (combustión y detonación) y las que utilizan energía eléctrica (plasma y arco eléctrico). En la Figura 1.1 se muestra la clasificación de los métodos de la proyección térmica según J.R Davis [5].

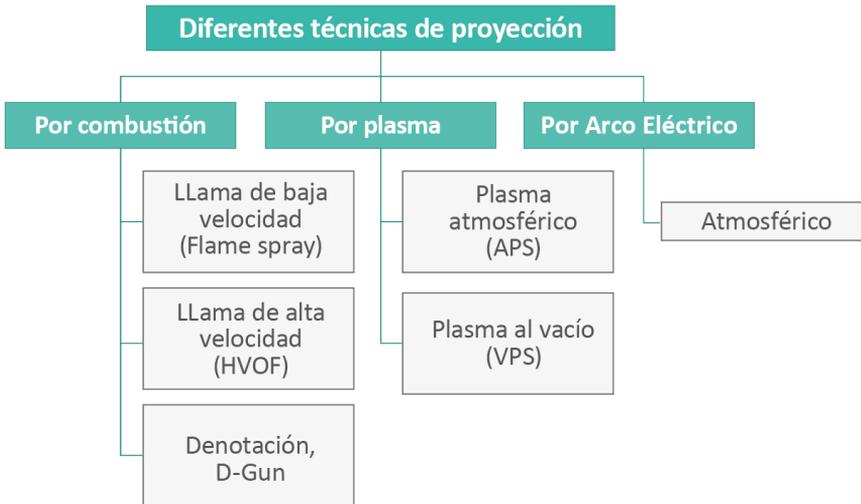


Figura 1.1: Clasificación del proceso de proyección térmica de acuerdo con la fuente de energía [5].

Es importante señalar que independientemente de la fuente de energía utilizada para fundir el material de aporte, el proceso de proyección térmica puede ser dividido en las siguientes cinco etapas: (ilustradas en la Figura 1.2)

1. *Preparación del sustrato (rugosidad, limpieza y temperatura).* Comprende la rugosidad promedio (Ra), la cual se hace normalmente con chorro abrasivo con partículas de corindón. La limpieza antes de la proyección se realiza con un baño ultrasónico de alcohol para eliminar el resto de impurezas de la superficie, y el precalentamiento del sustrato se puede hacer con el soplete de la antorcha, lo que permite la desorción de adsorbatos y condensados; sin embargo es importante tener en cuenta que por encima de cierta temperatura se puede oxidar o modificar la composición de los sustratos metálicos.
2. *Generación de fuente de calor.* Comprende la generación de la energía utilizada para fundir el material de aporte, como el plasma de gases inertes, una llama o arco eléctrico y su interacción con la atmósfera circundante.
3. *Inyección de las partículas o material de aporte.* En esta etapa las partículas son inyectadas y fundidas por la fuente de calor. El grado de fusión depende de la composición química, morfología, densidad, distribución de tamaño del material y de la fuente de calor que utilice la antorcha para calentar el

material, además de las trayectorias que siguen las partículas, las cuales son función de los parámetros de inyección y los gases calientes utilizados.

4. *Interacción de las partículas con el gas energético.* De la interacción de las partículas con el gas energético depende la aceleración, la temperatura, la fusión, la oxidación o la modificación de la química superficial de las partículas. Lo cual determina para cada partícula la trayectoria, la temperatura y la velocidad de impacto, así como el ángulo de impacto (con relación a la normal al sustrato). Dependiendo del arrastre de la atmósfera circundante y de la temperatura de la partícula, la superficie de la partícula puede ser modificada, por ejemplo, oxidada.
5. *Formación del recubrimiento.* Se forma luego del impacto de las partículas con el sustrato o con las capas de recubrimiento previamente depositado. El aplanamiento de las partículas, su enfriamiento y solidificación están fuertemente relacionado con factores como la temperatura, la velocidad, el diámetro y el ángulo de impacto. También dependen del movimiento relativo entre la antorcha y el sustrato que controla la uniformidad del recubrimiento [5]. (Ver Figura1.3).

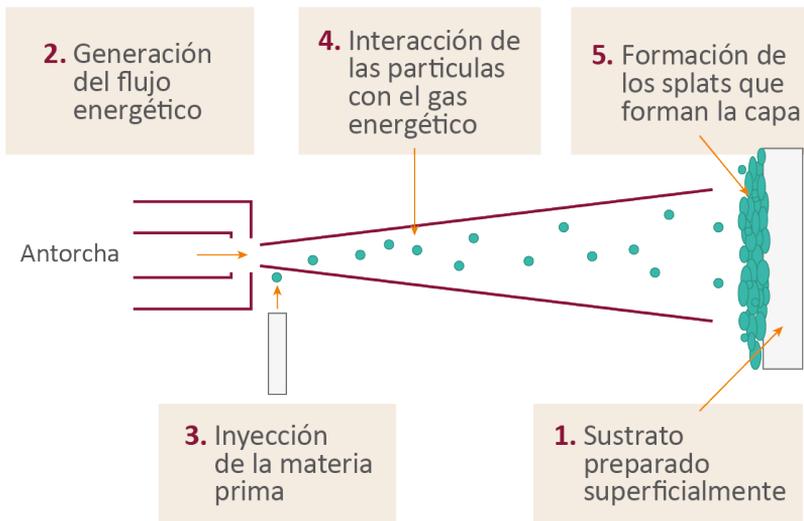


Figura 1.2: Esquema de los diferentes pasos involucrados en el proceso de proyección térmica [6].

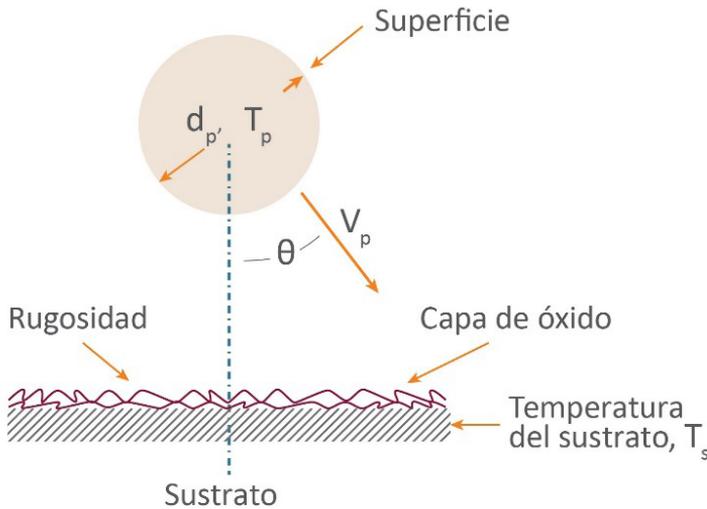


Figura 1.3: Parámetros que controlan el aplanamiento de las partículas al impactar el sustrato [6].

Los recubrimientos hechos en esta investigación, se elaboraron por proyección térmica por llama utilizando como combustible acetileno. A continuación se describen las particularidades de esta técnica.

1.2 PROYECCIÓN TÉRMICA POR COMBUSTIÓN O FLAME SPRAY (FS)

La proyección térmica por llama (FS), es la más sencilla y fue la primera técnica de proyección térmica utilizada, desarrollada por el ingeniero suizo Schoop a principios del siglo pasado (Schoop y Guenther, 1917). Este proceso se utilizó inicialmente para los metales de punto de fusión bajo, tales como estaño o plomo y luego se extendió a otros metales, refractarios y cerámicos.

En este proceso, el material para pulverizar está en forma de polvo, el cual se almacena en un depósito o un distribuidor de polvo que lo lleva hasta la boquilla por un orificio central de la antorcha, donde se calienta gracias a la energía liberada en la reacción oxígeno-combustible, luego es transportado por el gas portador a la pieza de trabajo.

La temperatura de la llama y la entalpía se determinan por la composición del gas combustible (C_xH_y), la velocidad de flujo y por la tasa de flujo del gas oxidante (oxígeno y/o aire). El proceso tiene lugar a la presión atmosférica, por lo que es importante recordar que un mol de aire como oxidante contiene solamente 0,2 moles de O_2 que se utilizan para la combustión, mientras que los 0,8 moles de N_2 no se queman y deben ser calentados por la llama. Así, para la misma cantidad moléculas de O_2 y de hidrocarburos, la llama que utiliza aire como oxidante tendrá una temperatura inferior [6].

A presión atmosférica, la temperatura máxima que se consigue teóricamente con la combustión estequiométrica de acetileno ($2C_2H_2 + 5O_2$) es de 3410 K (3137)°C. Las velocidades de la llama dependen del flujo de gas combustible y son generalmente por debajo de 100 m/s. (Ver Figura 1.4). Los flujos típicos son de 30 slm de O_2 y 18 slm de C_2H_2 y proporcionan un nivel de potencia de aproximadamente 40 kW. Los recubrimientos obtenidos con estas condiciones tienen una alta porosidad (> 10 %) y baja adherencia (< 30 MPa). Sin embargo, el proceso es fácil de realizar, económico y hay muchos materiales disponibles para proyectar, por lo que la técnica está aún vigente.

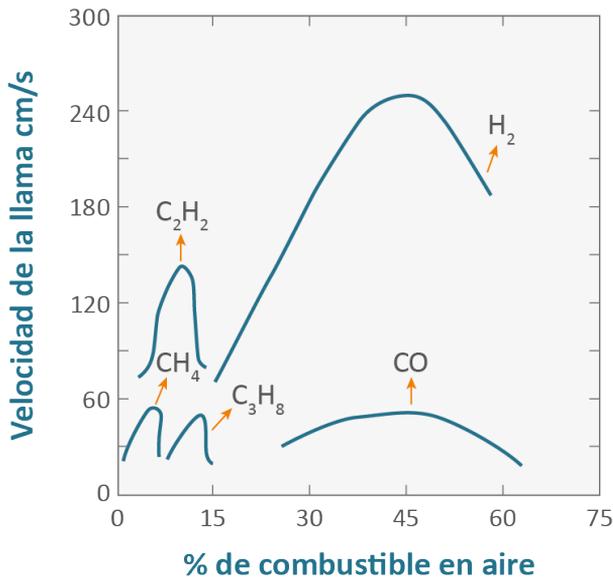


Figura 1.4: Relación entre la velocidad de la llama y el porcentaje de combustible en el aire para diferentes gases combustibles [6].

1.2.1 Generación de la llama

En la proyección térmica por llama se utiliza la energía que proviene de la reacción química entre los combustibles que son moléculas de hidrocarburos: C_xH_y y el oxígeno O_2 . El combustible utilizado en la proyección térmica por llama se escoge de acuerdo con su valor calorífico, a la velocidad de propagación y la temperatura máxima alcanzada por la llama. El combustible que alcanza la mayor temperatura de combustión es el acetileno y se utiliza para la elaboración de recubrimientos de metal, cerámica y cermet. La Figura 1.5 muestra la evolución de la temperatura de la llama, obtenida con diferentes combustibles para diferentes relaciones de combustible/oxígeno.

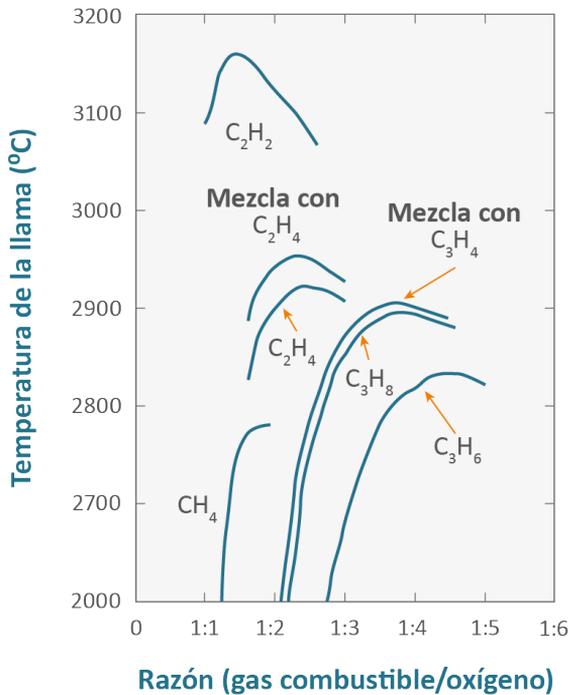
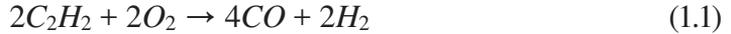


Figura 1.5: Temperaturas aproximadas de la llama de varias mezclas estequiométricas (temperatura inicial de 298 K, presión atmosférica) [6].

La eficiencia energética de acetileno se debe a la energía liberada en la reacción durante la combustión del oxígeno (entalpía, 8714 kJ/kg por C_2H_2). La combustión de oxígeno total con el acetileno se lleva a cabo en dos pasos. La

primera reacción incompleta se produce entre cantidades molares casi iguales de oxígeno y acetileno para formar monóxido de carbono e hidrógeno según la reacción de la Ecuación 1.1.



Dado que la temperatura de ignición del acetileno en el oxígeno es $300\text{ }^\circ\text{C}$, se necesita una fuente de calor externa para iniciar la reacción. Se utiliza normalmente una chispa generada por un arco eléctrico o por la fricción entre dos cuerpos para iniciar la quema de oxiacetileno. Esto da como resultado una llama en la que se pueden distinguir tres zonas. (Ver Figura 1.6) [7].

- La zona de mezcla de gas. Tiene la apariencia de un cono deslumbrante producida por la mezcla física de oxígeno y combustible y las reacciones de la primera combustión (véase la Figura 1.6)
- Una zona azul producida por la reacción de combustión, tiene una temperatura cercana a los $3200\text{ }^\circ\text{C}$, se conoce como la zona primaria o llama primaria, es la zona de más alta temperatura.

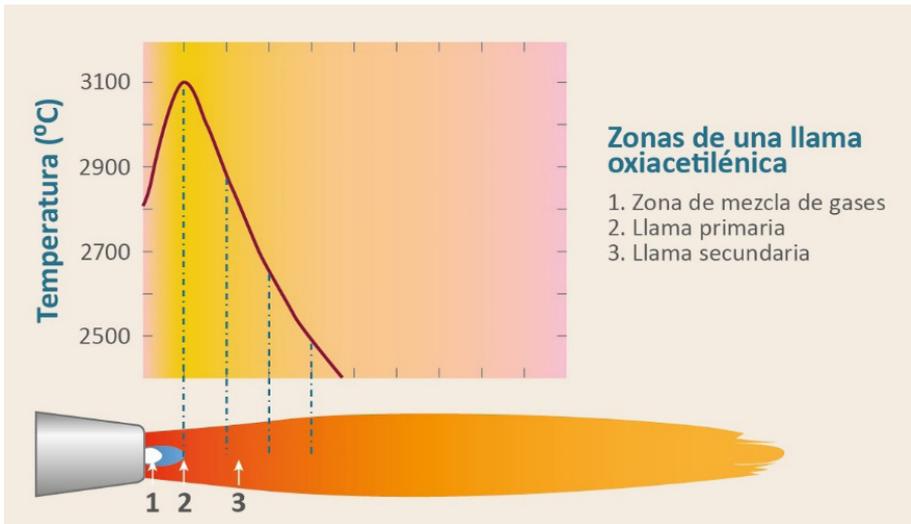
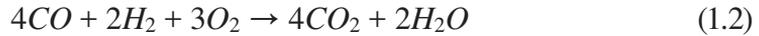


Figura 1.6: Distribución de temperatura en cada zona de la llama de oxiacetileno [7].

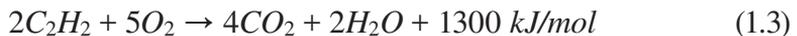
- Llama secundaria o zona fría, es menos brillante que la zona primaria, forma un penacho alrededor de ella, se produce por la reacción de hidrógeno

(H_2) con el oxígeno en el aire, hay presencia de dióxido de carbono y vapor de agua de acuerdo con la reacción espontánea, (Ecuación 1.2).



- Llama lejos de la boquilla de pulverización, allí la temperatura disminuye, debido a que la concentración de hidrógeno disponible para reaccionar con el oxígeno presente en el aire (véase la Ecuación 1.2) es menor y, por lo tanto, el calor generado por esta reacción es más bajo, como se muestra en la Figura 1.6. Las partículas pueden disipar parte de la energía adquirida en la zona primaria. Por lo tanto, es importante limitar el tiempo de residencia de las partículas en esta zona [7].

De acuerdo con la reacción de combustión total que se muestra en la Ecuación 1.3, se requieren 2,5 moles de oxígeno por cada mol de acetileno. Sin embargo, para producir una llama neutra, es necesario suministrar a la antorcha cantidades equimolares de oxígeno y acetileno para producir la reacción primaria, el oxígeno que falta para producir la reacción secundaria se obtiene del aire circundante en la llama.



Una llama oxidante se obtiene con la inyección de un exceso de oxígeno con respecto a la cantidad equimolar, se caracteriza porque la longitud de la zona caliente es más larga que la de la llama neutra y ligeramente de menor temperatura. Sin embargo, el poder energético de esta llama se incrementa, porque al aumentar la longitud de la zona caliente, también aumenta el volumen caliente que ocupa la llama oxidante, lo que la hace más energética y permite la fusión de partículas de alto punto de fusión como las cerámicas.

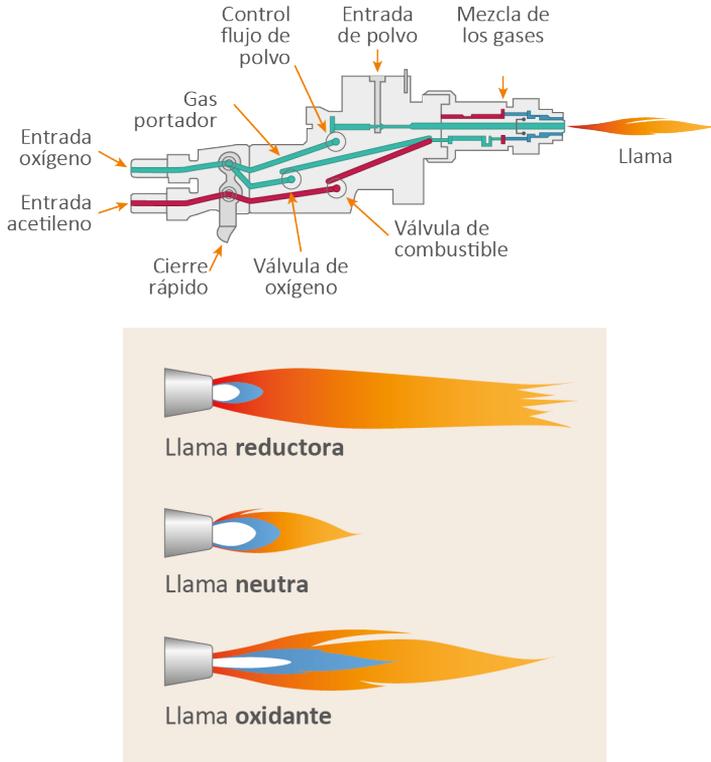


Figura 1.7: Esquema de una antorcha de llama y las diferentes clases de llama oxiacetilénica [7].

Por el contrario, la deficiencia de oxígeno puede dar como resultado la reducción de la llama donde se liberan partículas de carbono y su temperatura es ligeramente inferior ($\approx 3050^{\circ}\text{C} - 3323,15\text{ K}$). El exceso de acetileno se evidencia en un penacho alargado y amarillento en la llama. En la Figura 1.7 se muestran las diferentes clases de llama oxiacetilénica.

El tamaño de los polvos pulverizados es típicamente entre 10 y 110 micrómetros aproximadamente. La elección del tamaño es clave para la calidad del recubrimiento y debe elegirse de acuerdo con la temperatura de fusión, además, es aconsejable una distribución estrecha de tamaño para limitar la dispersión de las partículas en muchas trayectorias. Es importante tener en cuenta que la fuerza de inyección de una partícula es proporcional a su masa y depende de su diámetro, esto se muestra en la sección 1.2.2. La inyección de las partículas se realiza con un inyector (en la mayoría de los

casos un tubo recto, con un diámetro interno entre 1,5 y 2 mm). Las partículas son llevadas por un gas portador, las cuales chocan entre ellas y con la pared del inyector, por lo que resulta en un chorro de partículas ligeramente divergentes en la salida del inyector, formando un cono con ángulo entre 10 y 20°. El ángulo de divergencia aumenta cuando los tamaños de las partículas son inferiores a 20 micrómetros y su densidad es inferior a 6000 kg/m³.

1.2.2 Interacción de las partículas con el gas energético

La trayectoria de las partículas dentro del jet de alta energía depende de las fuerzas que actúan sobre ella, la aceleración está dada por la Ecuación 1.4.

$$\frac{dv_p}{dt} = \frac{18\mu_g}{\rho_p d_p^2} (v_g - v_p) \tag{1.4}$$

donde μ_g y v_g son la viscosidad y velocidad del gas respectivamente y ρ_p , d_p , y v_p son la densidad, el diámetro y la velocidad de la partícula. De la Ecuación 1.4, es obvio que la aceleración incrementa cuando disminuye la densidad y/o el tamaño de la partícula, y si la viscosidad de gas aumenta, la velocidad también [6]. En la Tabla 1.1 están resumidas algunas velocidades típicas de las partículas para algunas antorchas.

Tabla 1.1: Rango típico de tamaño de partícula y las velocidades con diferentes antorchas de pulverización [6].

		Polvo llama	Alambre llama	HVOF	D-gun	d.c. plasma	r.f. plasma	Alambre arco
Tamaño de la partícula (µm)	Metal	10-90	Alambre	<45	<45	10-90	<150	Alambre
	Óxidos	No	cordones	<15	<15	<45	<90	No
Velocidad de las partículas (m /s)		<105	<200	200-700	<1200	<350	<100	<200

1.2.3 Transferencia de calor

El mecanismo de transferencia de calor entre un gas caliente y una partícula con forma esférica es principalmente por convección del gas y la pérdida de calor de la partícula con sus alrededores por radiación. La propagación del calor dentro de la partícula depende de la conductividad térmica del material. La transferencia del calor del gas a la esfera por convección depende del

coeficiente h (W/m^2K), de la superficie a de partículas (m^2), y de la temperatura del gas $T_s(K)$. La pérdida de energía de las partículas calientes, a alta temperatura ($> 1800 K$), se da principalmente por radiación, se caracteriza por el coeficiente de emisión ϵ de la partícula y la constante de radiación Stefan-Boltzmann σ_s ($5,671 \times 10^{-8} W/m^2K^4$).

La energía necesaria para fundir la partícula (Q_F), esta dada por la Ecuación 1.5:

$$\int_0^{\tau} Q_{int} \cdot dt > m \cdot C_p \cdot (T_m - T_o) + m \cdot L_m = Q_F \quad (1.5)$$

donde τ es el tiempo de residencia de la partícula en el jet o llama caliente, m es la masa de la partícula (proporcional al cubo de su diámetro), C_p es el calor específico en (J/kgK), y L_m el calor latente de fusión en (J/kg). El tiempo de residencia depende de la longitud del jet o llama caliente y de la velocidad de la partícula. Finalmente, el calor necesario para fundir una partícula está dado por la Ecuación 1.6

$$Q_L = (m \cdot C_p \cdot (T_m - T_o) + m L_m) / \rho_p \quad (1.6)$$

En la Tabla 1.2 están resumidos los valores Q_L para diferentes materiales. Se puede observar que no necesariamente los materiales con la temperatura más alta de fusión, son los más difíciles de fundir, siempre que la temperatura del gas está a unos pocos cientos de $^{\circ}C$ por encima de la temperatura de fusión de las partículas.

Tabla 1.2: Calores latentes de fusión para diferentes materiales Q_L [6].

	$T_m(K)$	$C_p (J/kgK)$	$L_m (kJ/kg)$	$Q_F (kJ/kg)$	$Q_L (kJ/kg)$
Al_2O_3	2586,15	1090	1095	2564	27,07
Mo	3163,15	251	290	1010	10,25
Ti	2206,15	527	376	1338	27,87
ZrO_2	2950,15	566	769	2272	30,09

Es importante tener en cuenta que cuando una partícula entra en un medio caliente a la temperatura T_F , alcanza rápidamente $0,7 T_F$, pero luego su

temperatura sube muy lentamente. Esto significa que cuando una partícula llega a un medio caliente de una longitud limitada, las partículas difícilmente llegan a 0,7 veces la temperatura de la llama. Por ejemplo, con una llama de acetileno y oxígeno a aproximadamente 3000 K, será difícil fundir las partículas que requieren una temperatura por encima de un valor de 2100 K.

Cuando la temperatura de la partícula se aproxima a la temperatura de fusión, la partícula, empieza a fundirse e inicia la evaporación de las partículas con la velocidad de evaporación aumentando rápidamente a medida que se aproxima a la temperatura de ebullición del material [6]. Por último, debido a que las partículas se dispersan y toman diferentes trayectorias, las partículas no están uniformemente distribuidas en la zona caliente, razón por la cual no todas alcanzan a fundirse completamente.

1.2.4 Efecto de la atmósfera circundante

La mayoría de los procesos de proyección térmica son operados en el aire (atmospheric spraying). Cuando se pulveriza en el aire, la llama o el jet arrastra el oxígeno y éste último puede reaccionar con los materiales pulverizados. La penetración del aire arrastrado en el chorro aumenta con la distancia desde la salida de la boquilla [6].

1.2.5 Oxidación de las partículas en vuelo

La ley de Arrhenius controla la cinética de oxidación: la velocidad de cambio de la concentración de una especie dada es proporcional a la velocidad de reacción específica constante k . La forma de Arrhenius de k es:

$$k = A \exp (E_A/k_B T) \quad (1.7)$$

Donde A es un término que indica la frecuencia de las colisiones, k_B es la constante de Boltzmann, y E_A la energía de activación de la reacción. k se incrementa en un orden de magnitud cuando T aumenta de 100-200 K. Así las reacciones de oxidación se promueven fuertemente cuando los materiales pulverizados se calientan a altas temperaturas. Esto se da especialmente cuando la temperatura está por encima de la temperatura de fusión, donde, además de la difusión, la oxidación es promovida por el movimiento de convección inducida dentro de la partícula completamente fundida por el flujo de gas caliente alrededor de ella.

1.3 PROPIEDADES DE LOS MATERIALES UTILIZADOS

Se eligió como principal material de aporte la circona en polvo, por sus excelentes propiedades como aislante térmico. Sin embargo, las mejores propiedades estructurales de la circona se presentan cuando está en fase tetragonal (*t*) y/o cúbica (*c*), estas fases están presentes a altas temperaturas, a temperatura ambiente la circona es monoclinica (*m*). Con el fin de estabilizar la circona en las fases *t* o *c* a temperatura ambiente, se utilizan óxidos de tierras raras como dopantes, siendo los más utilizados el itrio y el cerio; también se emplea la alúmina como estabilizante. En esta investigación se trabajó con polvos nanométricos de alúmina y circona dopada con itria 8YSZ en mol y un compuesto de circona-alúmina $ZrO_2 - 36 \% Al_2O_3$ en peso. A continuación se describen de forma sucinta las propiedades de estos materiales.

1.3.1 La circona

La circona (ZrO_2) es un importante material tecnológico debido a su variada combinación de propiedades intrínsecas, entre las que se destacan: dureza, módulo elástico, estabilidad química, bajo coeficiente de fricción, resistencia al desgaste, conductividad iónica, resistencia mecánica y elevada tenacidad a la fractura [8]. Gracias a estas propiedades, el material ha encontrado diversos campos de aplicación, tales como: sensores, células de combustible, barreras térmicas (alabes de turbinas), implantes y aplicaciones estructurales. El empleo de cerámicas de circona como materiales estructurales o avanzados se basa en la capacidad de retener la fase tetragonal metaestable a temperatura ambiente y en la capacidad de transformarla bajo tensión en los puntos cercanos a la punta de una grieta [9], mecanismo conocido como aumento de tenacidad por transformación de fase. Este fue reportado por primera vez por R.C. Garvie, R.H. Hannink y R.T. Pascoe en el conocido artículo “Ceramic Steel?” [9]. Pese al incremento de la tenacidad mediante este mecanismo, la transformación tetragonal-monoclínica ha sido también el punto débil de la circona, debido principalmente al fenómeno de degradación hidrotérmica, también conocido como envejecimiento o degradación a baja temperatura. Este fenómeno ocurre por la lenta transformación *t* – *m* en la superficie, acompañada de microagrietamiento, cuando el material está en ambientes húmedos, lo que trae como consecuencia la pérdida de resistencia mecánica [8].

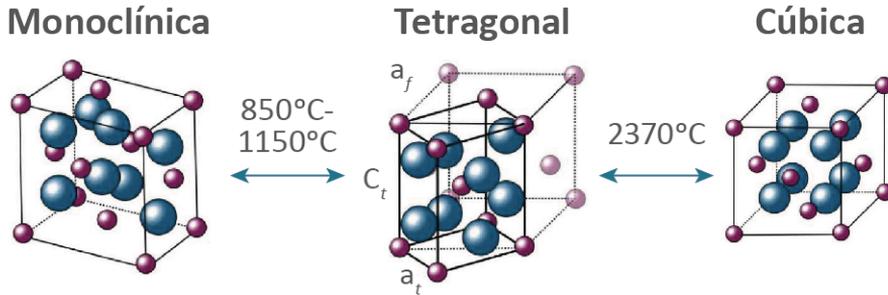


Figura 1.8: Estructuras cristalinas de circona pura [8].

1.3.2 Estructura cristalina de la circona

La circona pura presenta tres formas polimórficas dependiendo de la temperatura, como se ilustra en la Figura 1.8. La fase cúbica ($c - ZrO_2$) (grupo espacial $Fm\bar{3}m$) tiene una estructura tipo fluorita (centrada en las caras - fcc) es estable a temperaturas desde 2370 °C y hasta la fusión 2680 °C. La fase tetragonal ($t - ZrO_2$) (grupo espacial $P42/nmc$) es estable a temperaturas entre 1150 °C y 2370 °C y tiene una celda primitiva centrada en el cuerpo (bcc). En la literatura es común que se describa la celda tetragonal en términos de la estructura tipo fluorita, con sus ejes aproximadamente paralelos a los de la fase cúbica. Esto se logra mediante una rotación de 45° de los ejes a y b y tiene como objetivo facilitar la comparación directa de la fase tetragonal con la fase cúbica y monoclínica durante el análisis de las transformaciones de fase (ver Figura 1.8). Finalmente, la fase monoclínica ($m - ZrO_2$) (grupo espacial $P21/c$) es estable a temperaturas por debajo de 850 °C.

1.3.2.1 Estabilización de la circona pura

En 1975 se descubrió que la fase tetragonal (fase estable a alta temperatura) puede retenerse a temperatura ambiente con la adición de óxidos estabilizantes, lo que amplió su uso a aplicaciones estructurales. Cuando la fase $t - ZrO_2$ es enfriada desde la temperatura de sinterización, ocurre la transformación a fase $m - ZrO_2$ (estable a temperatura ambiente).

Esta transformación que ocurre a unos 850 °C es de carácter martensítico, es decir, que ocurre sin difusión e involucra el movimiento cooperativo y simultáneo de átomos y está acompañada de un cambio de volumen positivo (expansión) del 4 % y una deformación de cizalla de 16 %. En la Tabla 1.3, se

observa la diferencia en los parámetros de red en las diferentes fases. Es imposible acomodar este cambio importante de volumen por la velocidad de la transformación, lo que produce importantes tensiones residuales que inducen el microagrietamiento de las piezas y hace inservible el material para aplicaciones estructurales. La estabilidad de la fase tetragonal se logra mediante la adición de dopantes como CaO , MgO , Y_2O_3 , entre otros. El papel de estos óxidos es la creación de vacancias dentro de la estructura cristalina, las cuales mantienen el equilibrio entre cargas positivas y negativas cuando los cationes Zr^{4+} son sustituidos por los cationes de estos óxidos (cuya valencia es diferente a la del Zr) [9]. La razón de la estabilización de la fase tetragonal reside en que en la circonia monoclinica el número de coordinación de los iones Zr^{4+} es 7, mientras que en la circonia tetragonal y cúbica el número es 8. La fase monoclinica es estable a temperatura ambiente, debido a que su número de coordinación se ve favorecido por la naturaleza covalente de los enlaces $Zr - O$. Al incrementar la temperatura, la concentración de vacancias de oxígeno aumenta, por lo que para acomodar estas vacancias térmicamente generadas, la estructura cambia a una con número de coordinación 8 (fases tetragonal y cúbica). La estabilidad de la fase tetragonal requiere pequeñas concentraciones de vacancias, mientras que la fase cúbica requiere un número mucho mayor. En el caso descrito, la concentración de vacancias de oxígeno se produce por las altas temperaturas (cambio en la presión de oxígeno).

Tabla 1.3: Densidad y parámetros cristalográficos de las fases de circonia [10].

Fase	Densidad (gr/cm^3)	Parámetros cristalográficos			
		$a \left(\overset{\circ}{A} \right)$	$b \left(\overset{\circ}{A} \right)$	$c \left(\overset{\circ}{A} \right)$	β
Cúbica	5,83	5,117	5,117	5,117	90
Tetragonal	6,1	5,074	5,074	5,188	90
Monoclinica	6,09	5,151	5,203	5,316	99,19

1.3.2.2 Materiales cerámicos de circonia

Los materiales cerámicos de circonia (monolíticos o compuestos) son referidos comúnmente como *ZTC* por sus siglas en inglés (*ZrO₂ Toughened Ceramics*). De esta familia, los sistemas más estudiados se clasifican en tres categorías: la circonia *T ZP* (*Tetragonal Zirconia Polycrystals*) es un material compuesto por

fase tetragonal casi al 100 %, con un tamaño de grano en el rango de 0,2 – 1 μm . Generalmente se estabiliza con óxidos de itria o ceria, por lo que se designa con los prefijos “Y” y “Ce” respectivamente y un número que representa la concentración de dicho óxido en porcentaje molar. Por ejemplo, la 3Y – T ZP representa una circona tetragonal policristalina estabilizada con 3 % molar de Y_2O_3 . Este es uno de los materiales cerámicos de circona que ha tenido mayor campo de aplicación, debido a su alta resistencia a la fractura (1 GPa) y a que presenta una moderada tenacidad a la fractura (4 – 5 MPa \sqrt{m}) [9]. Por otro lado, la PSZ (Partially Stabilized Zirconia) está formada por granos relativamente grandes de fase cúbica con precipitados (de forma lenticular) de fase tetragonal en su interior. La PSZ se obtiene mediante la adición de altas concentraciones de óxidos estabilizantes (8 – 10 %), generalmente magnesio (Mg) o calcio (Ca) y sinterización a alta temperatura (1600 °C). Este tipo de material, posee una microestructura con grandes granos cúbicos que les confieren una alta tenacidad a la fractura (8 – 10 MPa \sqrt{m}), pero tiene una resistencia significativamente menor comparada con Y – T ZP [9]. Finalmente, los cerámicos DZC (Dispersed Zirconia Ceramics) son materiales compuestos por una dispersión de circona tetragonal (típicamente 5 – 30 % en peso) en una matriz cerámica, donde las propiedades mecánicas, en especial la tenacidad a la fractura, dependerán mucho de la transformabilidad de la circona dispersada. El ejemplo más reconocido de estos materiales es ZTA (ZrO_2 Toughened Alumina) debido a su gran desarrollo comercial.

1.3.2.3 Circona estabilizada con itria: $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$

El diagrama de fase de $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ mostrado en la Figura 1.9 propuesto por Scott (1975) es universalmente usado desde que fue corroborado con datos experimentales en un gran número de estudios. La característica principal de este diagrama es el gran tamaño del área que ocupa la fase de la circona tetragonal (*t*). Aproximadamente arriba de 5 % en mol de $\text{YO}_{1,5}$, puede ser formada una solución sólida, la cual junto con la baja temperatura eutectoide, permite la obtención de una cerámica totalmente estabilizada conocida como circona tetragonal policristalina (T ZP, Tetragonal Zirconia Polycrystal).

El gran campo bifásico que existe entre las fases de circona cúbica y circona tetragonal (*c + t*) en el diagrama (Figura 1.9), permite la formación de una fase de circona parcialmente estabilizada (PSZ) en esta zona. La sinterización realizada a alta temperatura (por encima de 1700 °C) asegura que una suficiente fase tetragonal pueda ser transformada en una solución con una generación de

partículas finas y metaestables de circonita tetragonal. Bajo condiciones de un enfriamiento lento desde el sinterizado de estos materiales, puede ocurrir una reacción en condiciones de equilibrio y difusional que da como resultado precipitados de $t - ZrO_2$ en una matriz cúbica. La morfología de estos precipitados dependen del tiempo y la temperatura de enfriamiento. Sin embargo, cuando hay un rápido enfriamiento, una transformación martensítica ocurre formando otra fase tetragonal, llamada t' , la cual tiene una relación cristalográfica más baja (c/a) que la fase tetragonal normal y además contiene la misma cantidad de itria que la fase cúbica.

Las principales propiedades de circonita estabilizada con un 13 % en peso de itria (8YSZ) son mostradas en la Tabla 1.4. Este material es uno de los más utilizados en el sector industrial así como en investigación.

Tabla 1.4: Principales propiedades de la circonita estabilizada con 13 % en peso de itria [11].

Propiedad	Valor
Densidad (g/cm^3)	5,9
Punto de fusión (C)	2590
Calor específico ($J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$)	400 – 500
Conductividad térmica a $20^\circ C$ (W/mK)	2,2 – 3,2
Coefficiente de dilatación térmica de $20^\circ C$ a $1,000^\circ C$ ($\times 10^{-6} K^{-1}$)	10 – 11
Dureza Vickers	1200

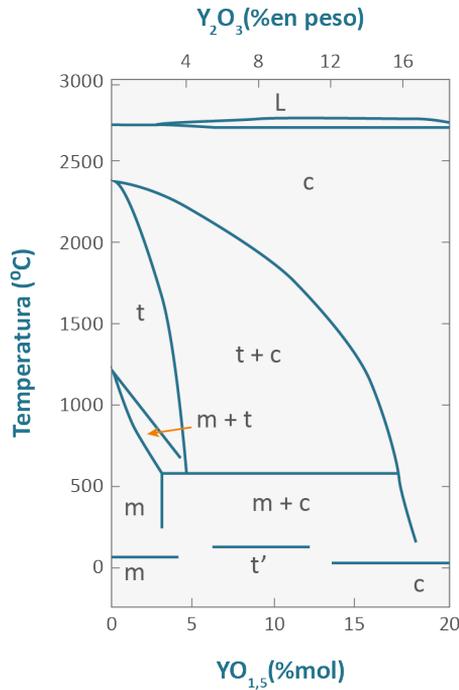


Figura 1.9: Diagrama de fase de la circona estabilizada con itria. Circona: *m* = monoclinica; *c* = cúbica; *t* = tetragonal; *t'* = tetragonal no transformable y *L* = líquido [10].

1.3.3 Sistema circona – alúmina: $ZrO_2 - Al_2O_3$

El diagrama de fase circona-alúmina se presenta en la Figura 1.10, el cual tiene un punto eutéctico a una temperatura de 1860 °C con una composición de aproximadamente 58 % en peso de alúmina. Además, el diagrama muestra que la alúmina y la circona tienen una completa miscibilidad en estado líquido, mientras que la solubilidad de la alúmina en la circona es muy baja (menor que el 2 %) y la solubilidad de la circona en la alúmina es casi cero en estado sólido. El diagrama indica que la alúmina y la circona tienen una gran solubilidad en estado sólido, es decir, pueden formar una solución sólida a temperatura ambiente.

1.3.4 Aleaciones base Ni

El níquel y las aleaciones base níquel hacen parte de los materiales denominados en proyección térmica como autofundentes ya que al ser

depositados sobre un sustrato pueden formar aleaciones en un rango microscópico de la interfaz entre los dos materiales, para lo cual se requiere que una pequeña parte de la superficie del sustrato sobre el cual se deposita la partícula alcance un estado de fusión, o que al menos exista una difusión de átomos entre la partícula y el sustrato, formándose una capa denominada autoadherente, cuya energía de adhesión es superior a la adherencia mecánica producida en otro tipo de recubrimientos, y no dependería de la rugosidad ni del precalentamiento del sustrato.

Los recubrimientos de níquel y de aleaciones base níquel depositados mediante proyección térmica cumplen principalmente dos funciones: i) proteger sustratos metálicos de los efectos nocivos de la oxidación a alta temperatura y del desgaste abrasivo entre otros y ii) servir como capa intermedia o de anclaje entre un sustrato metálico y un recubrimiento cerámico. En cualquiera de estos casos se requiere que la capa depositada se adhiera bien al sustrato metálico para que pueda cumplir la función para la cual fue elaborada [5, 6, 11–15].

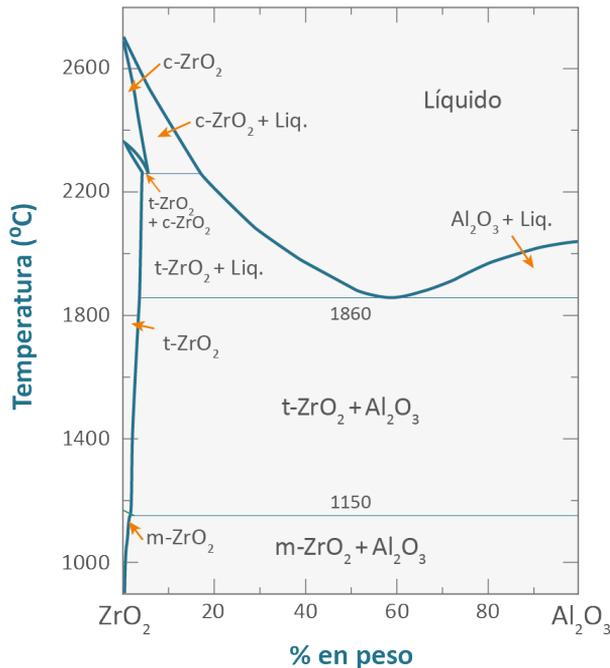


Figura 1.10: Diagrama de fase de circonita-alúmina [10].

1.3.5 Acero AISI 1020

El acero AISI 1020, es un acero al carbono, categoría que contiene 0,18 – 0,23 % de carbono, 99,08 – 99,53 de hierro, 0,3 – 0,60 % de manganeso, 0,040 % de fósforo y 0,050 % de azufre, según la norma ASTM A 29/A 29M – 03. Es un acero de uso común en aplicaciones estructurales simples, tales como pernos, ejes cadenas, engranajes, pasadores, superficies de desgaste, tuberías. El acero 1020 responde bien al trabajo en frío y al tratamiento térmico [16]. En la Tabla 1.5, se resumen las principales propiedades físicas del acero AISI 1020.

Tabla 1.5: Propiedades del acero AISI 1020 [16].

Propiedad	Valor
Densidad (kg/m^3)	7870
Dureza Vickers (Hv)	126
Resistencia a la tracción (MPa)	420
Resistencia a la tensión (MPa)	350
Módulo de elasticidad (GPa)	186
Capacidad Calorífica ($J/Kg^{\circ}C$)	486
Conductividad térmica (W/mK)	51,9

1.4 AGLOMERACIÓN DE PARTÍCULAS NANOMÉTRICAS

La utilización de polvos nanométricos en la fabricación de recubrimientos aislantes térmicos ha tenido mucha acogida, gracias a que presenta una menor difusividad térmica, la cual disminuye porque los fonones son dispersados en los límites de grano, además presentan mayor resistencia a la fractura, microdureza y módulo de elasticidad, con respecto a los convencionales. Esto se debe a la presencia de zonas nanométricas con partículas sin fundir o parcialmente fundidas, las cuales guardan espacios vacíos entre sí, lo que permite la disipación de la energía de propagación de las grietas, frenándolas. Se ha encontrado que en recubrimientos de YSZ nanoestructurados, la difusividad térmica disminuye, lo que se atribuye a un aumento de los límites de grano, microporos y a la presencia de diferentes fases [17].

Sin embargo, existe un problema para obtener recubrimientos con polvos nanométricos, ya que estos se cargan electrostáticamente y forman cadenas de partículas que impiden su fluidez. Para solucionar este inconveniente se han tomado dos caminos: i) proyección de las partículas en suspensiones de agua o alcohol y ii) aglomeración de las partículas nanométricas en otras micrométricas para aumentar su fluidez [7, 17].

En esta investigación se utilizó el proceso de aglomeración por disco, en el cual las partículas son humedecidas con un aglutinante en *spray* durante todo el proceso y son sometidas a dos movimientos simultáneos, uno de traslación y el otro de rotación, con el fin de que cuando las partículas primarias van girando y rotando se les adhieran a ellas otras más pequeñas gracias al aglutinante, formando así los aglomerados. (Ver Figura 1.11).

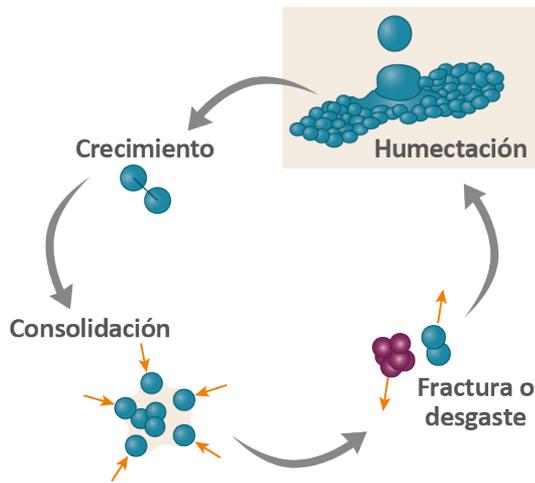


Figura 1.11: Los procesos que ocurren entre las partículas de un lecho de polvo en movimiento después de ser mojado con gotas de un líquido aglutinante [18, 19].

1.5 REVISIÓN DE LA LITERATURA USO DE RECUBRIMIENTOS DE CIRCONA Y ALÚMINA

La proyección térmica, en los inicios de su desarrollo, fue utilizada principalmente para la reparación, reconstrucción e instalación de accesorios y para protección de superficies contra corrosión, erosión y desgaste. En la década del 80, los fenómenos básicos que intervinieron en la proyección térmica

fueron poco conocidos y sus aplicaciones se desarrollaron basadas en la experiencia y habilidad del operador y no en una comprensión científica sólida de los fenómenos implicados. Esto llevó a tener resultados insatisfactorios y sin reproducibilidad. A finales de la década del 80 y principios de la década del 90 hubo una aceptación más amplia de la tecnología para la producción a escala industrial con aplicaciones limitadas a los componentes de alto valor añadido en la industria aeronáutica y nuclear. Durante la última década, una amplia gama de procesos de modificación de superficies a escala industrial llegó a estar disponible. Estos son actualmente aceptados para aplicaciones tribológicas y resistentes al desgaste que incluyen superficies de lubricidad y de baja fricción, para la resistencia a la corrosión u oxidación, protección térmica, componentes autoportantes, componentes eléctricos y ópticos, blindaje electromagnético, aislamiento eléctrico, sellos abrasibles, aplicaciones biomédicas, óxidos superconductores, componentes con coeficiente de dilatación térmica adaptada a las condiciones de servicio, revestimientos magnéticos, pilas de combustible de óxido sólido, sustitución de cromo duro, así como aplicaciones ornamentales.

La elección de un revestimiento específico y/o proceso de proyección térmica para una condición de servicio dado, depende, sin embargo, de la expectativa del usuario y del costo; el cual está a su vez afectado por el material que ha de aplicarse para el recubrimiento y del proceso de proyección por utilizar. El proceso de diseño de recubrimiento a menudo se complica por el hecho de que, en la práctica, los componentes no siempre se dedican a un solo requisito, como el desgaste o la corrosión o aislamiento eléctrico o aislamiento térmico. En la mayoría de los casos, los recubrimientos deben resistir a las diferentes necesidades combinadas: por ejemplo, el desgaste a menudo está vinculado a la corrosión [5].

El desgaste es un gran problema y ocurre en casi todas las industrias, incluyendo las que utilizan recubrimientos por proyección térmica; se trata de una pérdida progresiva de material en la superficie debido al movimiento relativo entre las partes o por la presencia de partículas en la superficie. El tiempo de vida del recubrimiento depende de su resistencia al desgaste y su espesor.

Los óxidos cerámicos exhiben alta resistencia, alta dureza y rendimiento antidesgaste, así como alta temperatura y buena resistencia de oxidación. Estos recubrimientos son excelentes para ser empleados en la protección de

superficies de los componentes de metal que operan a condiciones de trabajo severas. Como sus representantes por excelencia, los recubrimientos de alúmina son buenos candidatos para aplicaciones antidesgaste y anticorrosión, debido a su alta dureza, inercia química y alto punto de fusión, así como a su gran resistencia a la abrasión y la erosión. Los recubrimientos de Al_2O_3 son capaces de retener hasta un 90 % su resistencia a 1100 °C [20].

Los recubrimientos de circonita parcialmente estabilizada con itria se usan habitualmente como barreras térmicas en turbinas y motores. Estos recubrimientos se suelen elaborar mediante proyección térmica por plasma (APS), bien conocida en el sector industrial. Las barreras consisten de una capa de 0,5 a 1 mm de cerámica muy porosa unida a la aleación metálica mediante una capa de anclaje. La elevada porosidad permite incrementar la resistencia al choque térmico, pero provoca que el oxígeno u otros gases perjudiciales para el sustrato lleguen con relativa facilidad, produciéndose ataques que pueden acelerar el proceso de delaminación. Así mismo, la superficie es rugosa y por tanto expuesta a la erosión por partículas. Como solución a este problema se hacen tratamientos a los recubrimientos por resolidificación mediante láser de la superficie de las capas de YSZ depositadas por proyección térmica de plasma en aleaciones de Ni. La capa tratada se densifica, disminuye su rugosidad [21].

En los últimos años se han probado recubrimientos compuestos de dos capas (Al_2O_3 /YSZ). En estos recubrimientos, debido a la existencia de capa de Al_2O_3 , se impide la infiltración del oxígeno u otros factores perjudiciales, y las formaciones de TGO (Thermally Growth Oxide) y la transformación fase de circonita son retrasados [22].

Tabla 1.6: Principales propiedades mecánicas de recubrimientos a base de alúmina [22].

Material	$HV_{0,2}$ (GPa)	σ (MPa)	K_{IC} ($MPam^{1/2}$)
Al_2O_3	$9,67 \pm 10$	169 ± 10	$3,08 \pm 0,16$
$Al_2O_3 - Cr_3O_3$	$12,17 \pm 0,12$	183 ± 7	$3,26 \pm 0,11$

Los recubrimientos cerámicos obtenidos por plasma son comúnmente usados para la protección de los metales contra la corrosión, la oxidación a alta temperatura, el desgaste y la erosión. Los recubrimientos cerámicos pueden

reducir la temperatura y extender la vida útil de los componentes de metal de manera significativa. Las cerámicas avanzadas, tales como Al_2O_3 , ZrO_2 , 8YSZ y SiC , presentan dureza, alta resistencia y estabilidad química, por lo que son ampliamente estudiadas y utilizadas. La alúmina funciona bien como un compuesto duro en el desgaste y la protección a la corrosión y, debido a sus excelentes propiedades, puede mejorar la productividad de las operaciones de mecanizado. La adición de ZrO_2 y SiC aumenta las propiedades mecánicas eficazmente y obstaculiza el crecimiento anormal de Al_2O_3 .

Algunos problemas para recubrimientos de Al_2O_3 , obtenidos por plasma, tienen que ver con baja tenacidad y resistencia al choque térmico. Los poros, grietas y *splat* formados en el proceso por plasma los hacen más frágiles en comparación con los correspondientes materiales monolíticos. El problema está en la falta de coincidencia de coeficiente de expansión térmica de los recubrimientos, lo que lleva a una baja resistencia al choque térmico [23].

A continuación se citan algunos usos basados en las propiedades térmicas de los materiales escogidos para esta investigación.

1.5.1 Aplicaciones de la circona estabilizada con itria

El óxido de circonio, es usado frecuentemente por sus propiedades termofísicas y se utiliza como capa superior en recubrimientos de barrera térmica, para aplicaciones a altas temperaturas. La circona, al ser sometida a cambios de temperatura, transforma sus fases, por eso tiene que ser estabilizada con itria u otros óxidos.

El óxido de ZrO_2 estabilizado con Y_2O_3 es frecuentemente utilizado y sus propiedades térmicas dependen de la morfología de los recubrimientos y de su microestructura así:

- Porosidad, la cual se puede reducir por sinterizado para aplicaciones a alta temperatura.
- Composición de la fase (monoclínico, tetragonal y cúbico).
- Tamaño de grano de los cristales.
- Forma y tamaño de los defectos de la microestructura, tales como huecos y grietas, que dependen, a su vez, de los parámetros de proyección.

Schwingel 1998 [15], observaron el efecto de sinterización durante las mediciones de difusividad térmica hasta una temperatura de 1500 K para recubrimientos de 8YSZ, de 2 mm de espesor. Cuando la difusividad es medida durante el calentamiento, el valor es mas pequeño que cuando es medido durante el enfriamiento. La conductividad térmica de la circonia estabilizada con itria, reportada por diferentes autores, se muestra en la Figura 1.12, mientras que las descripciones de los revestimientos se presentan en la Tabla 1.7. El número de defectos, tales como grietas o poros horizontales y verticales, es particularmente importante en revestimientos gruesos.

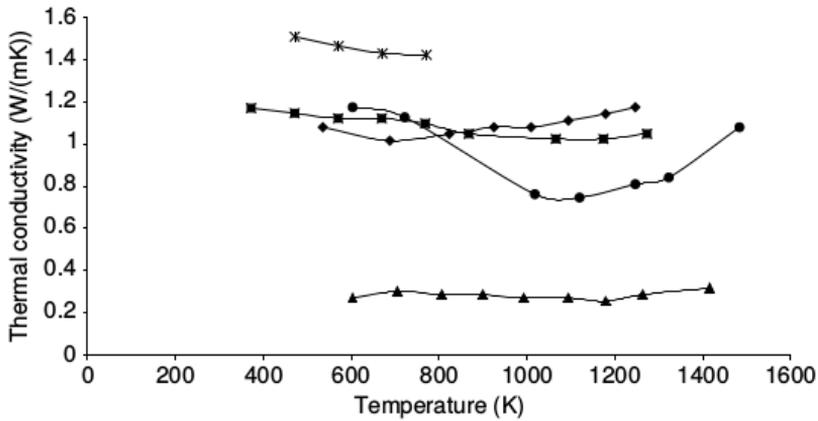


Figura 1.12: Curvas de conductividad térmica frente a la temperatura de recubrimientos obtenidos por plasma en aire de óxido de circonio, estabilizado con 7, 25 % en peso de Y_2O_3 (◆), 8,00 % en peso de Y_2O_3 (●) y 20,0 % en peso de Y_2O_3 (▲), pruebas en el vacío, recubrimientos por plasma pero utilizando suspensiones de circonia estabilizada con 7 % en peso de Y_2O_3 (■), en aire y de circonia estabilizado con (7 – 8) % en peso de Y_2O_3 (*), a una presión de $p = 1MPa$ de nitrógeno [15].

Tabla 1.7: Conductividad térmica de recubrimientos de circonita estabilizada con itria, obtenidos por diferentes métodos evaluados en el vacío y en nitrógeno [15].

Número	Referencia	Recubrimiento			Observación	Método de prueba	
		Composición Química en peso	% Porosidad	Densidad (kg/m^3)			Composición de las fases
Rociado por plasma en aire							
1	Pawłowski et al, 1985	$ZrO_2 + 7,25Y_2O_3$	-	5.550	Tetragonal y teragonal "no transformable"	Laser flash method en vacío	
2		$ZrO_2 + 8Y_2O_3$	14	5.190	Tetragonal y pequeña fracción de monoclinica y cúbica	-	
3	Pawłowski, 1985.	$ZrO_2 + 20Y_2O_3$	20	4.700	Cúbica		
4	Mogro-Campero et al, 1997	$ZrO_2 + (7-8)Y_2O_3$	12	5.330	-	Grietas horizontales y verticales	Laser flash method a $p=0,1MPa$ de Nitrógeno
Rociado por plasma con suspensiones							
5	Jadhav et al, 2006	$ZrO_2 + 7Y_2O_3$	15	5.160		Poros esféricos y en forma de disco	Laser flash method en vacío

La forma de las curvas de conductividad térmica indica un mecanismo de conducción de fonones hasta $1000 - 1100 K$ con la conductividad inversamente proporcional a la temperatura [15]. A temperaturas más altas, la conductividad térmica aumenta con la temperatura, probablemente debido al mecanismo de conducción de fotones en una relación en la que la conductividad es proporcional a T^3 , y por otra parte, a la sinterización de las muestras durante las mediciones. El efecto de las cantidades de itria y en consecuencia de las fases de óxido de circonio sinterizado a temperaturas de 300 a $1400 K$ sobre la conductividad térmica es el siguiente: [15].

- La circonita pura es monoclinica y su conductividad disminuye de aproximadamente 6 a $3, 5W/(m \cdot K)$.

- Circonita estabilizada con 5,8 % en peso de itria, es tetragonal y su conductividad es aproximadamente constante casi igual a $2,7-2,8W/(mK)$.
- Circonita estabilizada con 8 % en peso de itria es tetragonal y cúbica y su conductividad se eleva ligeramente desde alrededor de 2 a $2,2W/(mK)$.
- Circonita estabilizada con 15 % en peso de itria, es cúbica y su conductividad es similar a la estabilizada con 8 % en peso de itria.

Las fases cristalinas en los recubrimientos pulverizados térmicamente son diferentes a las de las muestras sinterizadas, debido a la rápida solidificación de las partículas; los valores de conductividad corresponden a su morfología y microestructura. Las conductividades de los recubrimientos de circonita estabilizada con itria son considerablemente más pequeñas que la del material denso. Esta diferencia se explica por la porosidad, la cual se clasifica en las siguientes categorías:

- Grietas grandes horizontales y verticales que se producen en los depósitos rociados con plasma convencional.
- Poros esféricos y en forma de disco que se producen en los recubrimientos obtenidos por plasma con suspensiones.

Si los poros contienen gas a presiones normales y superiores, su conductividad térmica contribuye al valor total de la conductividad del recubrimiento. La contribución fue verificada con éxito por Mogro-Campero et al. [15]. El tamaño de los cristales no influye en la conductividad térmica de circonita estabilizada con itria hasta 50 nm [15]. La porosidad juega un papel importante en la conductividad, lo que fue mostrado por Jadhav et al. [15], mediante un modelo numérico desarrollado para microestructuras digitalizadas de recubrimientos, donde tuvieron en cuenta tanto los poros esféricos como los de forma de disco, el modelo les permitió predecir, con bastante precisión la conductividad térmica de recubrimientos de circonita estabilizada con itria, obtenidos a partir de una suspensión por plasma. El tratamiento con láser posterior a la obtención de los recubrimientos por plasma, genera poros verticales y densifica los recubrimientos, lo que ocasiona que la conductividad térmica de un recubrimiento re-fundido con láser de 7YSZ sea aproximadamente 15 % menor que para muestras sin tratamiento Antou et al. [15].

1.5.2 Aplicaciones de la alúmina

Las conductividades térmicas de alúmina pulverizada a diferentes temperaturas se muestran en la Figura 1.13. Datos detallados acerca de las muestras analizadas se recogen en la Tabla 1.8. Fiedler [15] encontró que la conductividad térmica del $\alpha - Al_2O_3$ es aproximadamente $\lambda = 27 W/(mK)$, que es diez veces más que la de $\gamma - Al_2O_3$. Los parámetros de procesamiento optimizados correctamente resultan en fusión de las partículas y la formación de $\gamma - Al_2O_3$ u otras fases metaestables (δ , θ). Una cantidad importante de $\alpha - Al_2O_3$ en recubrimientos aplicados por rociado puede ser obtenida por:

- Calentamiento del sustrato durante el rociado por encima de la temperatura de la transformación de γ a α .
- Recocido posterior a la pulverización.

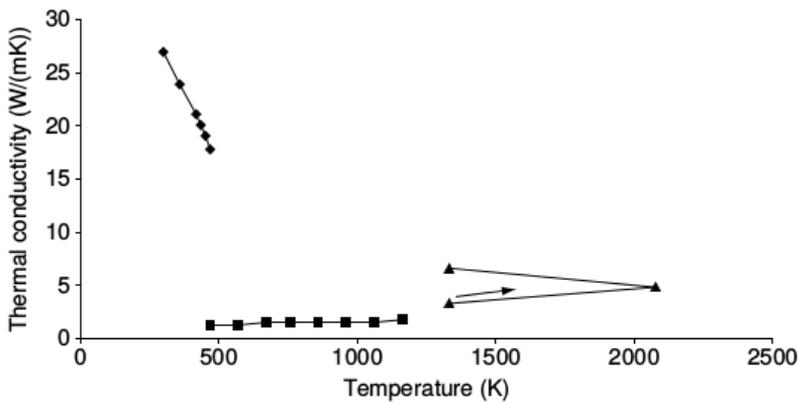


Figura 1.13: Conductividad térmica frente a la temperatura de recubrimientos de alúmina, obtenidos por plasma, según lo informado por varios autores. ◆, Mackay and Muller, 1967; ■, Buzovkina et al., 1972; ▲, Wilkes and Lagedrost, 1973) [15].

Tabla 1.8: Conductividad térmica de recubrimientos de alúmina obtenidos por plasma en aire [15].

Número	Referencia	Recubrimiento			Observación	Método de prueba
		Composición Química en peso	% Porosidad	Densidad (kg/m^3)		
1	Mackay and Muller, 1967	$96Al_2O_3$	-	3400	-	Resistividad a 285K igual a $10^{12}\Omega$ Dispositivo casero
2	Buzovkina et al, 1972.	Al_2O_3 , pura.	13,3		$\gamma - Al_2O_3$	Laser flash
3	Wilkes and Lagedrost, 1973	$99,67Al_2O_3$	-	3.350	-	method a $p=3,55MPa$ de H_2

1.5.3 Aplicaciones de las aleaciones base Ni

Las aleaciones autofundentes de níquel contienen boro y silicio, los cuales sirven como agentes fundentes y limitan la oxidación. La unión metalúrgica entre el sustrato y el recubrimiento se logra calentando el recubrimiento a su temperatura de fusión después de la pulverización. La temperatura de fusión del sustrato es necesariamente mayor que la de la aleación autofundente, por ejemplo, las aleaciones de aluminio no se pueden rociar con aleaciones autofundentes y recalentarlas a la temperatura de fusión del recubrimiento. Estas aleaciones son resistentes al desgaste en condiciones de baja carga y se utilizan para la pulverización de los termoplásticos, la reconstrucción de las piezas desgastadas y en la deposición de recubrimientos compuestos, también se emplean contra el desgaste abrasivo (fricción, erosión) y la corrosión (frío o caliente) [6].

Las aleaciones autofundentes, son utilizadas en los moldes de la fabricación de vidrio, ya que soportan ciclos de calentamiento y enfriamiento continuo. Sobre las aleaciones autofundentes se han depositado recubrimientos cerámicos de Al_2O_3 , ZrO_2 -36 Al_2O_3 % en peso y cermets $Ni - WC$, lo que ha permitido un aumento de la resistencia al choque térmico debido al comportamiento

termoelástico de matriz de níquel y al efecto característico de detención de grieta de los materiales compuestos y a la estructura bimodal de recubrimientos con nanoestructuras [24], de igual forma estas aleaciones se utilizan para recubrir el rolo de una máquina de papel, la aleación más común para esta aplicación es de *NiCrBSi*.

Capítulo 2

DISEÑO METODOLÓGICO

Este capítulo comprende aspectos como: la definición de las variables dependientes e independientes para la obtención de los recubrimientos, el proceso mediante el cual se consiguieron los polvos aglomerados a partir de polvos nanométricos, la metodología desarrollada para la optimización de los parámetros de proyección, la descripción de la cámara de proyección utilizada para la elaboración de los recubrimientos y, por último, el orden seguido para la caracterización del material de aporte y de los recubrimientos.

2.1 DISEÑO EXPERIMENTAL

Para el desarrollo de esta investigación se definen tres variables o factores: el tipo de llama, la distancia de proyección y la clase polvo, cada uno de los cuales tiene tres niveles para un total de 27 combinaciones. Para la llama se utilizaron tres relaciones de gases que permitieron obtener llamas con diferente poder energético, y para la distancia de proyección se eligieron tres distancias de acuerdo con los criterios definidos en la sección 2.3. El efecto de combinar los factores con cada uno de los niveles se determina mediante las variables respuesta, las cuales dependen de la propiedad que se desee determinar, en este caso corresponde a las propiedades térmicas, tribológicas y anticorrosivas de los recubrimientos.

En la Tabla 2.1 se resumen los factores, los niveles y las variables respuesta.

Tabla 2.1: Factores y niveles del diseño experimental.

Factores	Niveles	Variables Respuesta
Llamas	1	Térmicas
	2	Tribológicas
	3	Corrosivas
Distancia	1	Térmicas
	2	Tribológicas
	3	Corrosivas
Polvo	Circona-Alúmina	Térmicas
	8YSZ aglomerada	Tribológicas
	Al_2O_3 aglomerada	Corrosivas

2.2 AGLOMERACIÓN DE PARTÍCULAS NANOMÉTRICAS

En esta investigación se aglomeraron polvos nanométricos de circona y alúmina por separado, utilizando un disco peletizador diseñado y fabricado por el grupo GIMACYR de la Universidad de Antioquia [25], donde las partículas se mueven en un tambor que gira con una velocidad crítica dada por la Ecuación 2.1:

$$V_C = \sqrt{\frac{g \sin \phi}{2\pi^2 D}} \quad (2.1)$$

donde g es la aceleración de la gravedad, ϕ es el ángulo de inclinación del disco con respecto a la vertical y D es el diámetro del disco. La velocidad de giro del disco es de aproximadamente a 110 rpm , para evitar que las partículas aglomeradas se fracturen.

El equipo de aglomeración mostrado en la Figura 2.1, consiste en un motor Siemens (1LA7 080-6YC60) de 0,6 caballos de fuerza sujetado a una estructura de inclinación variable en un rango entre $(15 - 85^\circ)$. Sobre el motor está montado un disco de 30 cm de radio, el cual se mueve de acuerdo con el movimiento rotacional que le transmite el motor, regulado por un variador Siemens Micromaster 420. El tiempo de aglomeración es regulado por un temporizador EBC HQ 76293, con la escala de tiempo en segundos. El flujo del aglomerante es controlado con una bomba peristáltica *Master flex*® L/S

de Cole-Parmer Instrument Company, a través de la cual se proporciona el aglomerante a una velocidad constante (mL/min), durante el tiempo de operación. Para la inyección del aglomerante se utiliza una boquilla que fragmenta el aglomerante en finas gotas, lo que es necesario para obtener pequeños aglomerados. La boquilla de inyección consiste en un dispositivo coaxial en cuyo núcleo es transportado el aglomerante y en la parte externa se alimenta aire comprimido, lo que permite la fragmentación de las gotas de aglomerante a la salida de la boquilla.

La calidad de los aglomerados se mide con respecto a su tamaño y porosidad, lo cual depende de las variables de operación del granulador y de las características de los materiales: polvo y aglomerante. En cuanto a las variables de operación del granulador, están: el patrón de mezclado y los equipos de procesamiento; mientras que las variables de los materiales incluyen parámetros para las partículas como tamaño, coeficiente de fricción y densidad, entre otras; para el aglomerante se tienen la viscosidad, la tensión superficial, y las propiedades de adhesión del aglomerante solidificado. Estas variables definen los parámetros utilizados en el proceso de aglomeración como la velocidad de rotación, velocidad de humectación, flujo del aglomerante y tiempo de aglomeración [25].

Los parámetros utilizados en esta investigación para la aglomeración de los polvos, se basan en los resultados obtenidos previamente por Jhoman Arias en su trabajo de grado “Aglomeración de partículas cerámicas nanométricas mediante peletización en disco para uso en proyección térmica por llama oxiacetilénica” [25], donde aglomeró partículas nanométricas de circonita. En la Tabla 2.2, se resumen los parámetros utilizados para la aglomeración.

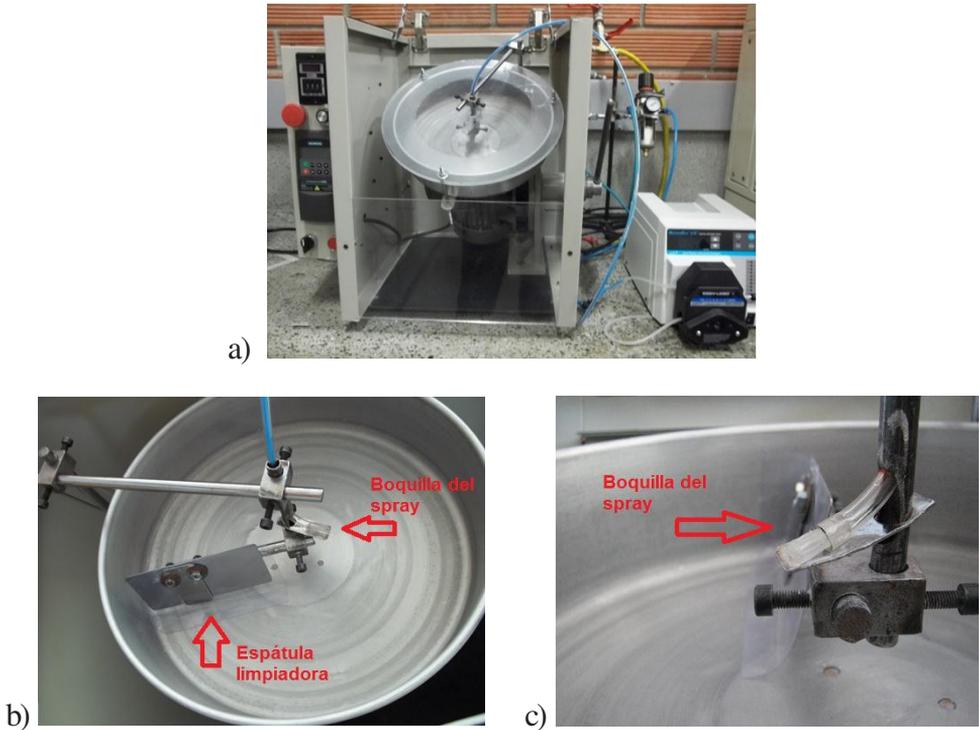


Figura 2.1: a) Equipo aglomerador de disco. b) Brazo que sostiene la espátula limpiadora y la boquilla de inyección del aglomerante sobre el disco. c) Vista lateral de la boquilla de inyección [25].

Tabla 2.2: Parámetros para la aglomeración de partículas nanométricas de circonita y alúmina respectivamente.

Parámetro	8YSZ	Al_2O_3
Flujo del aglomerante mL/min	2	2
Jet de aglomerante (presión)(MPa)	0,05	0,05
Ángulo de inclinación del disco	80°	80°
Velocidad de rotación del disco (rpm)	75,3	75,3
Masa de polvo nanometrico (g)	15	15
Volumen de aglomerante (mL)	3,5	5,5
Tiempo de aglomeración (s)	120	180

Luego del proceso de aglomeración, viene la etapa de secado y clasificación de tamaño. Los aglomerados se llevan a una estufa a una temperatura de 333 K

durante dos horas, con el fin de eliminar el exceso de humedad. A continuación, para determinar la distribución granulométrica, se hace un tamizado utilizando un “rotap” con una serie de tamices ASTM (malla 100, 140, 200, 270, 325, 400, 500 y Bandeja) de marca PINZUAR LTDA, durante 5 minutos, después se incluyen cuerpos molidores consistentes en esferas de alúmina en la malla 100, para romper los aglomerados más grandes, y se tamiza durante 5 minutos, así sucesivamente hasta clasificar todas las partículas según su tamaño.

2.3 OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE PROYECCIÓN

Uno de los principales objetivos de esta investigación es determinar los parámetros de proyección que permitan obtener recubrimientos con buenas propiedades térmicas, tribológicas y anticorrosivas. Para dar cumplimiento a lo propuesto se escogieron los parámetros teniendo en cuenta varios aspectos: 1) los resultados encontrados en la literatura, 2) lo reportado por los proveedores de los polvos; en este punto es importante señalar que los parámetros de proyección que ellos facilitan están definidos para un modelo específico de antorcha, son cualitativos y están en una escala sin unidades, sin embargo son una guía y es necesario revisarlos, 3) los resultados la simulación numérica del proceso, usando un *software* diseñado especialmente para este tipo de aplicaciones, llamado Jets et Poudres, desarrollado por la Universidad de Limoges-Francia, y 4) la experiencia de los expertos que trabajan en esta área, quienes con la información antes mencionada, pueden sugerir cuáles son los parámetros más adecuados. A continuación se presenta un resumen que comprende los resultados encontrados en la literatura en cuanto al tipo de llama y la distancia de proyección.

2.3.1 Llama

Cuando se trabaja con materiales de alto punto de fusión, como la circona y la alúmina, es muy importante tener una atmósfera con la energía suficiente para fundir estos polvos. Como se mencionó en la sección 1.2.1, se pueden obtener diferentes tipos de llamas dependiendo de la relación combustible:oxígeno, estas llamas se conocen como carburante, neutra, oxidante y superoxidante. Se hace referencia a una llama superoxidante cuando hay exceso de oxígeno, como por ejemplo en una relación 1:4, donde por una unidad de acetileno se

tienen 4 de oxígeno. En una llama carburante, la cantidad del combustible (acetileno) es mayor que la del comburente (oxígeno); en una llama neutra, hay cantidad molar igual de combustible y comburente, es la de mayor temperatura, mientras que en las llamas oxidantes y superoxidantes la cantidad de oxígeno es mayor en relación con el combustible, esto hace que su temperatura sea un poco menor; sin embargo, a medida que la llama se hace más oxidante, hasta cierto punto, la longitud de la zona caliente en la llama se hace más larga, y aunque la temperatura de la zona caliente en la llama baje, su poder energético es mayor, ya que la zona caliente ocupa un volumen mayor.

En la literatura se encuentran investigaciones realizadas con proyección térmica por llama donde han utilizado llamas neutras y carburantes con el fin de alcanzar los puntos de fusión de algunos materiales, es el caso de C. Cano et al. [26], quienes hicieron recubrimientos de $CaZrO_3$, por tener un bajo punto de fusión ($2550\text{ }^{\circ}C$) comparado en el punto de fusión de la YSZ. K.A. Habib et al. [27], hicieron recubrimientos de Al_2O_3/TiO_2 , utilizando una llama neutra, y encontraron porosidades de 25 a 50 %, de donde concluyeron que la porosidad disminuye en la medida que aumenta el porcentaje de TiO_2 , gracias a que disminuye el punto de fusión. J. F. Gil et al. [28] evaluaron el efecto de los parámetros de proyección, como la relación del flujo de gases y la dinámica del jet de aire sobre los defectos estructurales (porosidad y rugosidad superficial) de recubrimientos de $Al_2O_3 - 43\%$ en peso de TiO_2 . Encontraron que la más baja porosidad del 8,5 % y la menor rugosidad superficial fueron las que se obtienen utilizando una llama oxidante recubierta por un jet de aire cilíndrico cuya presión fue de 30 *psi*. Un trabajo acerca de la entalpía de las llamas fue expuesto por E. Cadavid, et al. [29], quienes estudiaron el comportamiento físico y la entalpía de la llama oxiacetilénica, para las relaciones de acetileno:oxígeno: (1:1,4), (1:1,7), (1:2,5), (1:3,2) y (1:4), mediante simulaciones realizadas con el *software* Jets et Poudres. Observaron que llama estequiométrica en relación volumétrica acetileno:oxígeno (1:1,7), es la que alcanza la mayor temperatura, sin embargo, las llamas oxidantes correspondientes a las relaciones (1:2,5), (1:3,2) y (1:4), son las que tienen la mayor longitud de la zona más caliente.

2.3.2 Distancia entre la antorcha y el sustrato

La distancia de proyección, medida desde la boquilla de la antorcha hasta la superficie del sustrato, es de mucha importancia en las propiedades de los recubrimientos. De acuerdo con los resultados obtenidos por E. Cadavid et al.

[29], la longitud debe estar entre 7,6 y 8,7 *cm*, dependiendo de qué tan oxidante sea la llama. A estas distancias se puede garantizar que las partículas alcanzan a pasar por toda la parte caliente de la llama y máximo a una distancia de 11 *cm*, con el fin de que las partículas no se enfríen demasiado antes de llegar al sustrato. J. F. Gil et al. [28] utilizaron una distancia de 9 *cm*, C. Cano et al. [26] hicieron recubrimientos a 15 *cm*. K.A. Habib et al. [27] hicieron los recubrimientos de la capa de anclaje a 15 *cm* y los de la capa cerámica a 8, 5 y 10 *cm*. De acuerdo con esto se puede decir que la distancia para proyectar el cerámico debe estar entre 8 y 11 *cm* y para la capa de anclaje a 15 *cm*.

2.3.3 Flujo de los polvos

En la elección del flujo se deben tener en cuenta las propiedades químicas (composición química, distribución elemental, fases y distribución cristalina del polvo para proyectar), propiedades físicas (densidad, punto de fusión, calor latente de fusión), morfología de las partículas (forma esférica, irregular, angular), se prefiere una forma esférica para facilitar la fluidez y distribución del tamaño de las partículas: es recomendable un ancho de distribución estrecho con el fin de mejorar la eficiencia en la proyección.

2.3.4 Velocidad relativa de la antorcha y el sustrato

La velocidad con la cual se mueve la antorcha sobre el sustrato debe ser coordinada con la velocidad de giro del portamuestras, buscando que el recubrimiento se vaya formando uniformemente en cada paso de la antorcha. Esto se obtiene con una relación matemática entre la velocidad angular del portamuestras y la velocidad lineal de la antorcha dada por la Ecuación. 2.2

$$\omega = \frac{2\pi v_L}{d} \quad (2.2)$$

donde, ω corresponde a la velocidad angular del portamuestras, v_L es la velocidad lineal de la antorcha y $d = 2\pi r$, es la longitud de avance de la antorcha y donde r , es el radio del portamuestras, quedando como $\omega = \frac{v_L}{r}$.

2.3.5 Pases de proyección

El espesor del recubrimiento está directamente relacionado con el tamaño del polvo, el flujo del mismo y con el número de pases de la antorcha sobre el sustrato, a mayor número de pases, mayor será el espesor. El espesor común para este tipo de recubrimientos está entre 50 μm a unos pocos *mm* [6].

La formación de una lamelle por el impacto de una partícula fundida se produce en unos pocos microsegundos, sin embargo, la formación del recubrimiento por capas sucesivas formadas por las múltiples pasadas de la antorcha puede ser de unos pocos segundos, minutos u horas, dependiendo entre otras cosas del espesor del recubrimiento que se necesite, el tamaño de la pieza que va a ser cubierta y la velocidad relativa entre la antorcha y el sustrato [30]. La Figura 2.2 muestra los pasos y el tiempo característico para la formación de un recubrimiento.

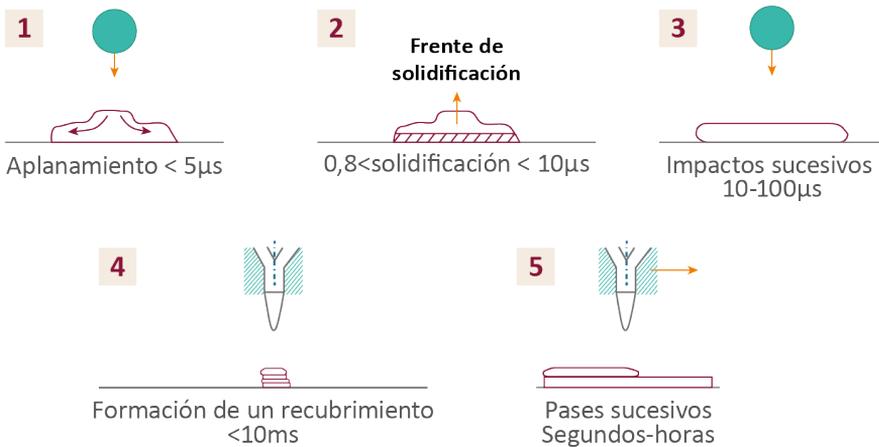
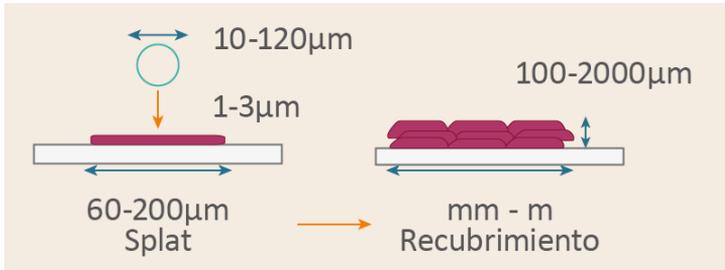


Figura 2.2: Etapas en la formación de un recubrimiento por el impacto sucesivo de partículas en la superficie [31].

Los recubrimientos pueden ser microestructurados (depósitos convencionales) o finamente estructurados (obtenidos de partículas a nanoescala aglomeradas o en suspensión que forman estructuras bimodales). En el caso de recubrimiento convencional, el diámetro de las partículas pulverizadas varía entre 10 y $110\mu m$ y el espesor de las lamelles de $1 - 3\mu m$, dependiendo del grado de difusión (véase la Figura 2.3), el espesor del recubrimiento puede variar de decenas a cientos de micras. Para recubrimientos nanoestructurados obtenidos por proyección de partículas nanométricas aglomeradas de tamaño micrómetro (típicamente entre 20 y $30\mu m$), es posible obtener lamellas de aproximadamente $1\mu m$ de espesor. Para conservar estructuras nanométricas, la partícula debe estar parcialmente fundida. Otros métodos incluyen la proyección de partículas nanométricas en suspensión de partículas muy finas (30 nm a 300 nm), formando laminillas

de espesor entre 20 y 200 nm. La Figura 2.3 muestra la escala del tamaño de las partículas y las lamelles obtenidas.

Recubrimientos micrométricos convencionales



Recubrimientos finamente estructurados

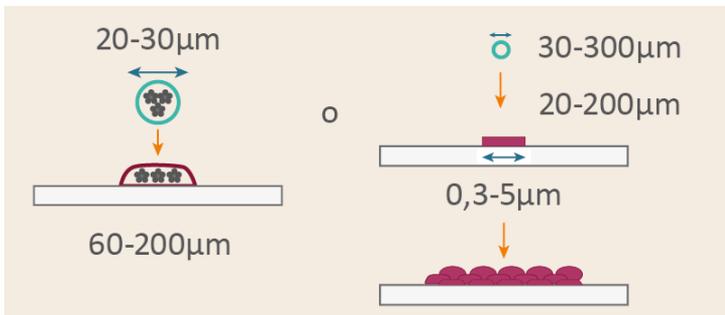


Figura 2.3: Tamaños de las lamellas que constituyen el recubrimiento obtenido a base de proyección de polvos [31].

2.4 SIMULACIÓN NUMÉRICA: INTERACCIÓN DE LA PARTÍCULA CON LA LLAMA

Para el desarrollo de la simulación se utilizó el *software* Jets et Poudres desarrollado por la Universidad de Limoges-Francia [32], el cual permite calcular el tratamiento termocinético de partículas de diversos materiales proyectados mediante una llama de combustión o un jet de plasma, así como la evaluación termodinámica de las llamas o jets de plasma, determinando los puntos más calientes, la entalpía y su velocidad, entre otros factores asociados al proceso. En esta investigación se utiliza el software para determinar la temperatura, el grado de fusión, la distancia recorrida y el numero Sommerfeld

para cada una de las partículas que son sometidas a ciertas condiciones termocinéticas dentro de la llama. A continuación se define el número de K-Sommerfeld.

Número adimensional de Sommerfeld (K)

Es un número que no tiene unidades físicas que lo definan y, por lo tanto es un número puro. Dependiendo de su valor, este número tiene un significado físico que caracteriza determinadas propiedades para algunos sistemas, en este caso caracteriza la mojabilidad de las gotas cuando impactan con un sustrato, lo que permite predecir y evitar fallas adhesivas y cohesivas de los recubrimientos depositados mediante proyección térmica. Este número está dado por la Ecuación 2.3.

$$K = We_e^{\frac{1}{2}} \Re^{\frac{1}{4}} \quad (2.3)$$

$$K = \left(\frac{\rho v d}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\rho \mu^2 d}{\sigma} \right)^{\frac{1}{4}}$$

Donde ρ es la densidad, v la velocidad, d el diámetro, μ la viscosidad y σ la tensión superficial de la gota que impacta contra la superficie. Donde We es el número de Weber y \Re es el número de Reynolds, y representan la relación entre la inercia de la partícula fundida respecto a su tensión superficial, así como la relación entre las fuerzas de inercia de cada gota (partículas fundidas) y las asociadas a su viscosidad, respectivamente [33]. El K-Sommerfeld fue descrito por Kappel y Mundo cuando estudiaban el impacto de gotas de agua y etanol sobre superficies frías, las cuales tenían diámetros entre 60 y 150 μm y en las que se evidenciaron los fenómenos de salpicadura y deposición; se ha utilizado para predecir el comportamiento de una partícula al impactar con una superficie que puede ser el sustrato o una capa de recubrimiento previamente depositada. Kappel y Mundo [34] [35], definieron que por medio de este número (K) es posible predecir la interacción entre la partícula y el sustrato, ya que si el valor de K es menor que 3, la partícula rebotará al impactar contra el sustrato, mientras que si K se encuentra entre 3 y 57,7, la partícula se adhiere al sustrato formando un *splat*, y si el valor de K supera el 57,7, la partícula salpicará al impactar con el sustrato y, por lo tanto, gran parte del material que la conforma no será depositado [34, 35] .

En esta investigación se usó el *software* Jets et Poudres, con el fin de establecer los parámetros en los cuales las partículas se funden y depositan sobre el sustrato, sin que reboten o formen salpicaduras, buscando con ello obtener recubrimientos homogéneos con baja porosidad y con buenas propiedades mecánicas, térmicas y anticorrosivas. Se evaluó el efecto de tres tipos de llama: neutra, oxidante y superoxidante, obtenidas a partir de diferentes relaciones volumétricas acetileno:oxígeno, y el efecto de tres distancias de proyección: 8, 9 y 10 *cm*. Se utilizó un diseño factorial 3³, que corresponde a tres factores y tres niveles, para un total de nueve combinaciones. En la Tabla 2.3 se muestran las diferentes combinaciones. Como variable respuesta se escogieron: el número K-Sommerfeld, la temperatura y el porcentaje de fusión alcanzados por cada partícula. Este diseño se desarrolló para cada uno de los polvos cerámicos.

Tabla 2.3: Diseño de experimentos utilizados para la simulación con el *software* Jets et Poudres.

Factor	Nivel
Neutra	8
	9
	10
Oxidante	8
	9
	10
Súper-Oxidante	8
	9
	10

Fuente: el autor.

Parámetros utilizados en la simulación Temperatura de Fusión

Se utilizaron partículas de 8 μm de diámetro, para los polvos 8YSZ y de 10 μm para las partículas de Al_2O_3 de y circonita-alúmina. Las variables fueron tres tipos de llama, las cuales se obtuvieron a partir de una mezcla de 21,2 *l/min* de acetileno con 39,6; 59,5; 91,2 *l/min* de oxígeno, para obtener llamas neutra, oxidante y superoxidante respectivamente y tres distancias de 8, 9 y 10 *cm*.

Las propiedades físico-químicas y térmicas de los materiales de partida, requeridas para la simulación, fueron obtenidas de bases de datos como

www.netzsch.com/TPoc y de las especificaciones de los proveedores de los polvos. (Ver Tabla 2.4).

Para el caso de los materiales compuestos (circona-alúmina, 8YSZ aglomerada), se utilizó la ley de mezclas para determinar las siguientes propiedades: densidad, conductividad térmica y masa molar del compuesto; incluyó un 10 % adicional en el volumen para los polvos de circona-alúmina, ya que los polvos son porosos; los puntos de fusión y los calores latentes de fusión se probaron para cada material por separado con el fin de alcanzar la temperatura de fusión. Para la alúmina aglomerada, la cual es 99 % pura, se utilizaron las propiedades de la alúmina reportadas por el fabricante. Los datos utilizados aparecen en la Tabla 2.5.

Tabla 2.4: Propiedades físico-químicas y térmicas de los materiales de partida.

Material	Densidad (kg/m^3)	Capacidad Calorífica (J/kgK)	Conductividad térmica (W/mK)	Temperatura de Fusión (K)	Calor latente de fusión (J/kg)	Masa molar (g/mol)
Circona	5700 – 6600	450	1,5 – 3	2953	211000	112,84
Alúmina	3940	770	24 – 39	2323	1431000	101,96
Itria	5010	450	8 – 12	2683	211000	81

Tabla 2.5: Propiedades físico-químicas y térmicas de los materiales utilizados en la simulación.

Parámetro	Circona-Alúmina	8YSZ	Al_2O_3
Capacidad Calorífica (J/kgK)	538	450	770
Densidad (kg/m^3)	4471	5562	3940
Conductividad térmica (W/mK)	10,4	4,8	39
Temperatura de Fusión (K)	2323	2686	2323
Calor latente de fusión (kJ/kg)	1431	2272	2564
Masa molar (g/mol)	103	135	102
Diámetro (μm)	10	8	9
Temperatura inicial (K)	300	300	300

Fuente: el autor.

2.5 TEMPERATURA DE PRECALENTAMIENTO

2.5.1 Temperatura superficial del sustrato

Como es bien sabido, la formación de un recubrimiento depositado mediante proyección térmica ocurre principalmente en dos etapas. En la primera de ellas, las partículas (que deberían llegar en estado líquido y en forma esférica, producto de los esfuerzos cortantes que experimentan durante su paso por las corrientes de gas en las que viajan desde la antorcha hacia el sustrato) impactan con el sustrato y se deforman mediante un flujo lateral que en la mejor de las condiciones debería conferirles la forma de discos con alto factor de empaquetamiento. En la segunda etapa, cada uno de los discos formados se enfría y solidifica completamente [6, 15, 36].

Durante la primera etapa, cada partícula total o parcialmente fundida experimenta un esfuerzo primario o choque térmico al impactar con el sustrato, cuya magnitud (σ_T) es proporcional al módulo de elasticidad de la partícula (E), a su coeficiente de dilatación térmica (α) y al gradiente de temperatura entre la partícula y el sustrato (ΔT). La expresión general para describir el esfuerzo producido por el choque térmico se presenta en la Ecuación 2.4:

$$\sigma_T = E\alpha\Delta T \quad (2.4)$$

Por su parte, en la segunda etapa se produce un esfuerzo secundario o de enfriamiento (σ_e) de las partículas que conforman el recubrimiento, a causa de la diferencia en la deformación ($\Delta\varepsilon$) que se presentan entre el sustrato y la capa, la cual depende del gradiente de los coeficientes de dilatación térmica del sustrato σ_s y del recubrimiento σ_r como se muestra en la Ecuación 2.5:

$$\Delta\varepsilon = \int_{T_2}^{T_1} (\alpha_s(T) - \alpha_r(T)) dT \quad (2.5)$$

Si $\Delta\varepsilon$ es considerable, el sistema conformado por el sustrato y el recubrimiento tiende a flectarse con un radio de curvatura (κ) proporcional al esfuerzo producido a causa de la diferencia de las dilataciones, tal y como se presenta en la siguiente expresión, conocida como la ecuación de Stoney modificada. (Ecuación 2.6) [36, 37].

$$\sigma = \frac{Ed_s^3}{6(1-\nu)Rd_r^2\left(1 + \frac{d_s}{d_r}\right)} \quad (2.6)$$

Siendo E el módulo de elasticidad del sustrato, d_s y d_r el espesor del sustrato y del recubrimiento respectivamente, R el radio de curvatura del sustrato ($R = 1/\kappa$) y ν el coeficiente de Poisson del sustrato.

De acuerdo con lo anterior, la adherencia del recubrimiento es el resultado de la interacción de las fuerzas de unión (bien sea por anclaje mecánico entre las asperezas de la superficie del sustrato y las partículas depositadas o por las microaleaciones producidas al depositar aleaciones autofundentes), con los esfuerzos térmicos producidos durante la formación de la capa y, por lo tanto, se requiere de una preparación superficial y de un precalentamiento del sustrato para evitar el desprendimiento del recubrimiento depositado [37–40].

Con fin de determinar el efecto de la temperatura de precalentamiento del sustrato, para cada ensayo se varió el número de pases y la velocidad relativa entre la antorcha y la superficie de las muestras de acero al carbono, manteniendo constante la llama oxidante y la distancia de proyección. La llama utilizada para tal fin fue obtenida a partir de una mezcla de 21,8 l/min de acetileno con 59,5 l/min de oxígeno y la distancia de proyección fue 15 cm , mientras que la velocidad relativa entre la antorcha y el sustrato fue aumentada entre los diferentes ensayos desde 0,63 hasta 0,77 cm/s . La velocidad de rotación del portamuestras fue de 116 rpm . Por su parte, el flujo de polvo proyectado se mantuvo constante en 48 g/min y fue alimentado utilizando una corriente de nitrógeno de 17 l/min . En la Tabla 2.6 se encuentran los parámetros utilizados para evaluar la influencia de la rugosidad y de la temperatura de precalentamiento del sustrato en la adhesión de la capa de anclaje.

Tabla 2.6: Parámetros utilizados para determinar experimentalmente, la temperatura crítica y la rugosidad de sustratos de acero AISI 1020, cuando se deposita sobre él, una aleación base *Ni*.

Ensayo	Rugosidad media Ra[μm]	Vprecal [cm/s]	Vproy [cm/s]	Pases de Pre-calentamiento
1	0,027 \pm 0,012	0	0,72	0
2	0,079 \pm 0,077	0	0,72	0
3		0,72	0,72	1
4		0,72	0,72	2
5		0,72	0,72	3
6		0,72	0,59	4
7		0,67	0,67	3
8		0,63	0,72	3
9	4,9 \pm 0,77	0,74	0,72	5

Fuente: el autor.

En la tabla anterior, Vprecal y Vproy corresponden a la velocidad lineal de la antorcha durante el precalentamiento del sustrato y la proyección de las partículas respectivamente.

2.5.2 Temperaturas de precalentamiento de la aleación a base de níquel

Con el fin de minimizar los esfuerzos residuales producidos por: el choque térmico y por la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre la capa de anclaje y la capa cerámica, se hace un calentamiento al recubrimiento previamente depositado. Para determinar la temperatura de precalentamiento se diseñó, un ensayo consistente en calentar el sistema sustrato-capa de anclaje con la llama de la antorcha, variando: el tipo de llama, la distancia de proyección y el número de pases de la antorcha sobre el sistema. Las llamas utilizadas para tal fin fueron obtenidas a partir de una mezcla de 21,2 l_{min} de acetileno con 39,6, 59,5, 91,2 l_{min} de oxígeno, para obtener llamas neutra, oxidante y superoxidante respectivamente, las distancias fueron de 8, 9 y 10 *cm*, por último el número de pases fue de 1, 2 y 3 para cada ensayo. La velocidad de rotación del portamuestras se mantuvo constante en 116 *rpm*, al igual que la velocidad lineal de la antorcha en 0,59 cm/s . En la Tabla 2.7 se resumen los

parámetros utilizados para evaluar la temperatura de precalentamiento en cada paso de la antorcha.

Tabla 2.7: Combinaciones de cada tipo de llama con cada distancia de proyección.

Llamas	1 : 1,8									1 : 2,8									1 : 4,3											
Distancia de proyección (cm)	8			9			10			8			9			10			8			9			10					
Número de pases	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3

Fuente: el autor.

2.6 CÁMARA DE PROYECCIÓN

Los recubrimientos fueron depositados utilizando una antorcha Eutectic Castolin-Terodyn 2000, modificada con un distribuidor de polvos que permite controlar el flujo deseado, cuenta con flujómetros de oxígeno y acetileno para garantizar la relación de los mismos en la formación de la llama, y con un pirómetro infrarrojo RAYTEK que permite medir la temperatura de la superficie de las muestras antes de proyectar el recubrimiento, así como de sistemas electromecánicos que controlan la velocidad de la antorcha y del portamuestras. (Ver Figura 2.4).

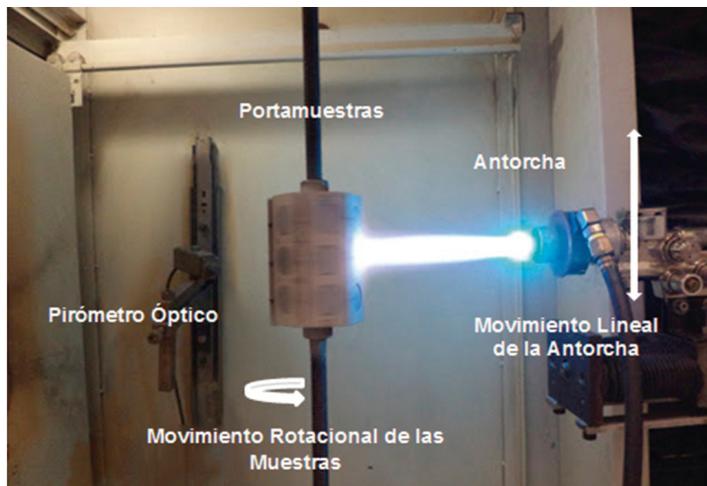


Figura 2.4: Cámara de proyección térmica ARESTE I, desarrollada por el Grupo GIPIMME de la Universidad de Antioquia (Colombia). Fuente: el Autor.

2.7 CARACTERIZACIÓN

La descripción de la caracterización se desarrolla de acuerdo con el orden mostrado en la Figura 2.5. Inicia con la definición de los materiales utilizados en la investigación y luego se muestran los principios y la metodología seguida en cada una de las pruebas.

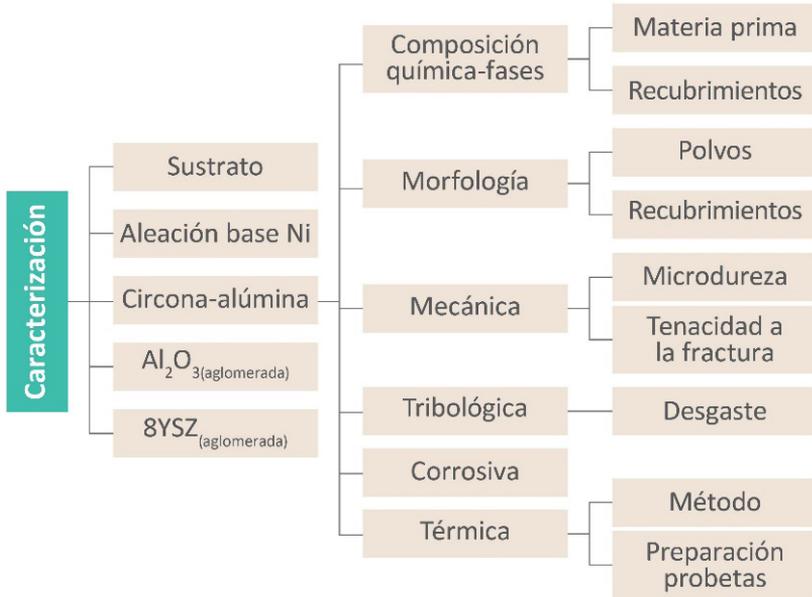


Figura 2.5: Métodos de caracterización utilizados para el material de aporte y los recubrimientos obtenidos. Fuente: el autor.

A continuación se describen los materiales utilizados como sustrato y material de aporte para la elaboración de los recubrimientos:

2.7.1 Sustrato

Como sustratos se emplearon discos de acero al carbono AISI SAE 1020, de 25 mm de diámetro y 10 mm de espesor, la preparación superficial se hizo con chorro abrasivo con partículas de corindón (malla10-20) a una distancia de 15 cm y un ángulo de 80°, según norma ASTM D7055-09, seguida de una limpieza en un baño ultrasónico con alcohol para eliminar impurezas; la rugosidad media *Ra* fue medida utilizando un rugosímetro Mitutoyo SJ 201.

2.7.2 Polvos utilizados como material de aporte

2.7.2.1 Aleación base Ni

Para la elaboración de la capa de anclaje se utilizó un polvo de referencia comercial CPM 1205TM de la casa comercial Eutectic-Castolin, la cual es una aleación base Ni, se eligió por sus propiedades autofundentes y por servir de anclaje entre el sustrato y el cerámico. En esta investigación se nombra como “aleación base Ni”.

2.7.2.2 Circona-alúmina

Para la elaboración de la capa cerámica se utilizó un polvo comercial de referencia MetaCeram 25088TM de la casa comercial Eutectic-Castolin, el cual es una mezcla de circonita y alúmina ($ZrO_2 - 36\%$ en peso de Al_2O_3), en una relación cercana a la temperatura eutéctica, lo que facilita su fundición dentro de la llama. Además, esta composición permite aprovechar las buenas propiedades térmicas de la circonita y tribológicas de la alúmina. En esta investigación nos referimos a él como el polvo de “circona-alúmina”.

2.7.2.3 Polvos nanométricos

Para la elaboración de los aglomerados se utilizaron polvos nanométricos fabricados por la casa comercial US Research Nanomaterials, Inc. (Houston, Texas) [41, 42]. Estos polvos fueron aglomerados con el fin de facilitar su fluidez en los conductos de la antorcha, y poder ser utilizados como materia prima en la elaboración de recubrimientos por llama (FS), este proceso se describe en la sección 2.2. La caracterización química y la morfología de estos polvos se basa en lo reportado en la literatura por otros investigadores y en la información del fabricante. A continuación se describen algunas de sus propiedades.

Polvo circonita nanométrica

Los polvos de circonita nanométrica utilizados se designan como 8YSZ, lo que significa que es circonita estabilizada con 8 mol de itria. En lo sucesivo se llamará como “8YSZ”. La composición química encontrada en la literatura se describe en la Tabla 2.8, en la parte a) lo reportado por el fabricante, y en la parte b) lo obtenido por fluorescencia de rayos X (FRX), reportado por A. González [10]. Se puede concluir que los polvos están compuestos principalmente por circonita, itria y hafnio. En cuanto el tamaño de las partículas, el fabricante reporta, un valor promedio de 40 nm, sin embargo A. González,

utilizó difracción láser para determinar su tamaño y encontró que las partículas están en un rango de, $d_{10} = 520$; $d_{50} = 700$; $d_{90} = 940 \text{ nm}$. Los resultados difieren, lo que es posible ya que las partículas se unen por atracción electrostática formando partículas de mayor tamaño.

En la Figura 2.6 se muestra la morfología, la parte a) corresponde a lo suministrado por el fabricante, y la parte b) corresponde a una imagen de microscopía electrónica de emisión de campo (conocida en inglés como FE-SEM: Field Emission Scanning Electron Microscopy), reportada por A. González. Se observa que tienen una forma casi esférica, y se unen formando cúmulos debido a su gran superficie efectiva de contacto, lo que ocasiona que se carguen electrostáticamente, dificultando a su vez la fluidez.

Tabla 2.8: Composición química de la circona nanométrica 8YSZ.

a)

$ZrO_2(HfO_2) + Y_2O_3$	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	SiO_2	TiO_2
>9 9,9%	<0 ,05%	<0 ,01%	<0 ,02%	<0 ,01%	<0 ,01%

b)

8YSZ nanométrica				
Compuesto	ZrO_2	Y_2O_3	HfO_2	Otros
Porcentaje en peso %	85,68	12,69	1,34	0,29

Fuente: a) [41] y b) [10].

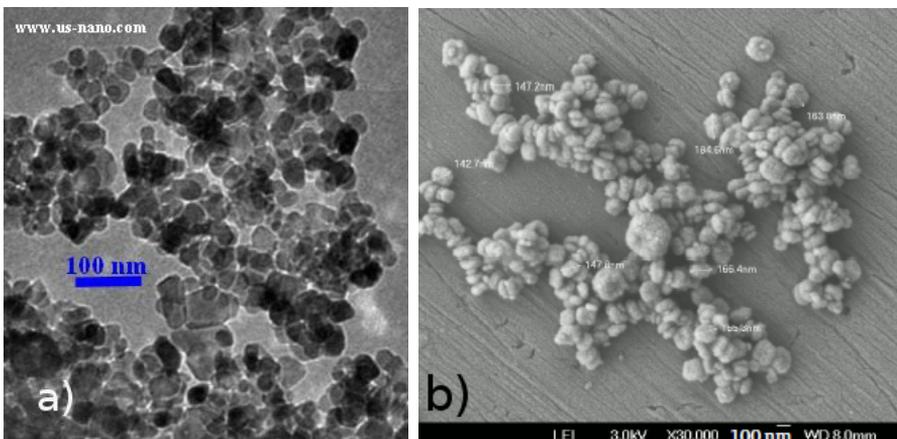


Figura 2.6: Polvos nanometricos de 8YSZ. a) Morfología del polvo nanométrico de 8YSZ, según el proveedor [41] b) Morfología del polvo nanométrico de 8YSZ por FE- MEB [10].

Polvo de alúmina nanométrica

Se usaron polvos nanométricos Al_2O_3 , para aglomerarlos y formar partículas micrométricas, con el fin de elaborar recubrimientos con ellos por *spray* térmico. En lo sucesivo se nombra como " Al_2O_3 ". La composición química de los polvos informada por el fabricante se encuentra en la parte a) de la Tabla 2.9, por su parte A. González reporta la composición química obtenida por FRX, parte b) de la misma tabla, de donde se deduce que el polvo está compuesto principalmente por alúmina con alto grado de pureza.

En cuanto al tamaño de las partículas, el fabricante comunica un valor promedio de 80 nm, mientras que A. González, usando imágenes obtenidas por MEB, encuentra que el tamaño está en un rango de entre 50 nm y 400 nm, se puede decir que el resultado está de acuerdo con lo informado por el fabricante.

La morfología del polvo de alúmina (Al_2O_3) se muestran en la Figura 2.7, donde a) corresponde a la imagen suministrada por el fabricante y b) a la obtenido por A. González, mediante FE-MEB. Se puede ver que el polvo está ligeramente aglomerado y por lo tanto presenta formas irregulares, lo que dificulta medir su tamaño promedio, por esta razón el rango medido para el tamaño es amplio.

Tabla 2.9: Composición química de la alúmina nanométrica Al_2O_3 [42].

	Al_2O_3	Ca	V	Cl	Na	Mn	Co
a)	$\geq 99\%$	$\leq 20ppm$	$\leq 5ppm$	$\leq 280ppm$	$\leq 30ppm$	$\leq 5ppm$	$\leq 5ppm$

	Compuesto	Porcentaje en peso %
b)	Al_2O_3	99,05
	TiO_2	0,33
	Otros	0,62

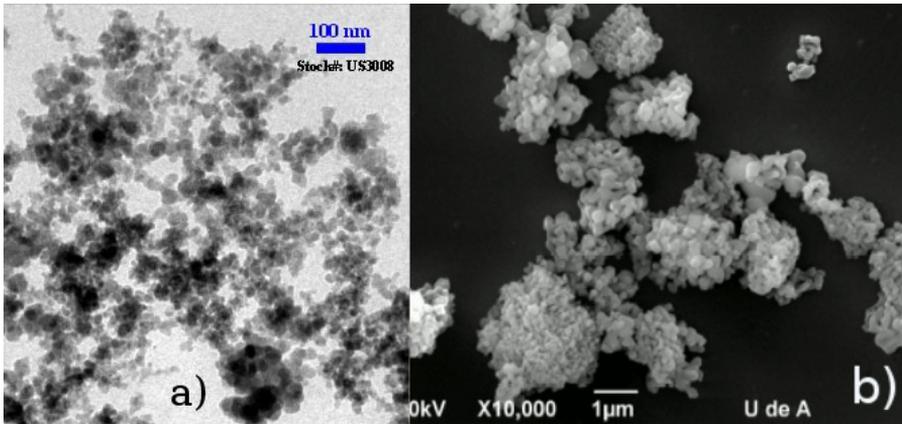


Figura 2.7: Polvos nanometricos de Al_2O_3 . a) Morfología del polvo nanométrico según el proveedor [42]. b) Morfología del polvo nanométrico de Al_2O_3 por FE- MEB [10].

2.8 COMPOSICIÓN QUÍMICA Y MICROESTRUCTURAL

La composición química de los sustratos fue determinada usando un difractómetro de chispa de marca Magellan Q8. Mientras que los polvos fueron analizados por fluorescencia de rayos X (FRX). La identificación de las fases presentes en los polvos de partida y en los recubrimientos se hizo por difracción de rayos X (DRX). Los difractogramas fueron tomados con un equipo tipo D5000 TM SIEMENS, provisto de un tubo de rayos X con un anticátodo de cobre, con un voltaje de aceleración de 40 kV y una corriente de 30 mA y tomados a ángulo 2θ entre 20 y 80°. La cuantificación de las fases se efectuó por el método Rietveld utilizando el *software* X'pert HighScore Plus, que compara las líneas de los patrones de difracción de rayos X con los patrones de los estándares utilizados.

2.9 MORFOLOGÍA

La morfología de los polvos y de los recubrimientos fue analizada a partir de imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido MEB, para lo cual se utilizó un equipo JEOL JSM-6490LV.

El tamaño de partícula de los polvos: aleación base Ni, Al_2O_3 (aglomerado) y 8YSZ(aglomerado) fue determinada por análisis de microfotografías con el

software de uso libre Image J. El tamaño de las partículas de circonita-alúmina se determinó por dispersión láser, mediante un equipo Master Size 2000E.

La porosidad de los recubrimientos fue establecida a partir de análisis de imágenes de microscopía óptica (MO). Las probetas se prepararon según la norma ASTM E 1920-03. Se montaron en resina polimérica de baja contracción, se dejaron un tiempo de 48 h y luego se cortaron con un disco diamantado a alta velocidad, de tal forma que quedara expuesta la sección transversal del recubrimiento. Después del corte, se realizó un desbaste con papel lija de SiC de diferentes granos con una secuencia de P1000, P1200, P1500, P2000 y P2500. Por último, se realizó un pulido con pasta de diamante de 1 μm y dispersante. La velocidad de rotación en la máquina de pulido estuvo entre 200 – 300 rpm, acorde a lo estipulado en la norma ASTM E1920-03, con el fin de evitar el desprendimiento de material del recubrimiento, lo que podría afectar las medidas. Seguidamente se tomaron al menos 30 imágenes de microscopía óptica a cada recubrimiento según lo especificado en la norma propia para este tipo de recubrimientos ASTM 2109.

A continuación se describe el procedimiento seguido para la obtención de la porosidad haciendo uso del *software* libre “image J”.

1. De la imagen por analizar se selecciona una región teniendo en cuenta no incluir otros recubrimientos, parte del sustrato o leyendas, tal como aparece en la Figura 2.8 , parte b).
2. Con la herramienta Threshhold, la cual distribuye la imagen por tono, saturación y brillo, se dibuja un mapa donde la porosidad aparece de color oscuro o rojo en este caso. Con la ayuda de la barra de frecuencias se puede graduar de tal manera que queden pintadas todas las zonas de poros con el color rojo y las zonas sólidas de color claro. En este punto es muy importante la experticia de quien lo hace y el conocimiento del recubrimiento que se está analizando. Las zonas rojas corresponden a los poros o arranques y las zonas claras son el resto del recubrimiento. En la barra de frecuencias aparece un número que marca la diferencia entre las zonas claras y oscuras, este número es por lo general 140, para el tipo de recubrimientos analizados en esta investigación. En la Figura 2.8, parte c), se aprecia que toda la parte roja corresponde a poros o arranques producidos durante el corte o el pulido.

3. Con una herramienta de selección libre se quitan las zonas que no sirven para el cálculo de la porosidad, ya que corresponden a arranques producidos en el corte o pulido, como se ilustra en la Figura 2.8, parte d), al final estas zonas no cuentan en el cálculo de la porosidad.

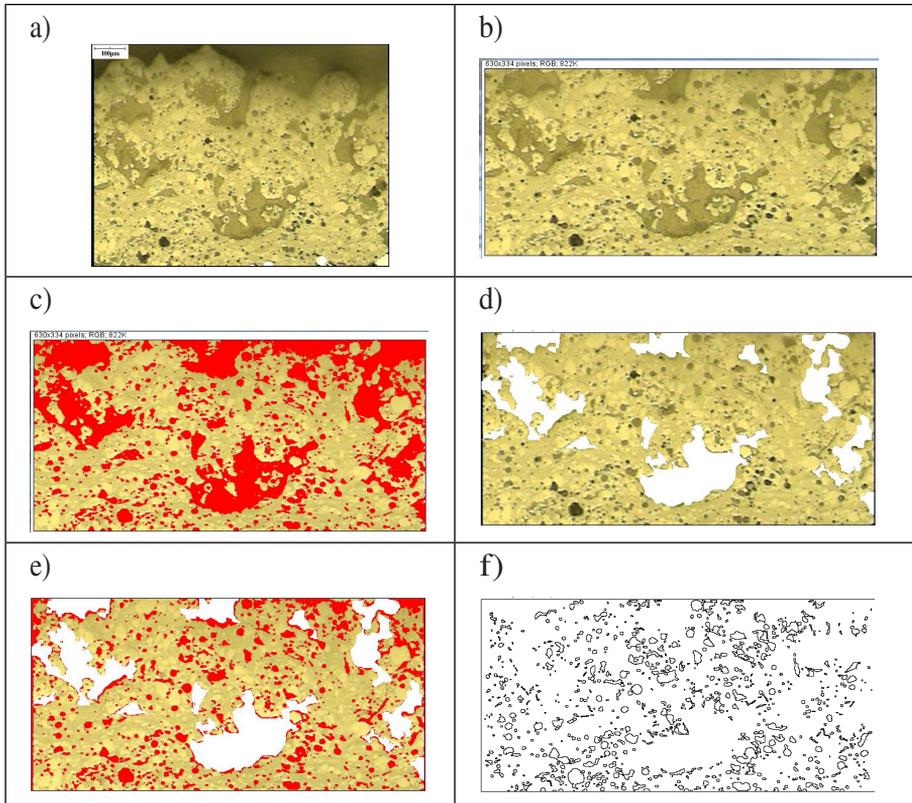


Figura 2.8: Imágenes utilizadas para el cálculo de la porosidad, utilizando el *software* Image J. Fuente: el autor.

4. Luego se hace uso de la herramienta “Análisis” y “Análisis de partículas”. Esta herramienta permite seleccionar el tamaño promedio de la porosidad que se va a contabilizar, para este caso el valor fue de 2. En esta misma opción se puede seleccionar qué tan circulares son los poros que se desean analizar, la opción escogida para este trabajo fue entre 0,2 y 0,3, ya que estos valores permiten contabilizar poros circulares, ovalados y los que se aproximen a alguna de estas formas.
5. Por último se muestran los contornos externos de los poros. En la Figura 2.8, parte f), se observa que el *software* no contabiliza las zonas que se

quitaron en el paso 3, así como tampoco las zonas rojas que no tienen cierto grado de circularidad. Luego de aceptar los parámetros aparece un listado con cada uno de los diámetros de los poros y el área promedio del tamaño de los poros.

Este procedimiento se realizó con cada una de las 30 imágenes por cada recubrimiento, con el fin de tener un valor de porosidad confiable.

2.10 MECÁNICA

2.10.1 Microdureza

La microdureza y la tenacidad a la fractura son propiedades que determinan la resistencia al desgaste, mientras que el módulo elástico (módulo de Young) permite calcular la deformación elástica resultante de la aplicación de un esfuerzo determinado y, por lo tanto, permite entender y calcular la resistencia a la propagación de grietas, la tenacidad a la fractura del material [43].

La microdureza de los recubrimientos cerámicos elaborados por proyección térmica es medida utilizando un indentador piramidal de base cuadrada diamantada, denominado indentador Vickers, cuya geometría es presentada en la Figura 2.9.

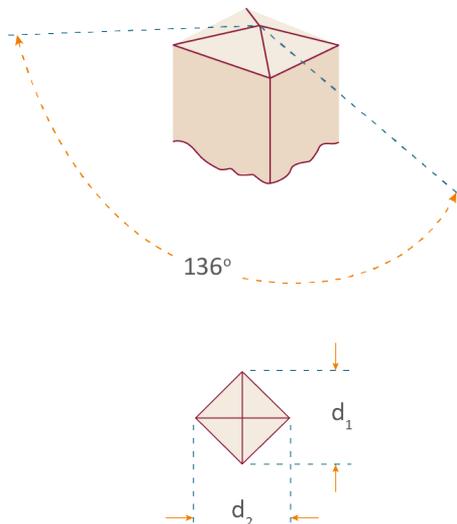


Figura 2.9: Indentador Vickers. Norma ASTM C1327 – 15.

El valor de la microdureza es proporcional a la relación entre la carga aplicada (P) y el área de la huella producida en la muestra y puede ser calculada mediante la Ecuación 2.7.

$$H = \alpha \frac{P}{A_R} \quad (2.7)$$

H es la dureza, α es una constante que depende de la geometría del indentador, P es la carga aplicada y A_R es el área residual de la huella obtenida.

Para el caso de las indentaciones Vickers, la microdureza puede ser calculada utilizando la Ecuación 2.8.

$$HV = 0,0018544 \frac{P}{d^2} \quad (2.8)$$

P es la carga en N y d es la diagonal de la huella producida por la indentación en mm .

2.10.2 Módulo de elasticidad de materiales cerámicos

Una forma de medir el módulo de elasticidad es utilizando la huella residual producida por un indentador Knoop. En este método se aprovecha la recuperación elástica que se produce preferentemente en una de las diagonales de la huella dejada por el indentador en el material.

El indentador Knoop tiene forma romboédrica diamantada, su diagonal más larga es siete veces mayor que la diagonal corta, de tal forma que la recuperación elástica de la diagonal mayor es mínima con respecto a la de la diagonal menor. (Ver Figura 2.10).

El módulo de elasticidad puede ser determinado mediante la Ecuación 2.9.

$$E = -\alpha \frac{HK}{\frac{b'}{a'} - \frac{b}{a}} \quad (2.9)$$

α es una constante (0, 45), HK es la dureza Knoop en Pa , a' y b' son las longitudes de la diagonal mayor y menor de la huella producida por la indentación y $a/b = 7, 11$.

La dureza Knoop en GPa se determina mediante la Ecuación 2.10.

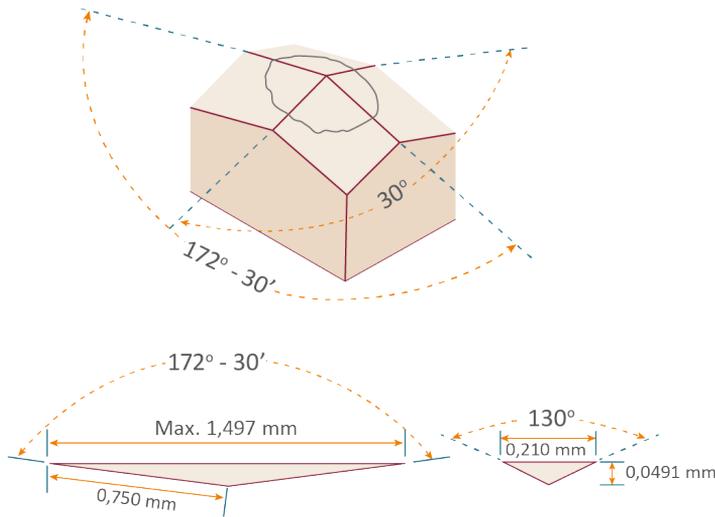


Figura 2.10: Características físicas del indentador y de la huella Knoop. Norma ASTM C1326-03.

$$HK = 0,014229 \frac{P}{d^2} \quad (2.10)$$

donde P es la carga en N y d el promedio de las diagonales de la indentación en mm .

2.10.3 Tenacidad a la fractura

La tenacidad a la fractura define la resistencia de un material a la propagación de grietas. Esta resistencia es una propiedad específica del material y es proporcional a la energía crítica por unidad de área necesaria para propagar una grieta.

La microindentación Vickers es un método fácil, apropiado y útil para la medición de la tenacidad a la fractura de materiales frágiles como los cerámicos. Las indentaciones realizadas a cargas superiores a los valores críticos tienden a desarrollar grietas radiales (particularmente en materiales frágiles) durante el ciclo de descarga de la indentación, debido principalmente a los esfuerzos residuales de tensión. La longitud de las grietas radiales mostradas en la Figura 2.11 y que resultan inconvenientes para la medida de la dureza, han sido utilizadas para desarrollar ecuaciones semiempíricas

para determinar la tenacidad a la fractura del material, las cuales pueden tener hasta un 75 % de confiabilidad.

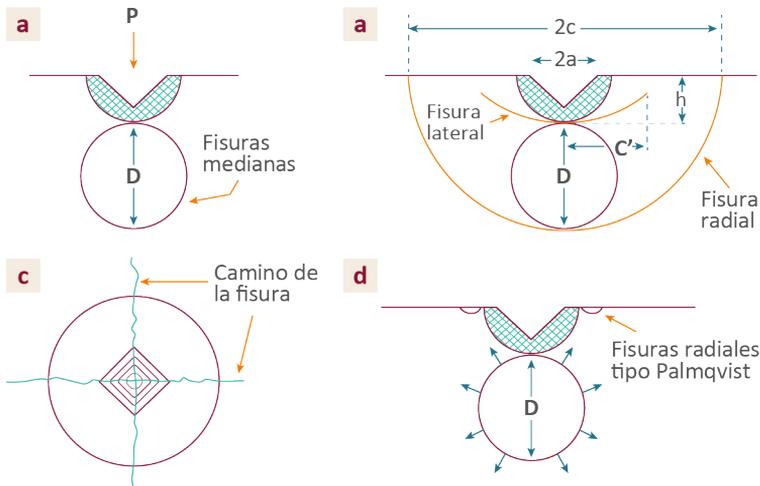


Figura 2.11: Esquema de la nucleación y propagación de grietas producidas por indentación. Norma ASTM C1327-08.

$$K_{IC} = 0,016 \left(\frac{E}{HV} \right)^{0,5} \frac{P}{C^{\frac{3}{2}}} \quad (2.11)$$

E dado en GPa ; HV en GPa ; P en kgf y C en mm ; así se obtiene KIC en $MPa\sqrt{m}$ y C corresponde a la longitud de la grieta medida desde el centro, como lo muestra la Figura 2.11.

De acuerdo con lo anterior, la dureza y la tenacidad a la fractura se calcularon a partir de las huellas residuales obtenidas por microindentación Vickers, bajo la norma ASTM C1327-08, mientras que el módulo de elasticidad se calculó a partir de la huella residual obtenida con un microindentador Knoop, bajo la norma ASTM C1326-03.

Los ensayos por microindentación se hicieron con el microindentador Shimadzu G20 series. Con el fin de determinar la dureza Vickers (HV) de cada uno de los recubrimientos, se encontró la carga crítica a la cual no hay una sobreestimación ni subestimación de la dureza respectivamente. Para ello se varió la carga entre 50 y 200 g con al menos 20 medidas para cada una, en cada recubrimiento. Finalmente, la dureza se midió con la carga crítica

realizando 20 indentaciones, cada una durante 15 s, y separadas la una de la otra al menos 40 μm para evitar la influencia de las indentaciones vecinas. Se seleccionaron 10 huellas aceptables de las 20 realizadas y con las que se determinó la dureza.

Para hallar la dureza Knoop (HK), la cual es necesaria para calcular el módulo de elasticidad (E) y este a su vez para determinar la tenacidad a la fractura (KIC), se utilizó un indentador Knoop. Para el ensayo se hicieron 20 indentaciones Knoop por cada muestra a una carga de 500 g para los recubrimientos de circonita-alúmina, de 130 g para los recubrimientos Al_2O_3 Aglomerada y de 60 g para el recubrimiento 8YSZ Aglomerado. La carga se aplicó durante 15 s y las huellas fueron distribuidas en toda la muestra a una distancia de aproximadamente 150 μm una de la otra, para evitar la influencia de las indentaciones vecinas. Se seleccionaron 10 huellas aceptables de las 20 realizadas.

Los datos del módulo de elasticidad, dureza y tenacidad a la fractura hallados por indentación, fueron analizados mediante la distribución estadística Weibull. Esta distribución es un indicador de la variabilidad de la resistencia de los materiales, debido a una distribución de tamaños de las imperfecciones y cuanto mayor es su valor, menor es la variabilidad de la propiedad medida.

2.11 PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS

Las características tribológicas entre dos cuerpos sólidos en contacto y movimiento relativo se determinan principalmente por la fricción y el desgaste producidos bajo ciertas condiciones de lubricación. En esta investigación se trata el desgaste por contacto deslizante entre dos superficies. Ni la fricción ni el desgaste son propiedades del material, sino una respuesta integral del sistema tribológico.

Las deformaciones pueden ser puramente elásticas o también pueden ser plásticas. En consecuencia, los cambios permanentes pueden ocurrir en escalas macroscópicas y microscópicas en la superficie de los cuerpos en contacto. Hay solo una fracción de la superficie total en contacto entre sí, como se muestra en la Figura 2.12, los puntos de contacto reales son las superficies rugosas en que se transmite la carga y, por lo tanto, el comportamiento mecánico del par tribológico depende de la tensión y la deformación producida en estas asperezas.

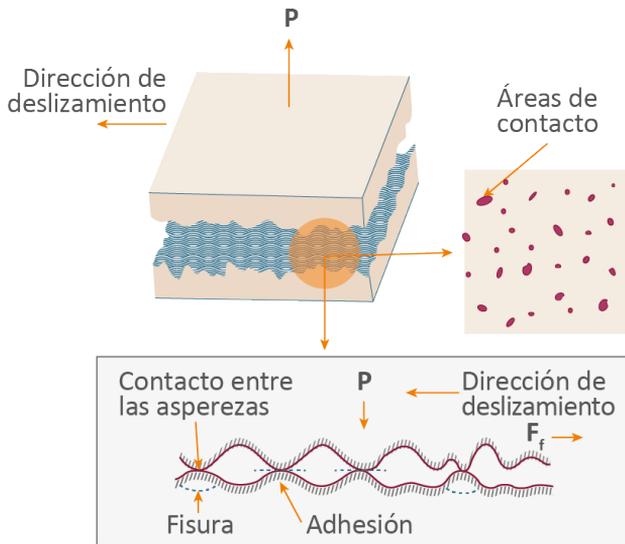


Figura 2.12: Los parámetros relacionados con el desgaste abrasivo por deslizamiento, P es la carga normal aplicada y F_f la fuerza de fricción [7].

El comportamiento frente al desgaste se evaluó en la parte superficial del recubrimiento, para lo que se utilizó un tribómetro en la configuración bola-disco de marca MicroTest Figura 2.13. Se usó una esfera de alúmina pulida de 6 mm de diámetro y como disco las muestras recubiertas de 2,56 cm de diámetro y 1 cm de espesor, las cuales fueron pulidas con papel abrasivo de SiC hasta obtener una rugosidad promedio (R_a) de 11, $12 \pm 0,24 \mu m$. Luego se sometieron a las pruebas de desgaste manteniendo constante los siguientes parámetros: velocidad de disco a 95,5 rpm, durante 20000 ciclos, con una carga de 5 N y una velocidad de deslizamiento de 0,1 m/s, el diámetro de la pista fue de 10 mm para un perímetro recorrido de 1256,6 m en 3,5 h. La tasa de desgaste ($T.D$) se calculó usando la Ecuación 2.12, según lo reportado por [7, 10].

$$TD = \frac{\text{Volumen de desgaste}}{\text{carga} \times \text{distancia recorrida}} = \frac{2\pi r A_d}{P 2\pi r N_c} = \frac{A_d}{P N_c} \quad (2.12)$$

Donde A_d es el área del perfil de la huella en [μm^2], P es la carga normal aplicada [N] y N_c el número de ciclos. El A_d fue determinado a partir de 10 medidas en la huella de desgaste, para lo cual se utilizó un microscopio confocal de marca Leica.

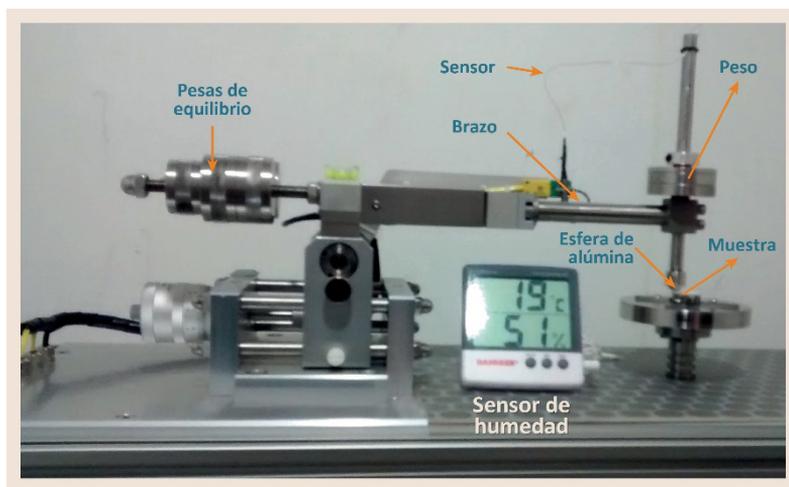


Figura 2.13: Tribómetro en la configuración bola-disco utilizado para los ensayos de desgaste. Fuente: el autor.

2.12 PROPIEDADES CORROSIVAS

La resistencia a la corrosión fue evaluada por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), usando un potenciostato galvanostato marca Gamry. Los experimentos de polarización fueron elaborados usando una celda electroquímica con tres electrodos. El acero fue utilizado como electrodo de trabajo, un alambre de platino como contraelectrodo y uno de cloruro de plata como electrodo de referencia. Como electrolito se utilizó una solución al 0,012 % de ácido acético con un pH de 5,5. Las pruebas de impedancia electroquímica (EIS) fueron realizadas a una frecuencia $10^5 - 10^{-1} Hz$, con un potencial de amplitud $V_{rms} = 5 mV$, en un potencial de circuito abierto.

2.13 PROPIEDADES TÉRMICAS

Se utilizó la técnica conocida como “flash method” para la determinación de las propiedades térmicas de los recubrimientos obtenidos tanto a partir de polvos micrométricos como de polvos nanométricos aglomerados.

Las probetas consistieron en recubrimientos de dos capas: la primera de anclaje (aleación base *Ni*) y la segunda o superior de cerámica, sin sustrato.

Con el fin de obtener los recubrimientos sin sustrato, se utilizaron sustratos de electroporcelana, ya que los recubrimientos al enfriarse se despegan del sustrato a causa de las tensiones residuales. El tamaño inicial de las probetas fue de 127 *mm* de diámetro, las cuales fueron cortadas al tamaño requerido por el equipo utilizando chorro de agua a alta presión con abrasivo. Esta técnica es conveniente por la precisión y porque la muestra no se calienta y por lo tanto no hay transformaciones de fase.

Luego se lleva a secado en una estufa a 100 °C para eliminar el exceso de humedad. Las probetas son recubiertas con una capa de grafito (Sprayon W204) por ambas caras, con el fin de garantizar que la radiación sea absorbida por la muestra, después se pinta con pintura de plata la cara por la que van a estar en contacto los pines de los sensores de temperatura, y por último, antes de realizar la prueba, se mide el espesor de cada probeta.

Las pruebas se realizaron con un equipo DXF200 (Flash Diffusivity System), el cual está provisto de un horno “Furnace Type Select Cyro 3000”, una lámpara de xenón, bajo la norma ASTM E 1461-1; a cuatro temperaturas diferentes (323, 373, 423 y 473 *K*). El gas de trabajo fue nitrógeno a 10 *psi*, la rampa de calentamiento es a razón de 5 °C/*min*, para cada dato se realizó un total de tres mediciones.

Capítulo 3

RESULTADOS

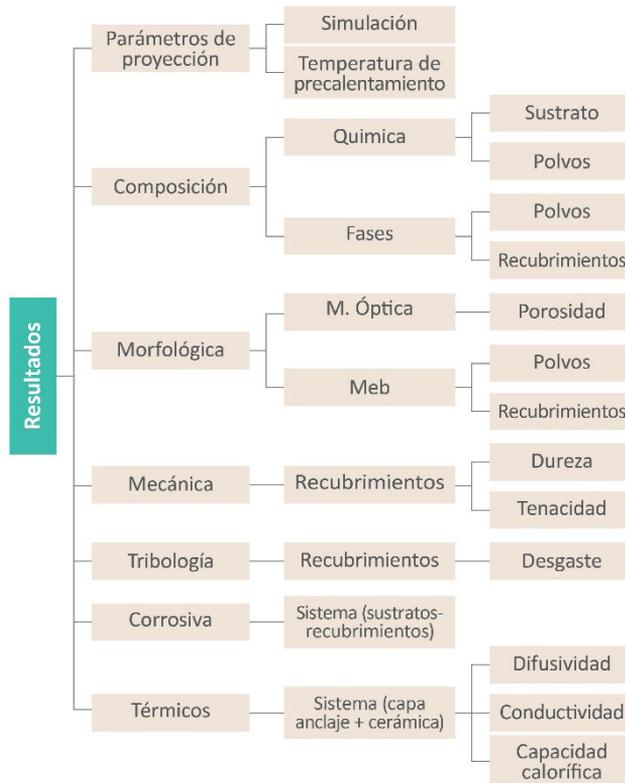


Figura 3.1: Esquema para la presentación de resultados. Fuente: el autor.

Los resultados y sus análisis se dividen en tres partes. De acuerdo con la Figura 3.1, la primera incluye la caracterización del material de aporte; la segunda, los resultados de la optimización de los parámetros de proyección; y la tercera, la caracterización de los recubrimientos.

3.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA

3.1.1 Sustrato

La composición química del acero AISI SAE 1020, se encuentra resumida en la Tabla 3.1, de donde se deduce que es un acero de bajo carbono según la norma ASTM A 29/A 29M – 03.

Tabla 3.1: Composición química del acero AISI 1020.

Elemento	<i>Al</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>Ca</i>	<i>Co</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>
Valor%	0,0101	0,00202	0,187	0,00073	0,0118	0,0652	0,00981
Elemento	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Mo</i>	<i>N</i>	<i>Nb</i>	<i>Ni</i>	<i>P</i>
Valor%	99,0	0,429	0,00643	<0,0010	0,00170	<0,0100	0,0177
Elemento	<i>S</i>	<i>Sb</i>	<i>Si</i>	<i>Sn</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>W</i>
Valor%	0,0141	0,00305	0,192	0,00175	0,00311	0,00298	0,0183

Fuente: el autor.

En la Figura 3.2, se muestra la microestructura del acero AISI 1020, la cual fue revelada con nital al 10 %, en ella se aprecia que está constituido principalmente por ferrita, con un bajo porcentaje de perlita, como es usual en aceros de bajo carbono.

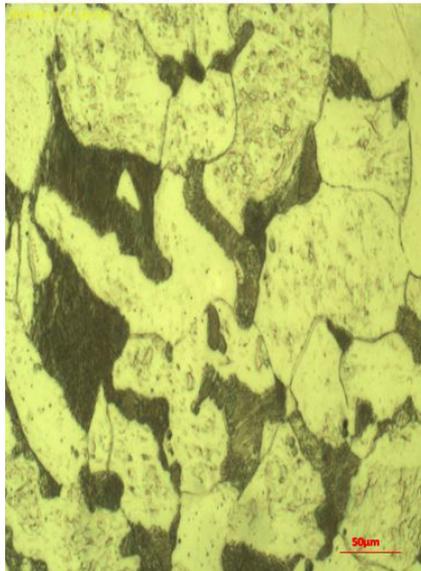


Figura 3.2: Micrografía óptica del acero AISI SAE 1020. Fuente: el autor.

El acero se preparó superficialmente antes de la proyección del recubrimiento, con partículas abrasivas de corindón, y se obtuvo una rugosidad media de $Ra = 4,9 \pm 0,77 \mu m$, la cual fue medida con un rugosímetro Mitutoyo SJ 201. Esta rugosidad es adecuada para realizar recubrimientos por proyección térmica oxiacetilénica.

3.1.2 Polvos de partida

3.1.2.1 Aleación a base de Ni

Los resultados del análisis químico indican que este material está constituido principalmente por níquel aleado con hierro y silicio, con algunas impurezas de aluminio y cobre, como se muestra en la Tabla 3.2. Las aleaciones base *Ni* son ampliamente utilizadas en proyección térmica como capas de anclaje, ya que sirven para contrarrestar la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre el sustrato y una capa superior que normalmente es cerámica y porque su efecto autofundente permite la unión metalúrgica del recubrimiento al sustrato, mejorando la adhesión [5, 44–46]. Durante la elaboración de recubrimientos por proyección térmica, el silicio en cantidades superiores al 1,5 % en peso, así como el hierro, reaccionan fácilmente con el oxígeno presente en el medio para formar óxidos y de esta manera reducen la cantidad de oxígeno disponible para reaccionar con el níquel, evitando así su oxidación y manteniendo su capacidad para mojar la superficie del acero que va a ser recubierto.

Tabla 3.2: Composición elemental de la aleación base Ni (CPM 1205TM), por FRX.

CPM 1205 TM					
Elemento	<i>Ni</i>	<i>Si</i>	<i>Fe</i>	<i>Al</i>	<i>Cu</i>
(% en peso)	97,62	1,79	0,34	0,18	0,07

Fuente: el autor.

3.1.2.2 Circona-alúmina

La composición química de los polvos fue obtenida por fluorescencia de rayos X (FRX), (ver Tabla 3.3). El polvo cerámico posee aproximadamente un 35,7 % en peso de alúmina y un 59,72 % en peso de circona, un 0,94 % en peso de hafnio que, junto con 0,25 % de itria, permite la retención de la fase

tetragonal o cúbica de la circonita a la temperatura ambiente, así como pequeñas concentraciones de otros óxidos.

Tabla 3.3: Composición química del MetaCeram 25088™.

MetaCeram 25088™						
Compuesto	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	HfO ₂	MgO	Y ₂ O ₃	Otros
(% en peso)	59,72	35,7	0,94	0,35	0,25	2,74

Fuente: el autor.

3.2 MICROESTRUCTURA DE LOS POLVOS DE PARTIDA

A continuación se encuentran los resultados del análisis microestructural para los diferentes polvos de partida. Los estándares utilizados para la identificación de las fases se encuentran en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4: Estándares utilizados para la identificación de las fases de los polvos de partida.

Aleación base Ni	Circona-Alúmina	Al ₂ O ₃	8YSZ
96 – 901 – 2970, 96 – 210 – 1146, 96 – 150 – 2690, 96 – 901 – 5705, 96 – 900 – 8803	96 – 230 – 0297, 96 – 901 – 2275	96 – 100 – 0430	96 – 210 – 1235 96 – 100 – 9017

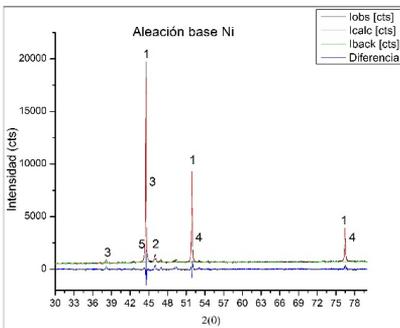
Fuente: el autor.

Los resultados de la cuantificación de las fases se encuentra en la Tabla 3.5, los cuales fueron obtenidos a partir de los refinamientos mostrados en las Figuras 3.3 y 3.4, en cada una de ellas aparece en color negro el espectro obtenido experimentalmente, en rojo el calculado, en verde el *background* y en azul la diferencia entre el espectro experimental y el ajuste. De los patrones de difracción se deduce que los polvos son cristalinos y su composición química está de acuerdo con lo reportado por el fabricante. Las fases se cuantificaron por el método de Rietveld, utilizando *software* X'pert HighScore Plus.

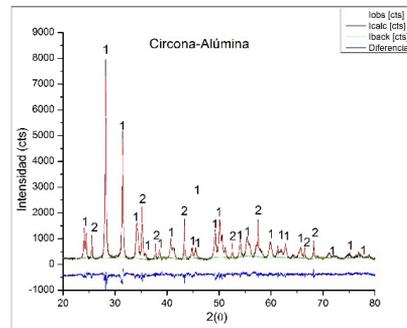
Tabla 3.5: Análisis cuantitativo de las fases presentes en los polvos de partida.

a). Polvos aleación base Ni			b). Polvos Cerámicos		
Referencia	Análisis de las fases		Referencia	Análisis de las fases	
	Fase	masa %		Fase	masa %
CPM105	$c - Ni_4$	79,8	MetaCeram25088	$m - O_8Zr_4$	63,5
	$m - Fe_8Al_{44}$	8,5		$\alpha - O_{18}Al_{12}$	36,5
	$c - Al_4$	6,9	8YSZ	$c - ZrO_8$	100
	$c - Fe_4$	4,4	Al_2O_3	$\alpha - Al_{12}O_{18}$	100
	$c - Al_1Ni_1$	0,4			

Fuente: el autor.

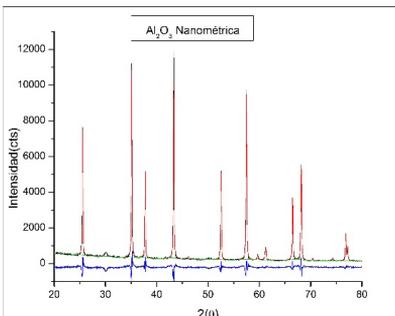


a)

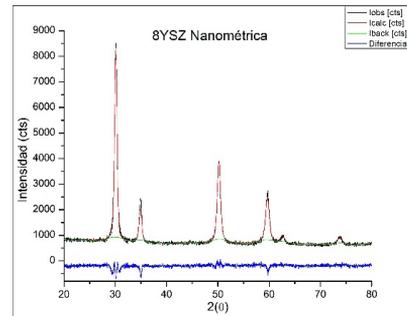


b)

Figura 3.3: Patrones de difracción y refinamiento de los polvos: a) Aleación base Ni (1. Ni_4Cu_4 3. $Al_{16}O_{24}$ 4. $Fe_{14}Si_2$) y b) Circona-alúmina (1. ZrO_2 2. αAl_2O_3). Fuente: el autor.



a)



b)

Figura 3.4: Patrones de difracción y refinamiento de los polvos nanométricos: a) Alúmina (αAl_2O_3). b) Circona dopada con 8 % en peso de itria (ZrO_2). Fuente: el autor.

3.3 ANÁLISIS MORFOLÓGICO DE LOS POLVOS DE PARTIDA

3.3.1 Aleación base Ni

Las partículas son micrométricas, de forma redonda u ovalada, obtenidas por atomización (spray dry) en aire como se aprecia en la Figura 3.5 [5, 15, 47]. Un corte transversal de estas partículas se puede ver en la Figura 3.5, parte b, donde se observa que algunas son huecas, lo que facilita su fundición en la llama, la morfología redonda facilita su fluidez en el momento de la proyección, lo que favorece un apilamiento ordenado y por lo tanto recubrimientos con una estructura homogénea de baja porosidad, reduciendo la acumulación de esfuerzos durante el enfriamiento de la capa depositada [5].

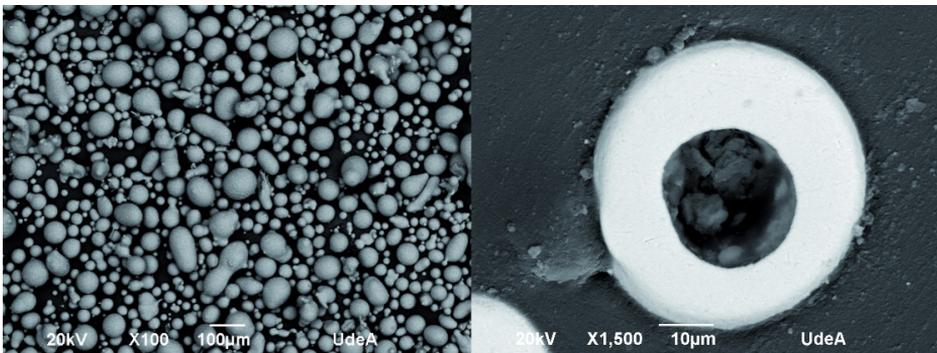


Figura 3.5: Micrografía usando MEB del polvo de la aleación a base de Ni. a) morfología del polvo. b) Corte transversal de un grano de polvo. Fuente: el autor.

El análisis granulométrico se realizó a partir de imágenes de MEB, usando el software de libre acceso ImageJ, con lo que se encontró una distribución de su tamaño de: $d_{10} = 20 \mu m$ y $d_{90} = 70 \mu m$, con un $d_{50} = 31 \mu m$.

3.3.2 Circona-alúmina

Las partículas de circonita-alúmina están formadas por esferas micrométricas aglomeradas y sinterizadas de nanopartículas de alúmina (zonas oscuras) y circonita (zonas claras) [48], como se ve en la Figura 3.6, en la parte b de la misma se muestra un corte transversal de una microsfera, lo que permite ver que está formada por partículas más pequeñas de circonita y alúmina.

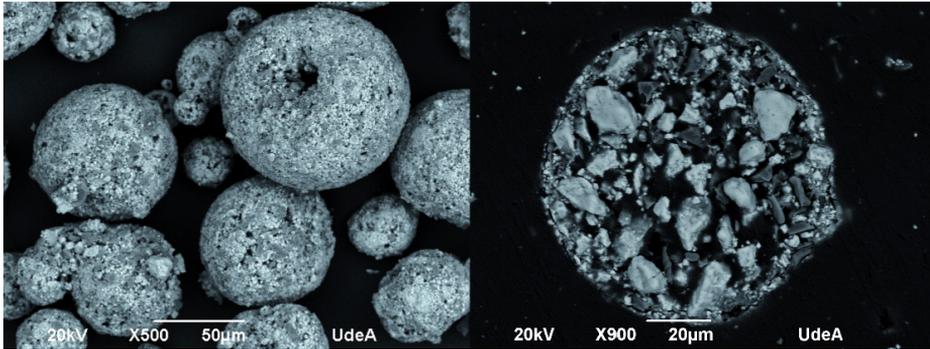


Figura 3.6: Micrografía usando MEB de los polvos de circona-alúmina. a) Morfología del polvo. b) Corte transversal de un grano de polvo. Fuente: el autor.

En cuanto a la distribución de tamaño, obtenida por dispersión láser, las partículas tienen el siguiente rango de distribución: $d_{10} = 15\mu\text{m}$, $d_{50} = 50\mu\text{m}$, $d_{90} = 94\mu\text{m}$. Tal como se observa en la Figura 3.7. Lo que muestra un tamaño medio adecuado para la proyección de cerámicos por llama [5].

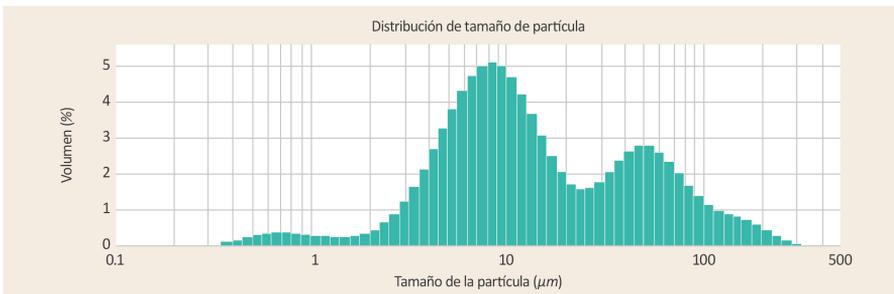


Figura 3.7: Ancho de distribución del polvo de circona-alúmina. Fuente: el autor.

3.3.3 Circona nanométrica aglomerada

El tamaño de los aglomerados de circona se obtuvo a partir del análisis de imágenes de MEB, el tamaño promedio $d = 16,16 \pm 0,4 \mu\text{m}$. En la Figura 3.8, se observan los aglomerados con formas irregulares y de diferentes tamaños. En la parte inferior derecha aparece un grano de polvo cortado transversalmente, donde no se aprecia la interfaz entre los granos nanométricos, lo cual significa que están muy bien adheridos los unos a los otros y que las partículas son densas.

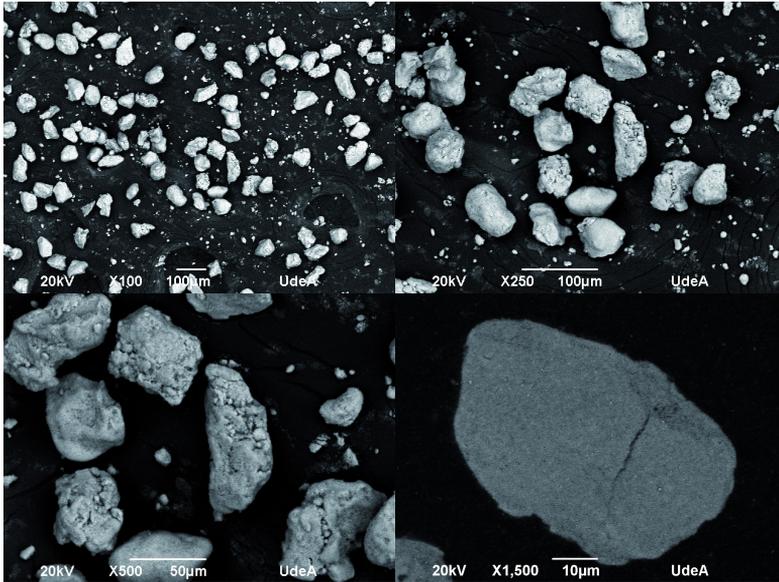


Figura 3.8: Micrografías usando MEB de las partículas de circonita nanométrica aglomerada, en la parte inferior derecha una partícula de polvo cortada transversalmente. Fuente: el autor.

3.3.4 Alúmina nanométrica aglomerada

El tamaño de los aglomerados de alúmina se obtuvo a partir del análisis de imágenes de MEB, con tamaño promedio de $d = 12,93 \pm 0,25 \mu m$. En la Figura 3.9, se observa que los aglomerados tienen formas de ovaladas a esféricas y están compuestos por aglomerados más pequeños y partículas nanométricas de diferente tamaño. En la parte inferior derecha aparece un grano de polvo cortado transversalmente, donde se nota que están formados por aglomerados de partículas nanométricas, también se puede decir que los aglomerados no son densos, porque hay espacios entre ellos que forman aglomerados porosos.

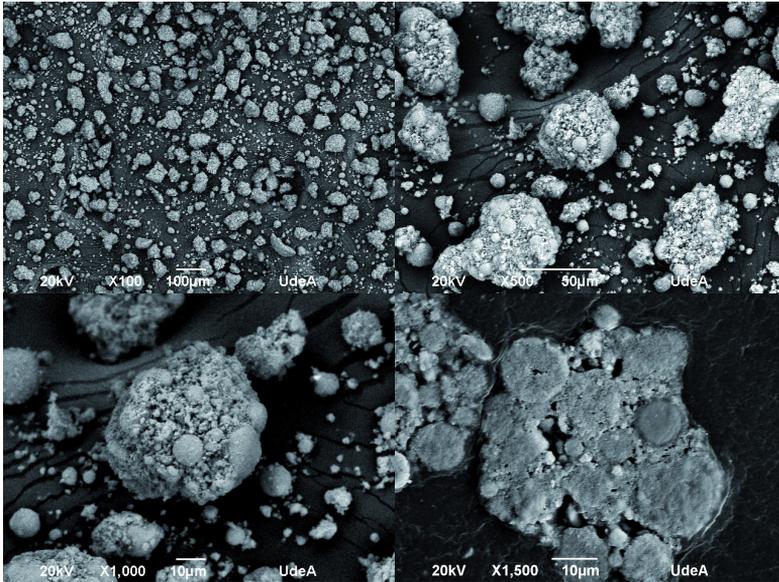


Figura 3.9: Partículas de alúmina nanométrica aglomerada, en la parte inferior derecha una partícula de polvo aglomerada y cortada transversalmente. Fuente: el autor.

3.4 OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE PROYECCIÓN

3.4.1 Resultados de la simulación

Una partícula de circonalúmina de $10\ \mu\text{m}$ de diámetro, interactúa con una llama de oxiacetileno y es propulsada sobre un sustrato a una distancia de proyección dada. El *software* Jets et Poudres permite conocer el número K-Sommerfeld, la temperatura y el porcentaje de fusión de la partícula en cualquier instante. En esta simulación se escogieron tres tipos de llamas: neutra (N), oxidante (O) y superoxidante (SO) y tres distancias de proyección de 8, 9 y 10 cm, para una partícula de circonalúmina. Los resultados de la simulación se encuentran en la Tabla 3.6, donde se han subrayado las condiciones en las cuales se obtiene un valor de K-Sommerfeld, aceptable [34, 35].

Tabla 3.6: Resultado de la simulación para una partícula de circonita-alúmina.

Muestra	Relación $C_2H_2 : O_2$	Distancia	Sommerfeld	Temperatura(°C)	% de Fusión
N8	Neutra	8	44	2323	13,45
			49	2323	25,72
			74	2323	20,25
			94	2323	17,79
N9		9	45	2323	12,97
			46	2323	44,06
			<u>57</u>	<u>2527</u>	100
			71	2370	100
N10		10	44	2323	16,45
			46	2323	44,06
	<u>53</u>		<u>2601</u>	100	
	<u>57</u>		<u>2680</u>	100	
O8	Oxidante	8	40	2323	6,15
			<u>50</u>	<u>2327</u>	<u>83,28</u>
			<u>50</u>	<u>2327</u>	<u>83,28</u>
			63	2327	76,86
O9		9	45	2323	12,97
			<u>47</u>	<u>2323</u>	<u>31,61</u>
			62	2600	100
			77	2596	100
O10		10	46	2323	17,9
			47	2323	99,74
	<u>55</u>		<u>2650</u>	100	
	61		2709	100	
SO8	superoxidante	8	<u>50</u>	<u>2584</u>	100
			<u>57</u>	<u>2579</u>	100
			79	2531	100
			95	2339	100
SO9		9	<u>47</u>	<u>2630</u>	100
			<u>50</u>	<u>2640</u>	100
			65	2682	100
			81	2681	100
SO10		10	<u>48</u>	<u>2602</u>	100
			<u>50</u>	<u>2635</u>	100
	<u>57</u>		<u>2731</u>	100	
	70		2751	100	

Fuente: el autor.

De igual forma se hizo para una partícula de Al_2O_3 Aglomerada, con diámetro de $10 \mu m$, los resultados se encuentran en la Tabla 3.7, y para una partícula de $8YSZ$ Aglomerada con $8 \mu m$ de diámetro se encuentran en la Tabla 3.8.

Tabla 3.7: Resultado de la simulación para una partícula de alúmina aglomerada de $10 \mu\text{m}$.

Muestra	Relación $C_2H_2 : O_2$	Distancia	K-Sommerfeld	Temperatura($^{\circ}\text{C}$)	% de Fusión
N8	Neutra	8	68	2323	21,17
N9		9	<u>50</u>	<u>2536</u>	<u>100</u>
N10		10	<u>44</u>	<u>2619</u>	<u>100</u>
O8	Oxidante	8	66	2323	100
O9		9	<u>55</u>	<u>2599</u>	<u>100</u>
O10		10	<u>46</u>	<u>2665</u>	<u>100</u>
SO8	superoxidante	8	73	2552	100
SO9		9	59	2680	100
SO10		10	<u>47</u>	<u>2742</u>	<u>100</u>

Fuente: el autor.

Tabla 3.8: Resultado de la simulación para una partícula de circona aglomerada de 8μ .

Muestra	Relación $C_2H_2 : O_2$	Distancia	K-Sommerfeld	Temperatura($^{\circ}\text{C}$)	% de Fusión
N8	Neutra	8	0	2429	0
N9		9	0	2552	0
N10		10	0	2654	0
O8	Oxidante	8	0	2489	0
O9		9	48	2680	0,8
O10		10	50	2683	0,8
SO8	superoxidante	8	0	2591	0
SO9		9	67	2683	0,44
SO10		10	<u>52</u>	<u>2683</u>	<u>37,26</u>

Fuente: el autor.

En la Tabla 3.6, se observa que una partícula de circona-alúmina de $10 \mu\text{m}$ de diámetro se funde completamente con una llama superoxidante (SO) sin importar la distancia a la cual es proyectada; sin embargo, de acuerdo con el valor de K-Sommerfeld, existe una mayor probabilidad de que se produzcan salpicaduras a las distancias de 8 y 9 *cm* de proyección, de donde se concluye que se obtienen recubrimientos más uniformes utilizando una llama SO a una distancia de proyección de 10 *cm*.

Con respecto a la llama oxidante (O) se observa que existe una mayor probabilidad de que la partícula se funda a una distancia de proyección de 10 *cm* y que se produzcan menos salpicaduras a esta distancia de acuerdo con el valor de K-Sommerfeld.

Al realizar un gráfico de interacción de la llama y la distancia de proyección sobre el número de K-Sommerfeld, en la Figura 3.10 se observa que el parámetro de Sommerfeld es mayor para las llamas superoxidantes que para las oxidantes y neutras, además, que dicho parámetros depende de la distancia para las llamas N y SO, para la llama oxidante tiene un comportamiento diferente en la distancia de 8 a 9 cm, donde el K-Sommerfeld aumenta con la distancia y a partir de 9 cm disminuye.

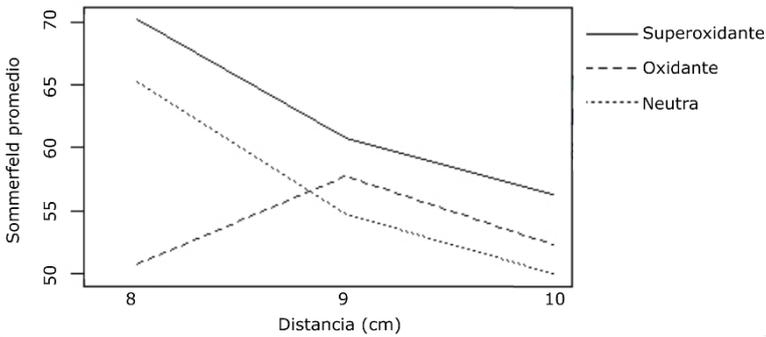


Figura 3.10: Diagrama de interacción de los factores llama y distancia sobre el K-Sommerfeld. Fuente: el autor.

En el gráfico de interacción de la llama y la distancia de proyección sobre la temperatura promedio de la partícula, Figura 3.11, se deduce que la temperatura de las partículas aumenta con la distancia y depende del tipo de llama que se utilice, siendo mayor para la llama SO.

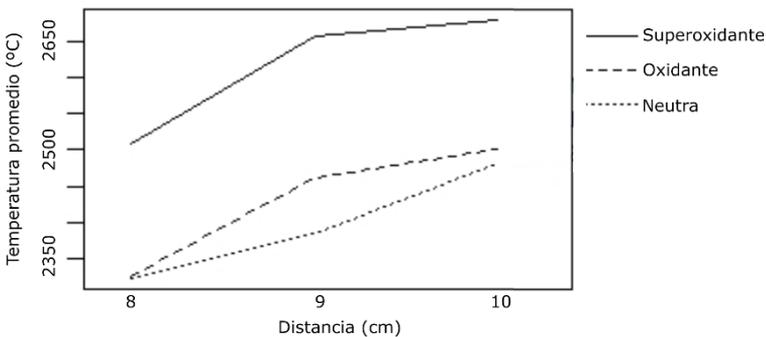


Figura 3.11: Diagrama de interacción de los factores llama y distancia sobre la temperatura de la partícula. Fuente: el autor.

En el gráfico de interacción de la llama y la distancia de proyección sobre el porcentaje de fusión de la partícula, Figura 3.12, se concluye que el porcentaje de fusión no depende de la distancia de proyección para una llama superoxidante, mientras que para la llama neutra (N) y oxidante (O) el porcentaje de fusión depende de la distancia.

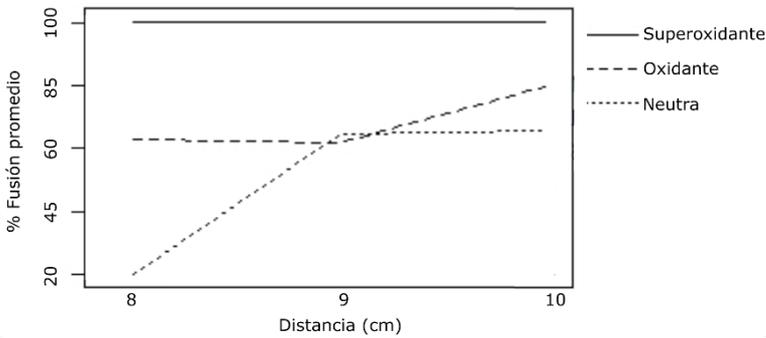


Figura 3.12: Diagrama de interacción de los factores llama y distancia sobre el % de fusión de la partícula. Fuente: el autor.

En la Figura 3.13, se muestran las fotografías de las llamas neutra, oxidante y superoxidante, en ellas aparece la longitud de la llama y de la parte más caliente de la misma. Es evidente que el tamaño de la zona caliente aumenta al incrementar la cantidad de oxígeno en la combustión [29]. Al lado derecho de cada llama aparece la temperatura de la llama obtenida de la simulación con el *software* Jets et Poudres, donde se observa que para llamas oxidantes y superoxidantes se alcanzan temperaturas de aproximadamente 2700 °C, cantidad suficiente para lograr un buen porcentaje de fusión de partículas de 10 μm .

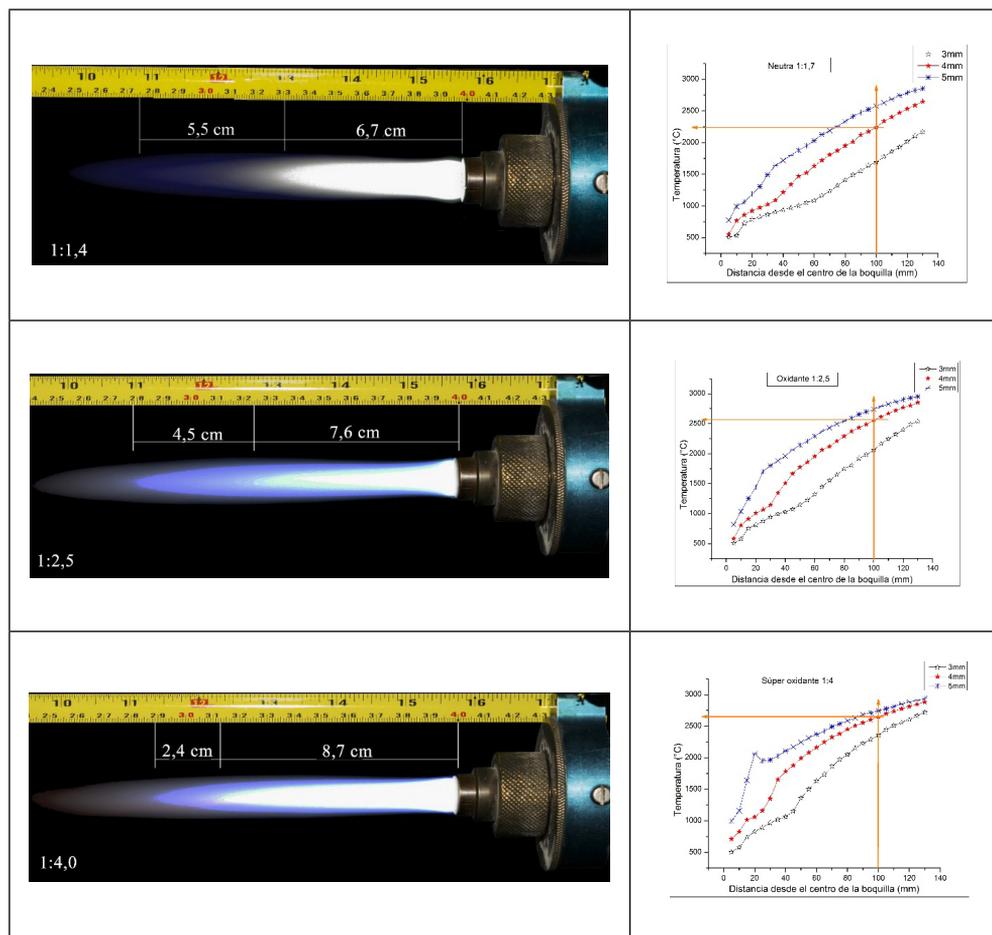


Figura 3.13: Fotografías de las llamas neutra, oxidante y superoxidante [29], acompañadas del perfil de temperatura de las llamas obtenido con el *software* Jets et Poudres.

3.4.2 Temperatura de precalentamiento

3.4.2.1 Temperatura de precalentamiento del sustrato y la rugosidad

En la Figura 3.14, se presenta la temperatura de precalentamiento del sustrato en función de la velocidad lineal de la antorcha (V) y del número de pases de 1 a 5, donde se aprecia que la temperatura de precalentamiento aumenta significativamente con el número de pases y disminuye ligeramente al aumentar la velocidad lineal de la antorcha.

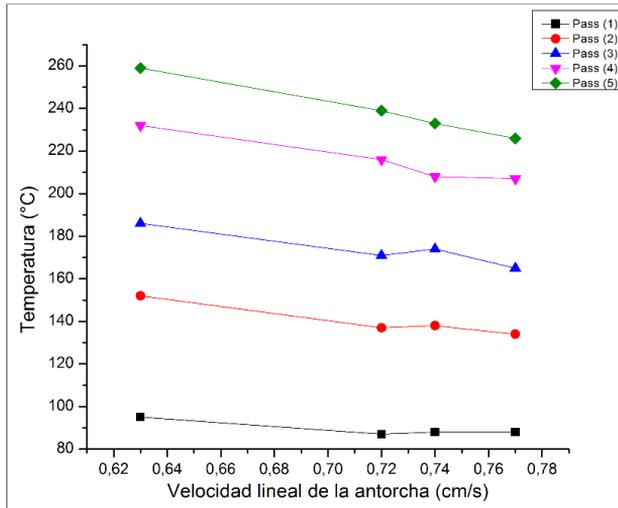


Figura 3.14: Temperatura del sustrato durante el precalentamiento en función de la velocidad lineal de la antorcha y el número de pases. Fuente: el autor.

A continuación se presenta el análisis de los resultados obtenidos en los diferentes ensayos descritos en la Tabla 2.6. En el ensayo número 1, realizado sobre el sustrato con una rugosidad $Ra = 0,027 \pm 0,012 \mu\text{m}$ y sin precalentamiento, las partículas de la aleación base níquel depositadas, formaron una capa discontinua, con múltiples, grietas y cráteres, la cual no se adhirió a la superficie del sustrato (ver Figura 3.15 (a) y (b)). El análisis a altos aumentos de la superficie de la capa evidenció que las partículas que la constituyen tienen forma de salpicadura (ver Figura 3.15 (c) y (d)), lo cual indica que en el momento de impactar con la superficie se encontraban en estado líquido. Es importante aclarar que las salpicaduras mostradas en la Figura 3.15 (c) corresponden a las de la cara de la capa que estaba en contacto directo con el sustrato, mientras que las mostradas en la Figura 3.15 (d), pertenecen a las partículas en la superficie del recubrimiento, siendo más irregulares las salpicaduras depositadas directamente sobre el sustrato sin precalentamiento, que aquellas proyectadas sobre las capas depositadas previamente, las cuales tenían una cantidad de calor acumulado a causa de la misma proyección. En los procesos de proyección térmica, las partículas depositadas en forma de salpicadura (lo cual es indeseable, pues estas no se apilan adecuadamente y, por lo tanto, la estructura de la capa no es compacta como si tuviesen forma de disco) tienen dos posibles causas: i) su impacto con el sustrato a muy alta velocidad y ii) el impacto con un sustrato a una temperatura inferior a la temperatura crítica T_c

o temperatura de transición T_t [47–49]. Sin embargo, el proceso de llama oxiacetilénica utilizado para depositar las partículas es de baja velocidad ($< 40 \text{ m/s}$) [6,49]; por consiguiente, en este caso, la causa de los agrietamientos no sería la alta energía cinética con la que las partículas impactan el sustrato, sino el impacto de las partículas fundidas sobre un sustrato (sin precalentar) con una temperatura menor a la temperatura crítica o de transición.

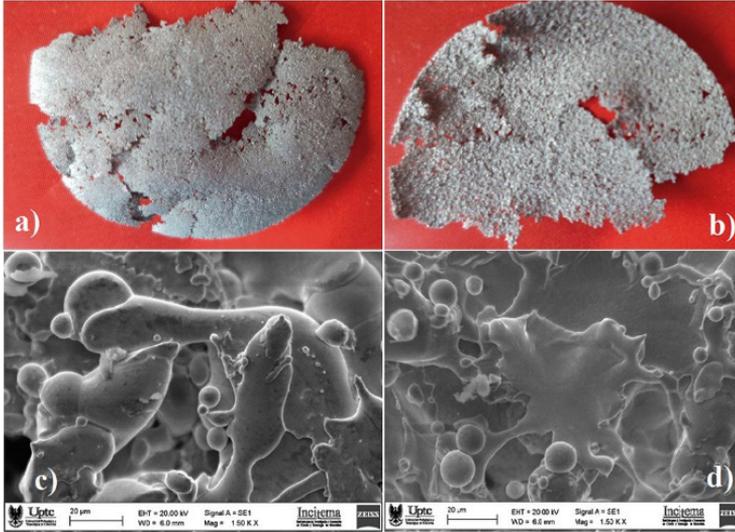


Figura 3.15: Imágenes de la capa obtenida con los parámetros referidos como ensayo N°1. a) Superficie que estuvo en contacto directo con el sustrato. b) Superficie superior de la capa. c) Micrografía de los *splats* de la capa en contacto directo con el sustrato. (d) Micrografía de los *splats* en la superficie superior de la capa. Fuente: el autor.

La influencia de la temperatura de precalentamiento del sustrato en la morfología de los *splats* y en los esfuerzos térmicos que esto causa al recubrimiento, ha sido ampliamente estudiado [49–51], donde se ha reportado que al calentar el sustrato de acero al carbono a $200 \text{ }^\circ\text{C}$, las partículas de molibdeno (Mo) depositadas, cambian su forma de salpicadura (flower) a forma de disco (pancake) [50, 51], sin embargo, no se ha logrado encontrar valores de la temperatura de transición (T_t) para sustratos de acero sobre los que se deposita níquel o aleaciones base níquel, que es el material utilizado para la capa de anclaje en esta investigación. El esfuerzo primario o de choque térmico (σ_T) que experimenta cada una de las partículas fundidas al impactar con el sustrato fue determinado usando la Ecuación 2.4, para lo cual se utilizó el valor de $E = 210 \text{ GPa}$ y $\alpha = 13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ reportado en la

literatura [52], obteniendo un valor de esfuerzo térmico (σ_T) de 3,9 *GPa*. El gradiente de temperatura que experimenta la partícula se determinó a partir de la temperatura de fusión del níquel, pues como se evidencia en la Figura 3.15 (c), las partículas al impactar con el sustrato llegan en estado líquido y la temperatura ambiente a la que se encontraba el sustrato de acero. El esfuerzo térmico de 3,9 *GPa* producido por el enfriamiento súbito de cada partícula sería suficiente para que cada una de ellas se contraiga, dificultando así su apilamiento y, en consecuencia, favoreciendo la formación de grietas y cráteres por separación entre partículas, como se evidenció en la Figura 3.15 (a) y (b). Otros investigadores han reportado valores similares para el esfuerzo térmico máximo ($\sigma_T = 3,6 \text{ GPa}$) en partículas de níquel depositadas sobre sustratos sin precalentamiento y, a su vez, han medido experimentalmente el esfuerzo global que causa este choque térmico en el recubrimiento, encontrando valores de 55 *MPa*. La diferencia entre el valor de esfuerzo térmico calculado y el medido experimentalmente se debe principalmente a que el valor calculado corresponde al esfuerzo primario (quenching stress) producido en cada partícula, mientras que el medido experimentalmente fue sobre la capa formada por el cúmulo de partículas. En este segundo caso, las grietas y cráteres entre partículas contribuye a la liberación de buena parte de la energía térmica a la cual fue sometida cada partícula [53, 54]. En lo que respecta al efecto de la rugosidad del sustrato, sobre la adhesión de la capa depositada, algunos autores han coincidido en afirmar que durante el enfriamiento la capa se contrae produciendo un esfuerzo de enfriamiento secundario (cooling stress), que es paralelo a la superficie del sustrato y que puede ser minimizado por los surcos de la rugosidad [5,54]. Según lo anterior, debido a que la rugosidad del sustrato es mínima ($Ra = 0,027 \pm 0,012 \mu\text{m}$) la capa depositada no se adhirió, ya que los esfuerzos térmicos (σ_T) provocados durante el proceso superan a los de anclaje entre las partículas y la superficie del sustrato. La baja diferencia en los coeficientes de dilatación térmica entre el sustrato ($\alpha_s = 1,17 \times 10^{-5} \text{ C}^{-1}$) y el recubrimiento ($\alpha_r = 1,3 \times 10^{-5} \text{ C}^{-1}$) [55–58], hace que los esfuerzos de enfriamiento secundario (σ_C) (cooling stresses) sean pequeños, que no contribuya de manera significativa al desprendimiento de la capa depositada.

En el ensayo N.º 2, al igual que en el anterior, las partículas proyectadas sobre el sustrato sin precalentamiento experimentaron un esfuerzo primario o choque térmico (quenching stress) excesivo, que generó *splats* en forma de salpicadura y un fuerte agrietamiento en la capa depositada, ver Figura 3.16

(a) y (b); sin embargo aunque los *splats* continúan teniendo forma de salpicadura, ver Figura 3.16 (c) y (d), son menos irregulares que los evidenciados en la muestra del ensayo N.º 1. Así mismo, se observó que la capa depositada se fracturó mucho menos que la de la muestra anterior, lo que puede ser explicado por el incremento de la rugosidad, la cual aumentó aproximadamente tres veces favoreciendo la mojabilidad de las partículas depositadas [48] y, por ende, las salpicaduras fundidas son menos irregulares que las formadas en el ensayo N.º 1 (ver figuras 3.15 (c), (d) y 3.16 (c), (d)). En general, se concluye que para este caso, los esfuerzos primarios -o choque térmico- producidos en las partículas continúan siendo los principales responsables de la falla de adhesión de la capa.

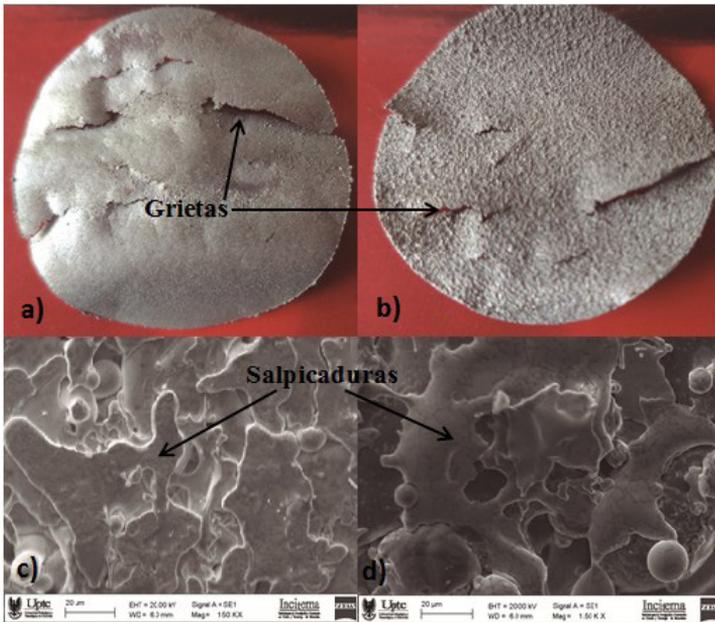


Figura 3.16: Imágenes de la capa obtenida con los parámetros referidos como ensayo N.º 2. a) Capa que estuvo en contacto directo con el sustrato. b) Superficie superior de la capa. c) Micrografía de los *splats* de la capa que estuvo en contacto directo con el sustrato. d) Micrografía de los *splats* en la superficie superior de la capa. Fuente: el autor.

Comparado con los dos ensayos anteriores, la aplicación de un pase de pre-calentamiento en el ensayo N.º 3, aumenta la temperatura del sustrato a aproximadamente $87\text{ }^{\circ}\text{C}$, lo que reduce a $3,7\text{ GPa}$ el esfuerzo primario (quenching stress) producido por choque térmico en cada partícula en el

momento de impactar con el sustrato. Esta reducción del choque térmico sería suficiente para disminuir el agrietamiento de la capa y adquirir la forma de estrías en la cara del recubrimiento que queda en contacto con el sustrato. Adicionalmente, en la capa depositada se hizo evidente un encorvamiento en la periferia de la muestra (ver Figura 3.17). El encorvamiento de la capa es causado por la diferencia en las dilataciones que experimentan la capa y el sustrato durante su enfriamiento, lo que indica que en la medida que se reduce el agrietamiento de la capa, los esfuerzos de enfriamiento secundarios empiezan a ser importantes para la integridad y adhesión del recubrimiento, por cuanto la energía asociada a este tipo de esfuerzos ya no se disipa tan fácilmente a través de las grietas.

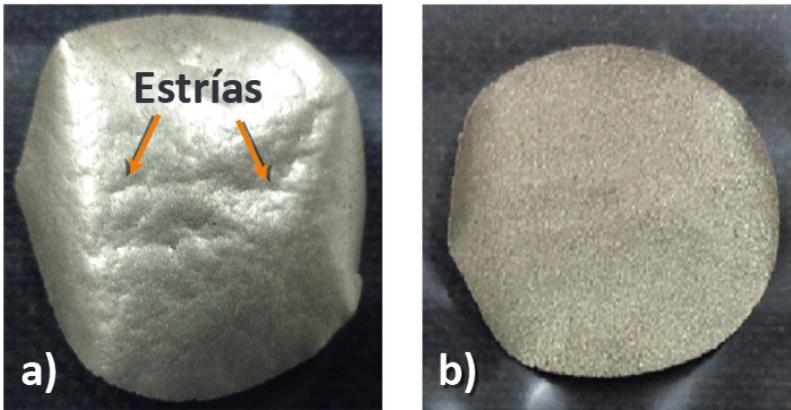


Figura 3.17: Imágenes de la capa obtenida con los parámetros referidos como ensayo N.º 3 a) Capa que estuvo en contacto directo con el sustrato. b) Superficie superior de la capa. Fuente: el autor.

En los ensayos 4, 5 y 6, se aumentó a 2, 3 y 4 el número de pases de precalentamiento del sustrato, incrementando así su temperatura a 137, 171 y 216 °C respectivamente, pero manteniendo el mismo acabado superficial ($Ra = 0,079 \pm 0,077 \mu m$) que el empleado para depositar las capas en los ensayos 2 y 3. Los resultados obtenidos permitieron establecer que las capas depositadas sobre sustratos con 2 y 3 pases de precalentamiento continúan sin adherirse, mientras que con 4 pases de precalentamiento el recubrimiento se adhirió al sustrato, ver Figura 3.18. A medida que aumenta la temperatura con cada uno de los pases de precalentamiento del sustrato, el esfuerzo primario por choque térmico que experimenta cada una de las partículas disminuye a 3,6; 3,5 y 3,4 GPa respectivamente y con ello las estrías evidenciadas en la superficie de la

capa que estuvo en contacto directo con el sustrato son menos severas, ver Figura 3.18 (a) y (b). Lo que indica que las salpicaduras que en los sustratos sin precalentamiento dan origen a grietas son cada vez menos severas a medida que las partículas impactan con un sustrato más caliente, a tal punto que con un sustrato precalentado a 216°C , el esfuerzo producido por dichas salpicaduras no supera las fuerzas de anclaje del recubrimiento al sustrato. Así mismo, a partir de las capas depositadas en los ensayos 4 y 5, ver Figura 3.18 (a) y (b), es evidente que su curvatura aumenta con la temperatura de precalentamiento del sustrato, debido a que en la medida que las estrías producidas por el esfuerzo de choque térmico son menos severas, el recubrimiento no dispone de grandes disipadores de energía, por lo que los esfuerzos de enfriamiento (cooling

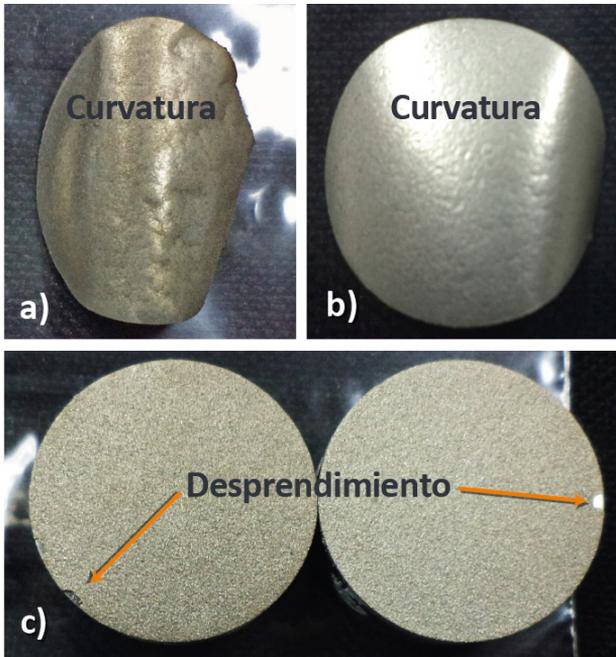


Figura 3.18: Imágenes de las muestras correspondientes a los ensayos 4, 5 y 6. (a) y (b) Superficie de las capas que estuvieron en contacto directo con el sustrato y que fueron elaboradas en los ensayos 4 y 5 respectivamente. c) Recubrimiento depositado según el ensayo N.º 6. Fuente: el autor.

stresses), que generan diferencias en las deformaciones experimentadas tanto por el sustrato, como por la capa, adquieren mayor relevancia en la integridad del recubrimiento. En la muestra elaborada en el ensayo N.º 6 estos esfuerzos secundarios o de enfriamiento generaron pequeños desprendimientos en la

periferia del recubrimiento, pero no fueron suficientes para producir encorvamiento de la capa ni su desprendimiento total de ella. Ver Figura 3.18 (c). Los resultados anteriores indican que el precalentamiento del sustrato de acero al carbono a una temperatura cercana a $216\text{ }^{\circ}\text{C}$ favorece la adhesión de la capa, incluso cuando su rugosidad media es baja ($Ra = 0,079 \pm 0,077\ \mu\text{m}$). Con el fin de identificar la temperatura de precalentamiento del sustrato a partir de la cual el choque térmico que experimenta cada una de las partículas proyectadas se reduce lo suficiente para que el recubrimiento empiece a adherirse, se realizaron dos ensayos (7 y 8) sobre sustratos con la misma rugosidad media que en los anteriores, pero con temperaturas de precalentamiento entre $171\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ensayo N.º 5) y $216\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ensayo N.º 6), para lo cual en los ensayos 7 y 8, (ver Figura 3.19) se mantuvieron los tres pases de precalentamiento, pero se disminuyó ligeramente la velocidad ($0,72$ a $0,67$ y $0,63\text{ cm/s}$ respectivamente) de la antorcha con respecto a los ensayos anteriores, alcanzando así temperaturas de precalentamiento de 180 y $186\text{ }^{\circ}\text{C}$.

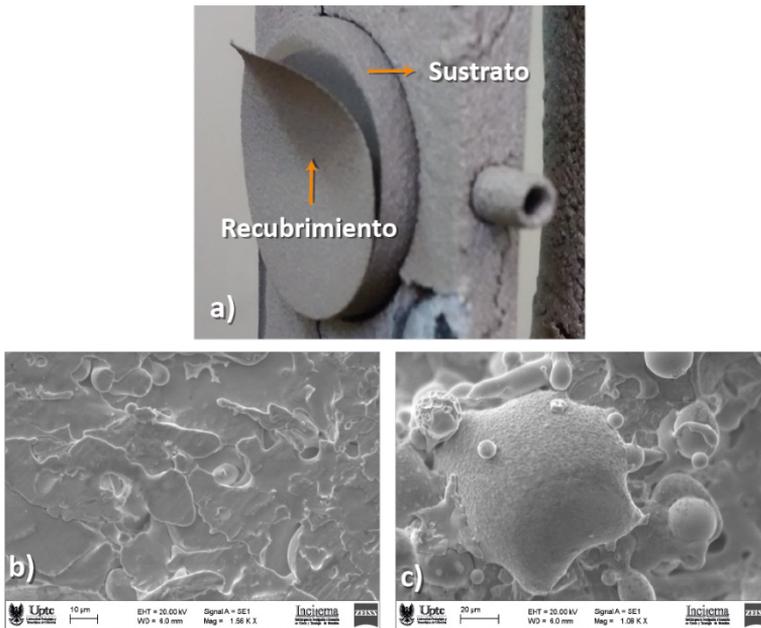


Figura 3.19: Micrografías usando MEB de: (a) Recubrimiento depositado según los parámetros del ensayo N.º 7. (b) *Splats* de la capa depositada según los parámetros del ensayo N.º 8 y que estuvo en contacto directo con el sustrato. (c) *Splats* de la superficie superior de la capa depositada según los parámetros del ensayo N.º 8. Fuente: el autor.

De acuerdo con los resultados de precalentamiento del sustrato se decide hacer los recubrimientos con una temperatura de precalentamiento del sustrato de 233 °C.

Con respecto a la temperatura de precalentamiento de la capa de anclaje, se obtuvieron los resultados mostrados en la Figura 3.20, tomando como temperaturas de precalentamiento 155, 160 y 196 °C, para las distancias de 8, 9 y 10 cm, respectivamente.

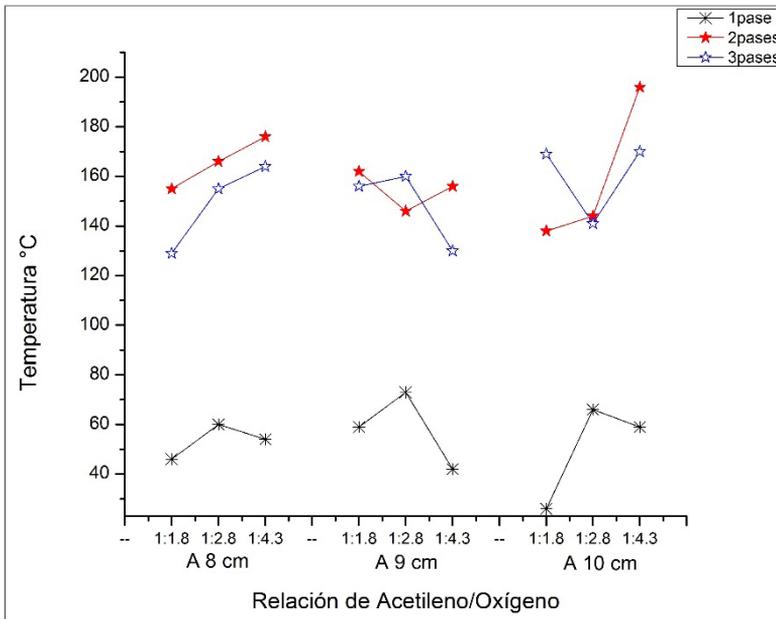


Figura 3.20: Temperatura de precalentamiento de la capa de anclaje en función de la la distancia de proyección y el número de pases, para tres relaciones de gases diferentes. Fuente: el autor.

3.4.3. Parámetros utilizados

De acuerdo con la literatura, con los resultados de la simulación y de lo encontrado para la rugosidad y la temperatura de precalentamiento del sustrato y de la capa de anclaje, se definen los parámetros de proyección consignados en las Tablas 3.9 y 3.10, para la obtención de los recubrimientos de la capa de de anclaje y la cerámica de “circonita-alúmina”.

Tabla 3.9: Parámetros de proyección de los recubrimientos de circona-alúmina y aleación base Ni.

Parámetro	Circona-Alúmina			Aleación base- Ni
Presión O ₂ (Psi)	50			50
Presión C ₂ H ₂ (Psi)	12			12
Presión N ₂ (Psi)	40			40
Presión Aire ₂ (Psi)	30			30
Flujo O ₂ (l/min)	59,46*		91,18**	59,46*
Flujo C ₂ H ₂ (l/min)	21,18*		21,18**	21,18*
Flujo N ₂ (l/min)	17			17
Velocidad antorcha (cm/s)	0,59			0,72
Velocidad portamuestras (rpm)	116			116
Temperatura precalentamiento (°C)	155	160	196	233
Emisividad sustrato	0,685			0,8
Pases de proyección	7			3
Distancia proyección (cm)	8	9	10	15
Flujo de polvo (g/min)	9			46,8
* Llama oxidante. ** Llama superoxidante.				

Fuente: el autor.

Tabla 3.10: Parámetros de proyección de los recubrimientos de Al₂O₃ y 8YSZ.

Parámetro	Al ₂ O ₃ Aglo	8YSZ Aglo
Presión O ₂ (Psi)	50	50
Presión C ₂ H ₂ (Psi)	12	12
Presión N ₂ (Psi)	40	40
Presión Aire ₂ (Psi)	30	30
Flujo O ₂ (l/min)	59,46	59,46
Flujo C ₂ H ₂ (l/min)	21,18	21,18
Flujo N ₂ (l/min)	17	17
Velocidad antorcha (cm/s)	0,59	0,51
Velocidad portamuestras (rpm)	116	92,2
Temperatura precalentamiento (°C)	159	159
Emisividad sustrato	0,685	0,685
Pases de proyección	7	7
Distancia proyección (cm)	9	9
Flujo de polvo (g/min)	7,2	9

Fuente: el autor.

En la Tabla 3.11, se encuentran los nombres con los cuales son designados los recubrimientos dentro de esta investigación.

Tabla 3.11: Designación de las muestras recubiertas según el material, el tipo de llama y la distancia de proyección.

Nombre	Tipo de llama	Material de aporte	Distancia cm
O ₈	Oxidante	circona-alúmina	8
O ₉			9
O ₁₀			10
SO ₈	Superoxidante	circona-alúmina	8
SO ₉			9
SO ₁₀			10
<i>Al₂O₃Aglomerado</i>	Oxidante	<i>Al₂O₃</i>	9
<i>8YSZAglomerado</i>	Oxidante	<i>8YSZ</i>	9

Fuente: el autor.

3.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

3.5.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS

En la Tabla 3.12 aparece el espesor de los recubrimientos, (capa de anclaje + capa cerámica). Se observa que el espesor de los recubrimientos depende de la distancia de proyección, siendo mayor para 8 *cm*. El recubrimiento que obtiene el mayor espesor es el SO8.

Tabla 3.12: Características físicas de los recubrimientos cerámicos.

Referencia Comercial	Código de la muestra	Tamaño promedio polvo(μm)	Espesor (μm)
MetaCeram 25088	O8	50	670,9 ± 27
	O9		624,6 ± 28
	010		570,5 ± 26
	SO8		775,5 ± 20
	SO9		612,9 ± 29
	SO10		624,6 ± 22
Al_2O_3	Al_2O_3 Aglomerado	12,93 ± 0,25	377,1 ± 21
8YSZ	8YSZ Aglomerado	16,16 ± 0,4	355,5 ± 23

Fuente: el autor.

3.6 ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL

Es importante conocer la composición de las fases de los recubrimientos, ya que estas influyen en sus propiedades. Además, los recubrimientos pueden sufrir una transformación de fase debido al calentamiento durante el servicio, lo cual afecta la estructura del recubrimiento y por lo tanto la vida útil del mismo [59–62].

Los recubrimientos elaborados por proyección térmica van acompañados de transformaciones de fase durante su procesamiento, debido al calentamiento y a la rápida solidificación y enfriamiento durante el proceso de elaboración, lo que ocasiona la presencia de fases cristalinas y amorfas; por lo tanto, las fases presentes en los recubrimientos son diferentes a las de los polvos de partida.

Los estándares utilizados para la identificación de las fases se encuentran consignados en la Tabla 3.13

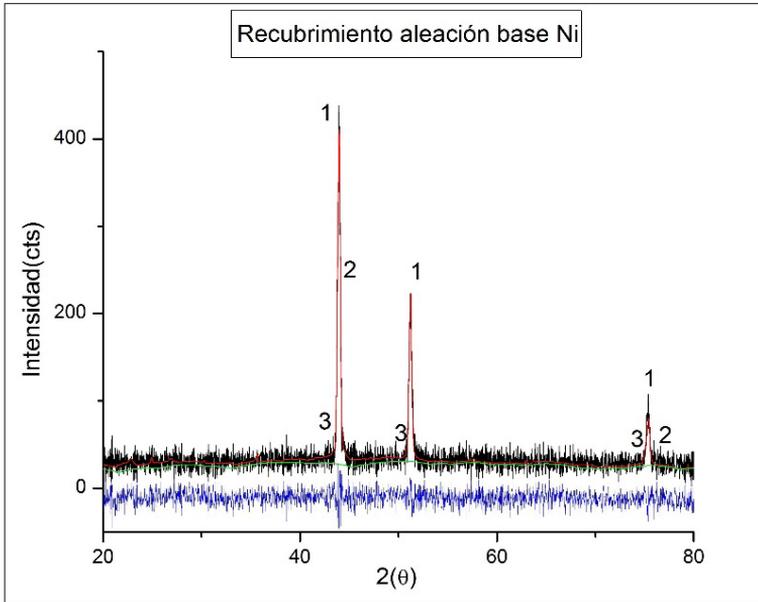
En la Figura 3.21, está el patrón de difracción y el refinamiento obtenido para la capa de anclaje, donde se encuentra que dicho recubrimiento es cristalino y está compuesto principalmente por las siguientes fases:
(ver Tabla 3.14:)

$c - Ni_4O$, $o - Fe_{12}Al_8Si_{16}$, $m - Ni_{1,97}Fe_{2,03}$, $c - Fe_{24}O_{32}$, $c - Cu_4O$.

Tabla 3.13: Estándares utilizados para la identificación de las fases de los recubrimientos.

Aleación base Ni	Circona-Alúmina	Al_2O_3 .Aglomerado	8YSZ _{Aglomerado}
96 – 210 – 2246,	96 – 230 – 0297	96 – 120 – 0016	96 – 500 – 0029
96 – 901 – 1507,	96 – 210 – 0390	96 – 900 – 7497	96 – 900 – 5835
96 – 900 – 2320,	96 – 500 – 0039	96 – 101 – 0462	96 – 230 – 0298
96 – 431 – 3211,	96 – 100 – 0018	96 – 201 – 5531	
96 – 200 – 5763	96 – 431 – 3218		
	96 – 101 – 0462		
	96 – 120 – 0016		

Fuente: el autor.



1.c – Ni_4O , 2.o – $Fe_{12}Al_8Si_{16}$, 3.m – $Ni_{1,97}Fe_{2,03}$

Figura 3.21: Patrón de difracción de recubrimientos obtenidos para la capa de anclaje, con llama oxidante y con una distancia de proyección de 15cm.Fuente: el autor.

Tabla 3.14: Porcentaje de las fases presentes en el recubrimiento de la capa de anclaje.

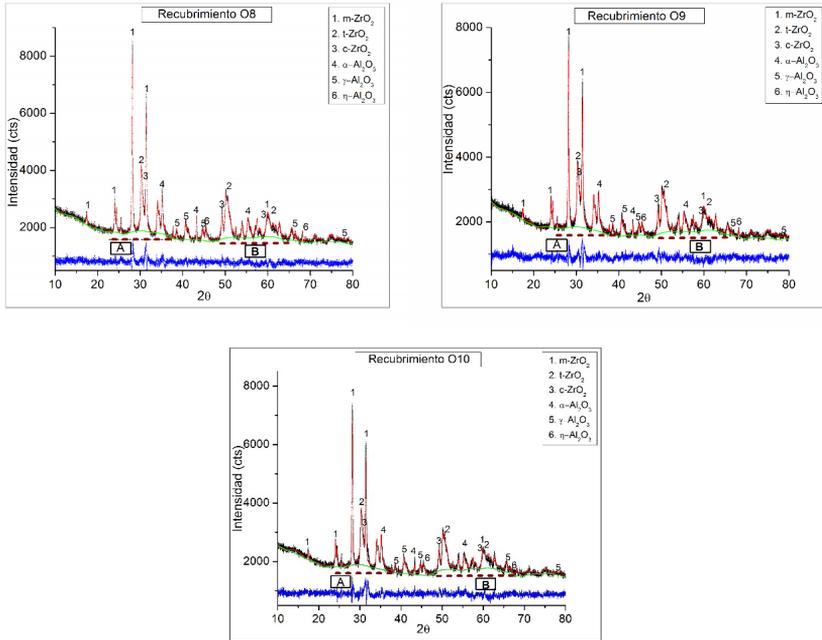
Código muestra	Porcentaje en masa de las fases (%)				
	$c - Ni_4O$	$m - Ni_{1,97}Fe_{2,03}$	$o - Fe_{12}Al_8Si_{16}$	$c - Fe_{24}O_{32}$	$c - Cu_4O$
Anclaje	57,1	15,8	25,2	1,6	0,3

Fuente: el autor.

En la Figura 3.22, aparecen los patrones de difracción y refinamientos de las capas de “circona-alúmina”, obtenidos con las llamas oxidantes y nombrados como O8, O9, O10. De igual forma, en la Figura 3.23, están los patrones de difracción junto con los refinamientos para las capas obtenidas con llamas superoxidantes, nombrados como: SO8, SO9, SO10. En general, los recubrimientos obtenidos con llamas oxidantes y superoxidantes, están constituidos principalmente por las fases: $m - ZrO_2$, $t - ZrO_2$, $c - ZrO_2$, $\alpha - Al_2O_3$, $\gamma - Al_2O_3$ y $\eta - Al_2O_3$. En la Tabla 3.15, se encuentran los porcentajes de las fases presentes correspondientes a la parte cristalina de la muestra. Las fases que predominan son circona monoclinica y alúmina alpha, las cuales son aportadas desde los polvos de partida, lo que indica que hubo partículas que no alcanzaron el punto de fusión; sin embargo, también están presentes las fases cúbica y tetragonal de la circona, las cuales son retenidas gracias a la presencia de óxidos de itrio y hafnio. Las fases γ y η de la alúmina corresponden a partículas que se fundieron y solidificaron en estas fases, siendo la fase η metatestable o de transición. Resultados similares fueron obtenidos por Y. Zheng et al. [61].

En cada patrón de difracción se diferencian dos zonas con las letras A y B, correspondientes a la parte amorfa, la primera en $22 - 37^\circ$ y la segunda en $52 - 65^\circ$, los recubrimientos con llamas oxidantes parecen tener un menor porcentaje de amorficidad. Resultados similares han sido encontrados por otros investigadores. Según Fauchais et al. [63] las fases amorfas siempre están presentes y se forman por las altas velocidades de enfriamiento hasta de 600×10^6 K/s, en un proceso de pulverización por plasma convencional utilizando partículas de tamaño micrométrico. McDonald et al. [64, 65], reportaron velocidades de enfriamiento de los *splat* en el orden de 10^7 K/s y 10^8 K/s, dependiendo del material de aporte y del sustrato.

En sistemas compuestos como la circona-alúmina, la formación de fases amorfas es más severa a causa de la diferencia de tamaño atómico entre Al y Zr. De hecho, hay informes de recubrimientos casi completamente amorfos, obtenidos por APS del material compuesto de circona estabilizada con



1. $m - ZrO_2$ 2. $\alpha - Al_2O_3$ 3. $t - ZrO_2$ 4. $c - ZrO_2$

Figura 3.22: Patrones de difracción de recubrimientos obtenidos con el polvo compuesto zircona-alúmina, con una llama oxidante. Fuente: el autor.

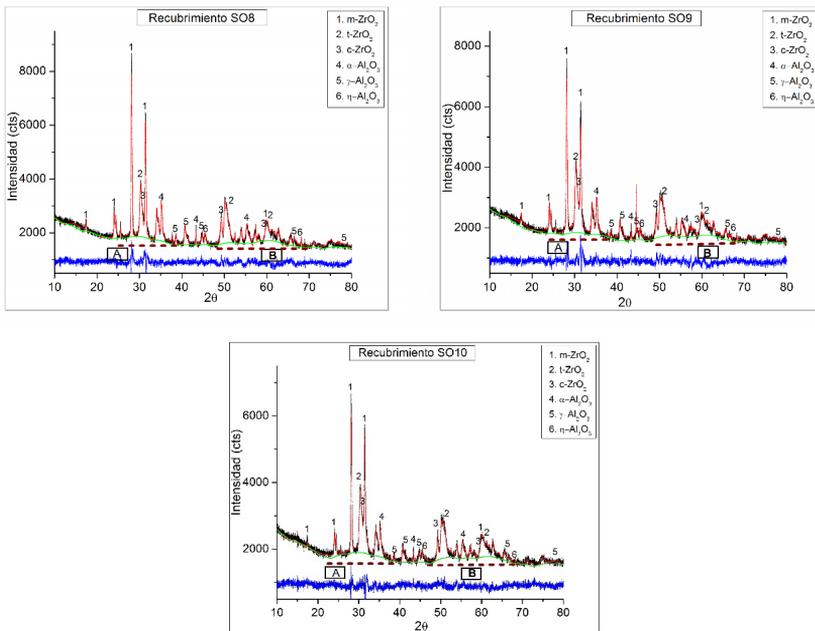
alúmina [59]. J. Suffner et al. [66] reportan un 29 % de amorficidad en recubrimientos obtenidos en la composición eutéctica de la zircona-alúmina.

Tabla 3.15: Porcentaje de las fases (%), de los recubrimientos de la capa superior cerámica.

Código muestra	Porcentaje de las fases (%)					
	$m - ZrO_2$	$t - ZrO_2$	$c - ZrO_2$	$\alpha - Al_2O_3$	$\gamma - Al_2O_3$	$\eta - Al_2O_3$
O8	51,7	6,4	21,9	15,4	3,2	1,4
O9	51,6	4,8	26,9	13,9	2,3	1,5
O10	49	15,6	9,6	15,2	9,8	1,7
SO8	55,3	14,7	4,8	16,8	2,3	6,1
SO9	48,7	9,2	23,7	11,3	6,2	0,8
SO10	47,1	7	27,2	6,1	12	0,7

Fuente: el autor.

De acuerdo con los resultados se puede concluir que los recubrimientos que presentan mayor porcentaje de circona cúbica (c) y tetragonal (t) son en orden el SO9 y O9, es decir, que bajo estas condiciones se encuentran las mejores propiedades estructurales de la circona; particularmente para la distancia de 9 cm, el recubrimiento que presenta el menor porcentaje de estas fases es el SO8, lo cual indica que para esta condición el tiempo de residencia de las partículas en la llama no es suficiente para fundir la mayoría de las partículas. De igual forma se observa que el recubrimiento que presenta el mayor porcentaje de fase blanda de la alúmina $\gamma - Al_2O_3$ es el SO10, de donde se deduce que gran parte de las partículas de alúmina alcanzaron su punto de fusión, además que en los recubrimientos obtenidos con llamas SO la fase $\gamma - Al_2O_3$ aumenta con la distancia de proyección; lo cual es de esperarse, ya que al aumentar la distancia de proyección, las partículas permanecen más tiempo dentro de la llama. De acuerdo con la Figura 3.13 la longitud total de la llama es de 11,1 cm.

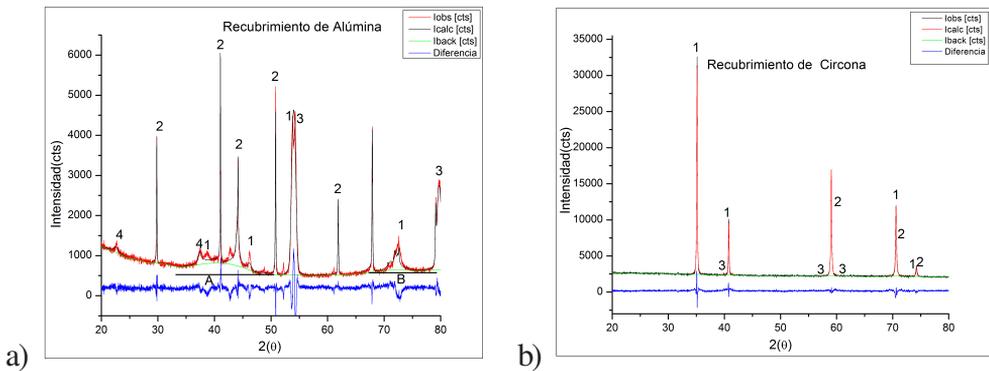


1. $m - ZrO_2$ 2. $\alpha - Al_2O_3$ 3. $t - ZrO_2$ 4. $c - ZrO_2$

Figura 3.23: Patrones de difracción de recubrimientos obtenidos con el polvo compuesto circona-alúmina, con llama superoxidante. Fuente: el autor.

En general, para los recubrimientos obtenidos con llamas SO el porcentaje de fase $t - ZrO_2$ y $c - ZrO_2$, aumenta con la distancia de proyección, lo que se debe a un mayor poder energético de la llama y a un mayor tiempo de residencia de las partículas en la llama. Estos resultados están de acuerdo con lo encontrado en la simulación en la sección 3.4.1

En la Figura 3.24, aparecen los patrones de difracción junto con los refinamientos de las capas $Al_2O_3(Recubrimiento)$ y $8YSZ(Recubrimiento)$. Los recubrimientos obtenidos con la alúmina aglomerada presentan las siguientes fases: $\eta - Al_2O_3$, $\alpha - Al_2O_3$, $\gamma - Al_2O_3$ y los obtenidos con circonita aglomerada constituidos por: $c - ZrO_2$, $t - ZrO_2$, $o - ZrO_2$, cuyos porcentajes se encuentran en la Tabla 3.16. Para el caso de los recubrimientos de alúmina se observan dos zonas amorfas marcadas como A y B. El porcentaje de la zona amorfa ha sido determinada por algunos autores como M.L. Gualtieri et al. [67] quienes reportaron un 12 % de amorficidad en recubrimientos de alúmina. Para los recubrimientos con circonita hay un gran porcentaje de circonita cúbica y no se observa la presencia de fases amorfas, esto también fue encontrado por F. Tarasi et al. [68] donde mostraron recubrimientos de circonita totalmente en fase tetragonal.



a) 1. $\eta - Al_2O_3$, 2. $\alpha - Al_2O_3$, 3. $\gamma - Al_2O_3$, 4. Al_2O_3 b) 1. $c - ZrO_2$,
2. $t - ZrO_2$, 3. $o - ZrO_2$

Figura 3.24: Patrones de difracción de recubrimientos obtenidos con a) Alúmina nanométrica aglomerada. b) Recubrimientos de circonita nanométrica aglomerada. Fuente: el autor.

Tabla 3.16: Porcentaje de las fases de los recubrimientos obtenidos con los polvos aglomerados.

Código muestra	Porcentaje de las fases (%)			
	Al_2O_3 Aglomerado	$\eta - Al_2O_3$	$\alpha - Al_2O_3$	$\gamma - Al_2O_3$
36,6		28,4	21,1	13,0
8YSZAglomerado	$c - ZrO_2$	$t - ZrO_2$	$o - ZrO_2$	
	83	14,1	2,9	

Fuente: el autor.

3.7 MORFOLOGÍA DE LOS RECUBRIMIENTOS

3.7.1 Recubrimientos obtenidos como capa de anclaje

En la Figura 3.25, se presenta la morfología del recubrimiento de la capa de anclaje, se observan las lamellas formadas por partículas completamente fundidas de diferentes tamaños, así como defectos de apilamiento y microporos propios de este tipo de recubrimientos. El espesor promedio es de $249 \mu m$, con una porosidad promedio de $4,9 \pm 1,6 \%$, la cual es inferior a la reportada por otros autores ($7,2 \pm 1,6 \%$ y $23,7 \pm 3,4 \%$) para recubrimientos similares [15, 65]. Lo anterior permite inferir que los parámetros utilizados para la proyección de esta capa (ver Tabla 3.9) son adecuados, ya que permiten fundir la mayor cantidad de partículas del polvo de partida y tener una buena mojabilidad con el sustrato, con una menor porosidad.

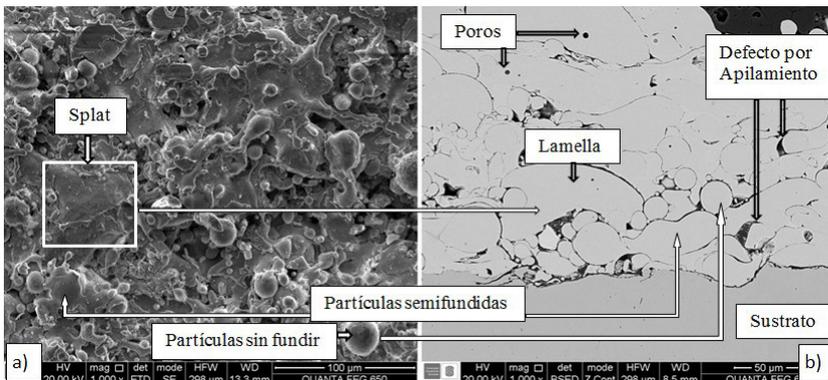


Figura 3.25: Micrografías MEB de la estructura del recubrimiento obtenido para capa de anclaje a partir de polvos de una aleación base Ni. a) Parte superficial del recubrimiento. b) Imagen del corte transversal del mismo recubrimiento. Fuente: el autor.

3.7.2 Recubrimientos obtenidos con el polvo circonita-alúmina

En las Figuras 3.26 y 3.27, se presenta la morfología de los recubrimientos obtenidos con llamas oxidantes (O8, O9, O10) y con llamas superoxidantes (SO8, SO9, SO10), respectivamente. La parte a) de las figuras corresponde a la superficie del recubrimiento, donde se aprecian principalmente aspectos como: *splats* (1), zonas bimodales (2), grietas (3), burbujas (4) y defectos de apilamiento (5). Mientras que la parte b) corresponde a la micrografía de un corte transversal del recubrimiento, en la cual se observan: lamellas (1), zonas bimodales (2), grietas (3), poros (4), defectos de apilamiento (5) y el sustrato (6). Los *splats* son formados por partículas fundidas que al chocar con la superficie se aplanan en forma de disco o salpicadura. Las lamellas son el resultado de las partículas bien fundidas y se forman paralelas al sustrato. Las zonas bimodales provienen de partículas nanométricas aglomeradas (ver Figura 3.6), que forman las partículas micrométricas, las cuales al pasar por la llama se funden parcialmente, quedando partículas sin fundir atrapadas por otras que se han fundido completamente. La formación de dichas zonas también fue reportada por A. González et al. [10], para recubrimientos conseguidos con el mismo polvo, pero donde se usó plasma atmosférico para la obtención de los recubrimientos. Dichas zonas bimodales mejoran las propiedades mecánicas de los recubrimientos, como la resistencia a la fractura, ya que impiden la propagación de grietas al disiparse la energía en las zonas nanométricas [10]. Cuando las partículas alcanzan su temperatura de fusión, empiezan rápidamente a fundirse y evaporarse, lo que ocasiona que se formen burbujas, al enfriarse rápidamente [6]. Las grietas se generan por el impacto y la rápida solidificación de los *splat* y son típicas de este tipo de recubrimientos [6, 15, 70]. Los defectos de apilamiento suceden por las irregularidades del sustrato o de capas previamente depositadas [10]. Los poros circulares corresponden a burbujas provenientes de la evaporación parcial de las partículas.

En las imágenes de las Figuras 3.26 y 3.27, aparecen zonas de color blanco, gris oscuro y gris claro; donde las zonas blancas corresponden a la fase de ZrO_2 , las de color gris oscuro a la fase de Al_2O_3 y las lamellas de color gris claro están asociadas a una solución sólida de ZrO_2 y Al_2O_3 . Algunos investigadores reportan resultados similares en recubrimientos hechos con el mismo polvo, pero usando proyección térmica por plasma APS convencional y el material de aporte en polvo y en suspensiones [69, 71].

Se encontraron porosidades de aproximadamente el 5 % para los recubrimientos logrados con una llama oxidante y entre el 6 y 9 % para la llama súperoxidante (ver Tabla 3.17). Lo que deja ver una relación entre la porosidad y el tipo de llama, donde la porosidad para los recubrimientos conseguidos con llamas oxidantes es menor que para las obtenidas con llamas superoxidantes. Este comportamiento también fue encontrado por C. Cano et al., quienes observaron que al bajar la temperatura de la llama, el tamaño del *splat* disminuye y la cantidad de partículas sin fundir aumenta y, por lo tanto, la porosidad se incrementa; sin embargo, también influye la distancia de proyección [26].

En la Tabla 3.17 se encuentran los datos de porosidad, tamaño de poro y densidad para los recubrimientos obtenidos con el polvo “circona-alúmina”. Los resultados muestran que la porosidad tiende a disminuir al aumentar la distancia de proyección en los recubrimientos conseguidos con llamas superoxidantes, ver Figura 3.28. Esto se debe a que al aumentar la distancia entre el sustrato y la boquilla de la antorcha, las partículas permanecen más tiempo en la llama, lo que facilita la fusión de un mayor número de partículas y como resultado se tiene un recubrimiento más uniforme. Las porosidades encontradas son menores con respecto a las reportadas por A. González et al., entre 15 y 18 % aproximadamente [72], quienes hicieron recubrimientos con el mismo polvo e igual técnica pero con parámetros de proyección diferentes. El área de poro es mayor para los recubrimientos obtenidos con llamas superoxidantes, esto se debe a que, como se mencionó, hay un mayor número de partículas semifundidas, lo que ocasiona defectos de apilamiento.

Tabla 3.17: Propiedades físicas de los recubrimientos cerámicos.

Muestra	Área promedio(μm^2)	% Porosidad	Densidad kg/m^3
O8	14,9±1,2	5,3±0,9	5884,5
O9	15,4±1,7	5,1±0,9	6272,6
O10	16,1±1,6	5,4±1,2	6281,6
SO8	18,2±1,3	9,1±1,1	5918,7
SO9	17,7±1,5	6,9±1,1	5924,2
SO10	17,0±1,9	5,8±0,9	6153,6
Al_2O_3 Aglomerado	15,56±2,1	5,38±1,4	5657,9
8YSZ _{Aglomerado}	15,27±2,2	6,71±1,7	6620,9

Fuente: el autor.

En conclusión, los recubrimientos logrados con llamas superoxidantes tienen una mayor porosidad, la cual disminuye con la distancia de proyección; así mismo, el tamaño de poro es mayor para estos recubrimientos. La condición en la cual se obtiene una mayor porosidad es para una llama superoxidante a una distancia de 8cm (SO8). Esto se aprecia también en la Figura 3.27, donde hay una mayor cantidad de poros en la superficie del recubrimiento, lo cual es predicho también por la simulación de la sección 3.4.1, donde bajo esta condición se presenta mayor probabilidad de salpicadura.

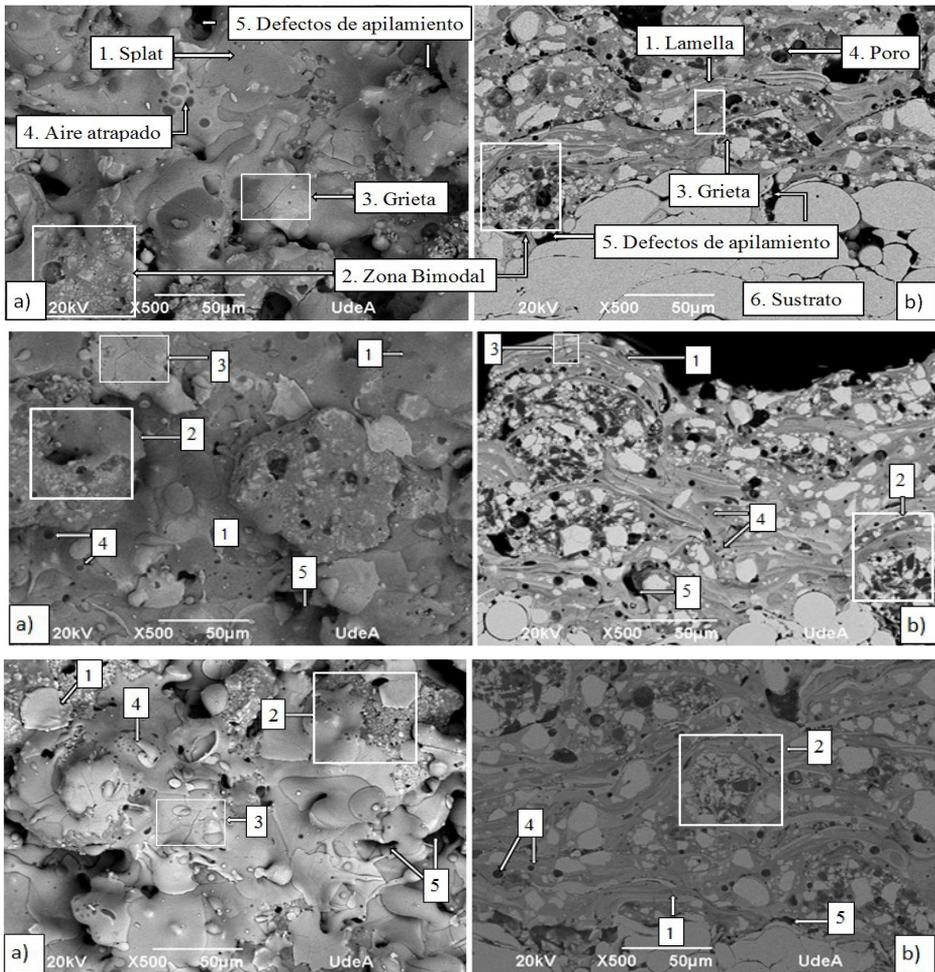


Figura 3.26: Micrografías MEB de la estructura de los recubrimientos obtenidos con los polvos de “circonita-alúmina” con llama oxidante a tres distancias de proyección 8, 9 y 10cm . (O8, O9, O10). Fuente: el autor.

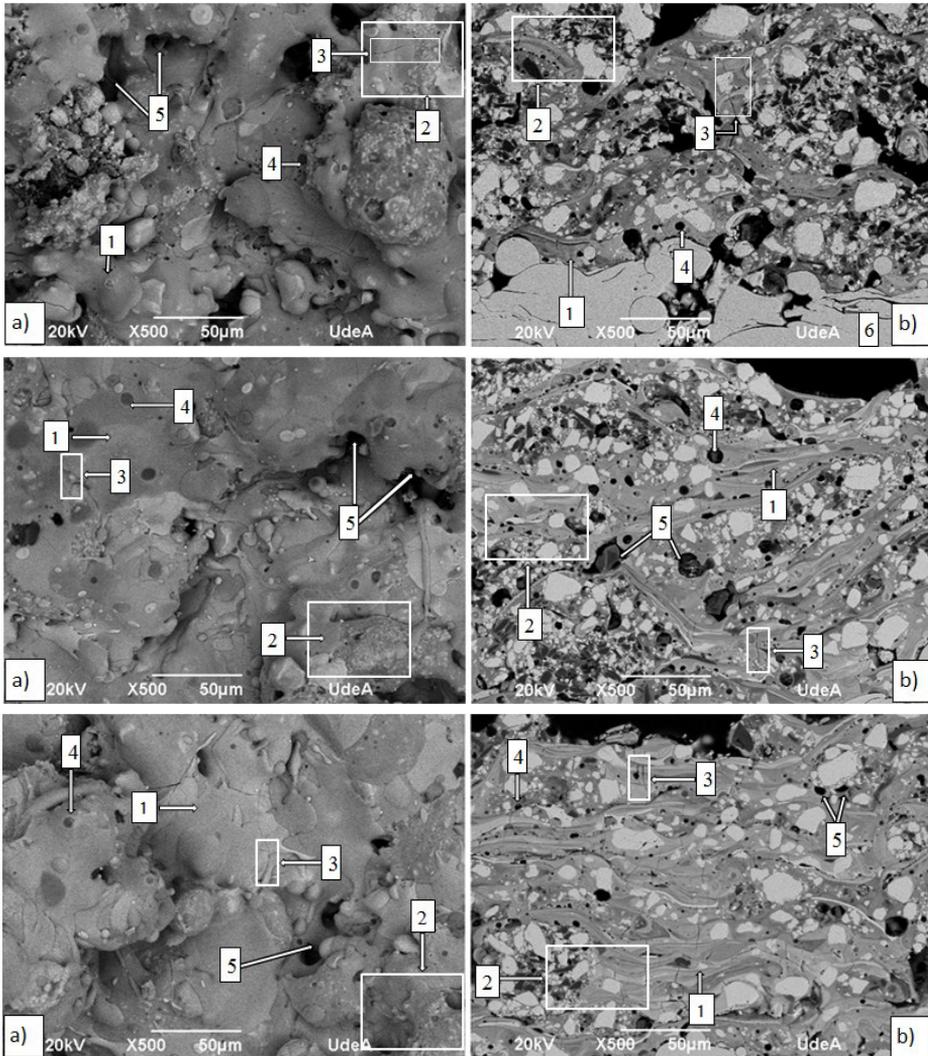


Figura 3.27: Micrografías MEB de la estructura de los recubrimientos obtenidos con los polvos de “circona-alúmina”, con llama súperoxidante a tres distancias de proyección 8, 9 y 10cm.(SO8, SO9, SO10). Fuente: el autor.

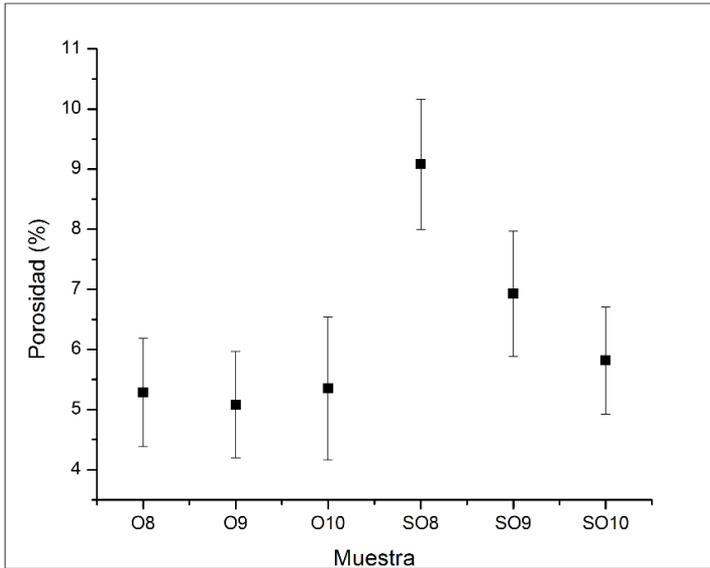


Figura 3.28: Porosidad de los recubrimientos conseguidos con el polvo circonita-alúmina, con llamas oxidante y súperoxidante a las diferentes distancias de trabajo. Fuente: el autor.

3.7.3 Recubrimientos obtenidos con los polvos nanométricos aglomerados

Al_2O_3 _{Aglomerado} y 8YSZ_{Aglomerado}

En las Figuras 3.29, 3.30, se encuentra la morfología de los recubrimientos obtenidos con los polvos nanométricos aglomerados de Al_2O_3 _{Aglomerado} y 8YSZ_{Aglomerado}, respectivamente. Los recubrimientos de Al_2O_3 _{Aglomerado}, en su superficie muestran *splat* en forma de disco, lo que indica que las partículas aglomeradas fueron fundidas; sin embargo, en el interior de estos discos se encuentran partículas nanométricas sin fundir, que dan lugar a la formación de zonas bimodales. El recubrimiento se ve uniforme con grietas en el interior de las lamellas, generadas por el impacto y el rápido enfriamiento; no se aprecian mayores defectos por apilamiento, se observan huellas de burbujas formadas por material evaporado, lo que permite decir que algunas partículas se fundieron, por lo menos el 70 % [6]. En cuanto a la morfología de la sección transversal, se aprecian las lamellas completamente diferenciadas muy ordenadas. De igual manera se observan microgrietas transversales interlamellares. Las estructuras bimodales no se diferencian debido al acabado a espejo de la superficie. Recubrimientos similares fueron conseguidos por

J. Nohava et al. [73], para recubrimientos de alúmina pero con partículas de polvo de 30 a 80 μm , lo que les permitió obtener recubrimientos de 1,23 mm de espesor y porosidades de 6,3 %.

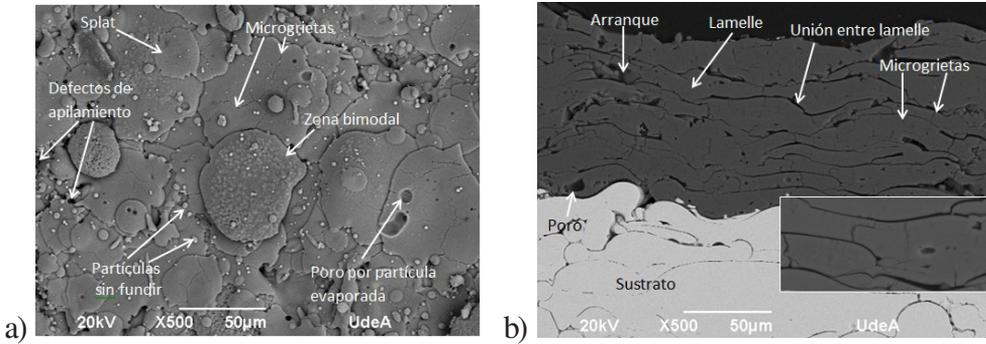


Figura 3.29: Micrográficas MEB de la estructura de los recubrimientos obtenidos con los polvos de Al_2O_3 Aglomerado. a) Superficie del recubrimiento. b) Morfología por la parte transversal. Fuente: el autor.

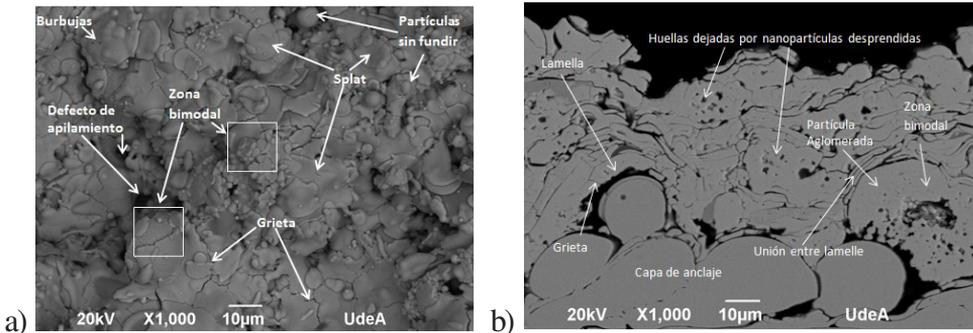


Figura 3.30: Micrográficas MEB de la estructura de los recubrimientos obtenidos con los polvos de 8YSZ Aglomerado. a) Superficie del recubrimiento. b) Morfología por la parte transversal. Fuente: el autor.

Con respecto a los recubrimientos 8YSZ Aglomerado, se observan las estructuras bimodales formadas por partículas aglomeradas semifundidas, también se notan *splat* en forma de disco, formadas por las partículas pequeñas que se fundieron completamente. Por la cara transversal se aprecia la falta de mojabilidad con el sustrato, debido a las partículas semifundidas que no logran acomodarse a las imperfecciones de este, además aparecen grietas que atraviesan el recubrimiento e interlamellares. Por otro lado, el recubrimiento no tiene un espesor uniforme.

En conclusión, la energía suministrada a las partículas porosas de alúmina aglomerada fue suficiente para fundir las partículas y obtener estructuras bimodales. Para los recubrimientos obtenidos con partículas densas de la circonita aglomerada, se puede concluir que la energía suministrada a las partículas no alcanzó para lograr un mayor porcentaje de fusión del polvo, lo cual obedece al alto punto de fusión de la circonita y a que las partículas son densas.

3.8. PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS

La Figura 3.31 muestra las curvas características para la dureza de recubrimientos cerámicos versus la carga aplicada. Las curvas indican un comportamiento típico para un cerámico frágil, con una sobrestimación de la dureza para bajas cargas, la cual es debida a la recuperación elástica excesiva y a una subestimación con cargas altas por fractura del cerámico. La “carga crítica”, se presentó en la zona donde se estabiliza el valor de dureza; para el caso de los recubrimientos obtenidos con llamas oxidantes, dicha carga está entre 115 y 150 g, por lo que se escogió una carga de 120 g para determinar la dureza. De igual manera, para recubrimientos obtenidos con llamas superoxidantes la carga está entre 120 y 180 g, se escogió un valor de 150 g para determinar la dureza. Es de notar que los valores de desviación estándar son altos debido a los defectos estructurales propios de este tipo de recubrimientos, lo que ocasiona que las propiedades mecánicas de materiales con la misma composición química sean diferentes.

En la Figura 3.32 se muestran curvas de dureza versus carga, características para los recubrimientos Al_2O_3 Aglomerada y de 8YSZ Aglomerado. Para los recubrimientos de alúmina, la dureza se estabiliza para cargas entre 90 y 110 g, por lo que se escogió una carga crítica de 100 g para determinar su dureza. De la misma forma, para los recubrimientos de circonita la dureza tiende a estabilizarse con una carga entre 50 y 65 g, por lo que se escoge una carga de 60 g. Se aprecia una mayor dispersión en los datos del recubrimiento 8YSZ Aglomerado de donde se puede inferir que este tiene una mayor cantidad de defectos estructurales.

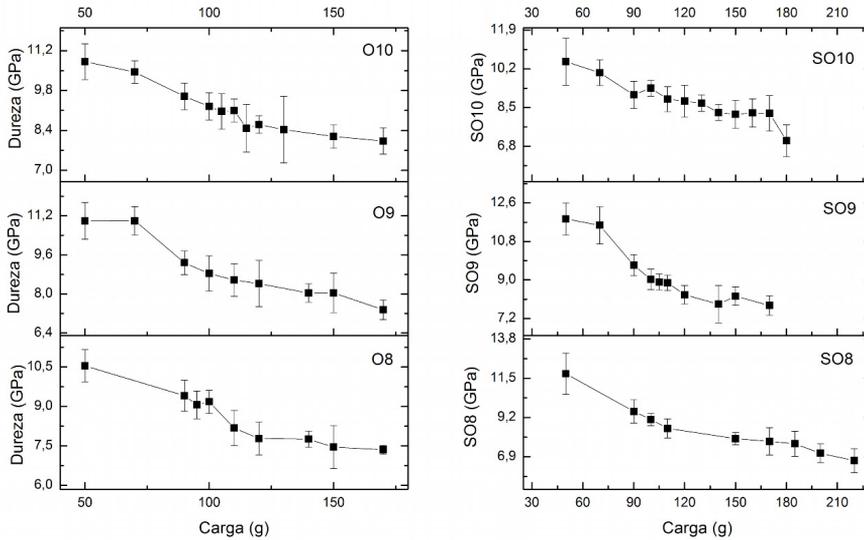


Figura 3.31: Curva característica para determinar la carga crítica de los recubrimientos de “circona-alúmina”. Fuente: el autor.

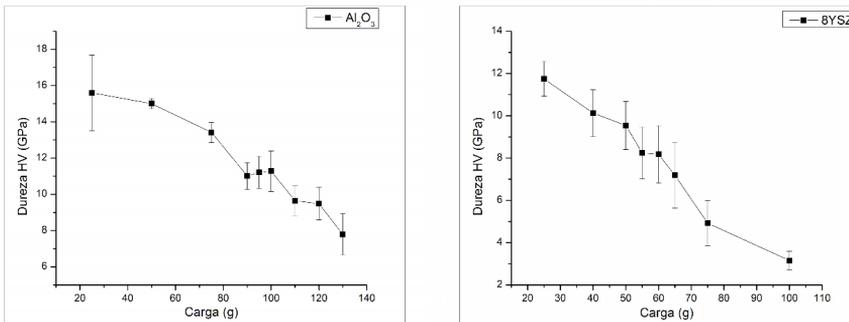


Figura 3.32: Curvas características para determinar la carga crítica de los recubrimientos de Al₂O₃Aglomerada y 8YSZAgglomerado. Fuente: el autor.

En la Tabla 3.18, están las propiedades medidas por microindentación. Los valores de microdureza están en un rango $7,8 \pm 0,6$ y $8,6 \pm 0,4$ GPa. Es conocido que la medida de la microdureza en recubrimientos obtenidos por proyección térmica es ampliamente afectada por los defectos propios de este tipo de recubrimientos [6, 15] y por la microestructura; los resultados aquí lo confirman; por ejemplo, el recubrimiento SO8 presenta el mayor porcentaje de

fase dura $\alpha - Al_2O_3$, el menor porcentaje de fase blanda $\gamma - Al_2O_3$, y a su vez es el recubrimiento que presenta mayor grado de porosidad, lo que hace que el valor efectivo de la dureza baje. En el caso del recubrimiento SO10 tiene el porcentaje de fase γ más alto, sin embargo es 64 % menos poroso que el SO8, lo que hace que la dureza aumente, de esta manera se compensa la porosidad y el porcentaje de fase dura y blanda de la alúmina y como resultado se obtienen valores de dureza similares. A. González et al., hicieron recubrimientos con el mismo polvo por proyección térmica por llama FS, obtuvieron durezas entre 2,02 y 6,22 *GPa* [69]. Los mismos autores, en otra de sus investigaciones, reportan durezas de 10,1 *GPa* para recubrimientos conseguidos con el mismo polvo pero por proyección térmica por plasma atmosférico APS, la cual es superior a la encontrada en este trabajo; esto se justifica en un menor porcentaje de porosidad y una mayor cantidad de partículas fundidas, lo cual es propio para recubrimientos obtenidos por APS [44].

En el caso de los recubrimientos conseguidos con polvos nanométricos aglomerados Al_2O_3 _{Aglomerada} y 8YSZ_{Aglomerado}, se obtuvo un valor de $8,1 \pm 0,9$ *GPa* y de $6,1 \pm 1,1$ *GPa* respectivamente. El bajo valor de la dureza de la alúmina se debe al mayor porcentaje de fase gamma presente en el recubrimiento en relación con la concentración de la fase metaestable η y la fase α . Con respecto al resultado para el recubrimiento de circonita, se justifica en la presencia de un gran número de defectos estructurales, debido a que existe gran cantidad de partículas semifundidas. Los valores que pueden alcanzar la alúmina y la circonita son 15,7 *GPa* y 13,24 *GPa*, respectivamente [74].

3.8.1 Módulo de elasticidad

La dureza Knoop (*HK*), para los recubrimientos de “circonita-alúmina” se determinó con una carga de 500 g, y para los recubrimientos de polvos aglomerados Al_2O_3 _{Aglomerada} y 8YSZ_{Aglomerado}, con una carga de 300 g.

Para los recubrimientos de “circonita-alúmina” el que obtuvo mayor módulo de elasticidad fue el O9, es decir, el obtenido con una distancia de 9 cm con una llama oxidante. Con respecto a la tenacidad a la fractura, el recubrimiento de “circonita-alúmina” que logró mayor tenacidad fue el SO9, el cual también obtuvo el mayor porcentaje de fase tetragonal y cúbica de la circonita. Estas fases son las que le confieren mayor tenacidad a la fractura.

Tabla 3.18: Propiedades mecánicas de los recubrimientos cerámicos.

Muestra	Microdureza HV (GPa)	Módulo de elasticidad E (GPa)	Tasa desgaste $\times 10^{-4}$ [mm ³ /Nm]	Tenacidad a la fractura $\times 10^{-5}$ MPa√m
O8	7,8 ± 0,6	68,6 ± 16,0	1,23 ± 0,13	2,26 ± 0,726
O9	8,4 ± 0,9	130,2 ± 29,7	1,73 ± 0,313	2,72 ± 0,645
O10	8,6 ± 0,3	81,6 ± 19,6	1,31 ± 0,2	3,37 ± 0,760
SO8	8,0 ± 0,4	89,7 ± 36,9	1,25 ± 0,75	3,27 ± 0,571
SO9	8,3 ± 0,4	82,2 ± 15,0	2,12 ± 0,197	3,67 ± 0,836
SO10	8,2 ± 0,6	74,2 ± 19,9	2,07 ± 0,456	2,87 ± 0,114
<i>Al₂O₃A_{glo}</i>	8,1 ± 0,9	88,5 ± 23	7,68 ± 4,81	1,21 ± 0,501
<i>8YSZA_{glo}</i>	6,1 ± 1,1	46,6 ± 13,8	8,6 ± 1,01	1,95 ± 0,534

Fuente: el autor.

La dispersión de datos de microdureza, módulo de elasticidad y tenacidad a la fractura se trató usando el análisis estadístico de Weibull. La función de distribución Weibull está dada por:

$$\ln \left\{ \ln \left[\frac{1}{1 - F(x)} \right] \right\} = \beta [\ln(x) - \ln(x_0)] \tag{3.1}$$

Donde F(x) es la función de densidad acumulada de probabilidad; x es la propiedad para analizar; x₀ es el factor de escala y β es el módulo de Weibull. Una gráfica de Weibull, se puede conseguir a partir de la Ecuación 3.1 de la cual se obtiene el módulo de Weibull que es la pendiente de la curva de la probabilidad acumulada. El módulo de Weibull refleja la dispersión de los datos dentro de la distribución, un módulo de Weibull alto representa una buena confiabilidad del diseño, una pendiente abrupta significa un cerámico con un rango angosto de tamaño de defectos, lo que ayuda con el diseño de componentes mas confiables [75]. Cuanto mayor sea el valor β, menor será el grado de dispersión de la propiedad, un módulo de Weibull entre 10 y 20 es propio de cerámicos avanzados [75], lo que indica mayor homogeneidad de la microestructura. Algunos autores, como [76], incluyen este tipo de análisis.

En las Figuras 3.33 a la 3.40, se observan las curvas del modelo estadístico Weibull para las propiedades mecánicas de los recubrimientos. En ellas se aprecia una distribución de Weibull monomodal para todas las propiedades mecánicas, lo cual es característico de este tipo de recubrimientos. Los

resultados de microindentación estuvieron influenciados por la presencia de la estructura bimodal y por la morfología no uniforme de los recubrimientos, la cual no aparece reflejada en la distribución Weibull debido a que el área del contacto del indentador abarca zonas monomodales y bimodales. El módulo de Weibull muestra que la dureza para este tipo de recubrimientos es bastante uniforme, pues en todos los casos se obtiene una constante de Weibull superior a 10, teniendo en cuenta que para cerámicos avanzados está constante esta entre 10 y 20. No ocurre lo mismo con el módulo de elasticidad y la tenacidad a la fractura, aunque el recubrimiento SO8, tiene un módulo cercano a 10, lo que indica que esta propiedad es más uniforme que en los otros recubrimientos.

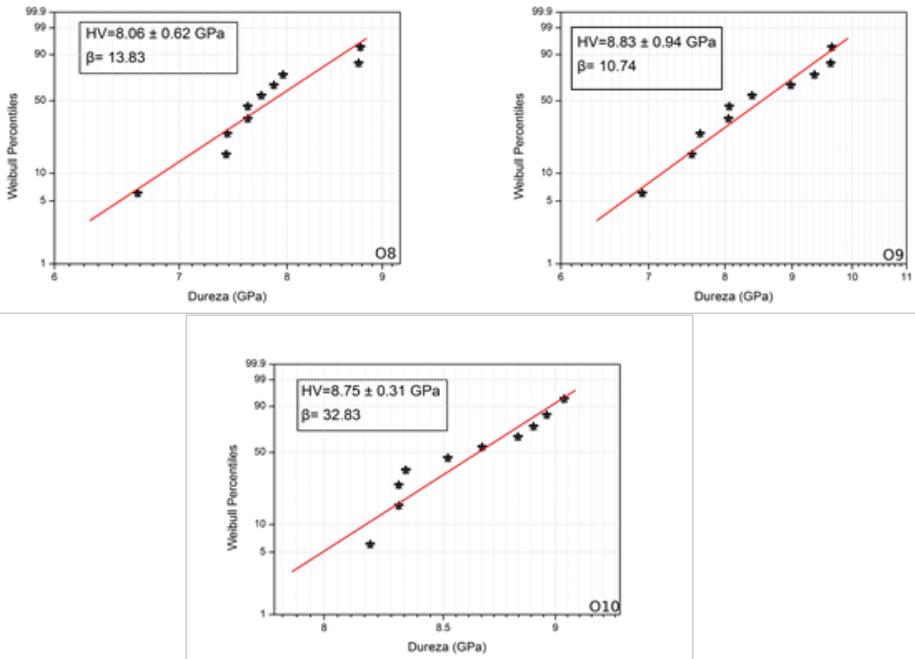


Figura 3.33: Curvas del modelo estadístico Weibull para la dureza de los recubrimientos nombrados como O8, O9 y O10. Fuente: el autor.

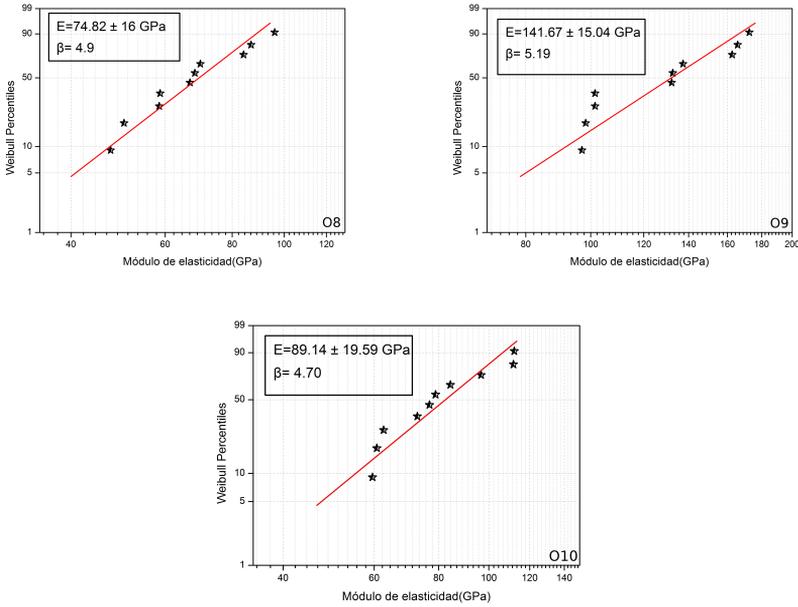


Figura 3.34: Curvas del modelo estadístico Weibull para el módulo de elasticidad de los recubrimientos nombrados como O8, O9 y O10. Fuente: el autor.

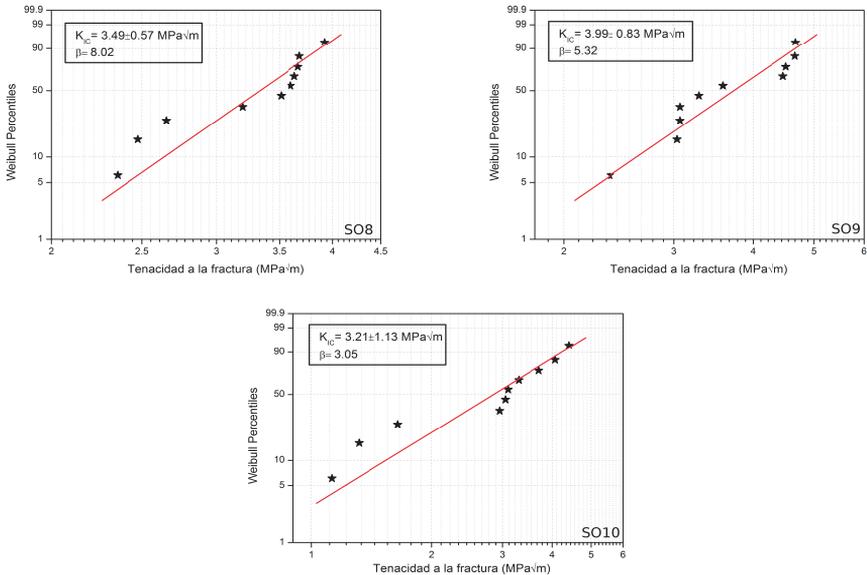
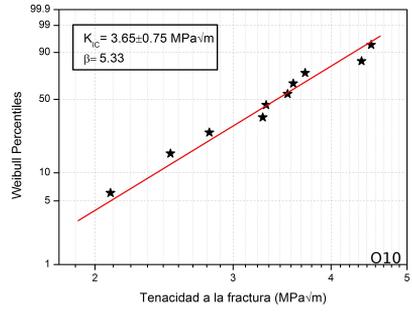
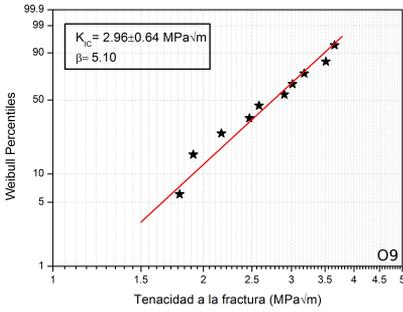


Figura 3.35: Curvas del modelo estadístico Weibull para la tenacidad a la fractura de los recubrimientos nombrados como SO8, SO9, SO10, O9 Y O10. Fuente: el autor.



Continuación Figura 3.35.

De acuerdo con la Figura 3.39, el módulo de Weibull para la dureza de los recubrimientos de Al_2O_3 Aglomerada, es alto y se comporta como materiales avanzados, mientras que para los recubrimientos de $8YSZ$ Aglomerado el módulo de Weibull tiene valores de cerámicos convencionales. Este valor se puede mejorar al cambiar los parámetros de proyección de tal forma que se fundan un mayor número de partículas aglomeradas.

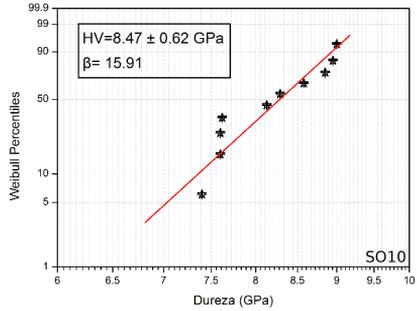
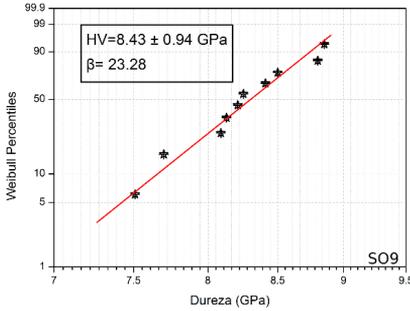


Figura 3.36: Curvas del modelo estadístico Weibull para la dureza de los recubrimientos nombrados como SO9 y SO10. Fuente: el autor.

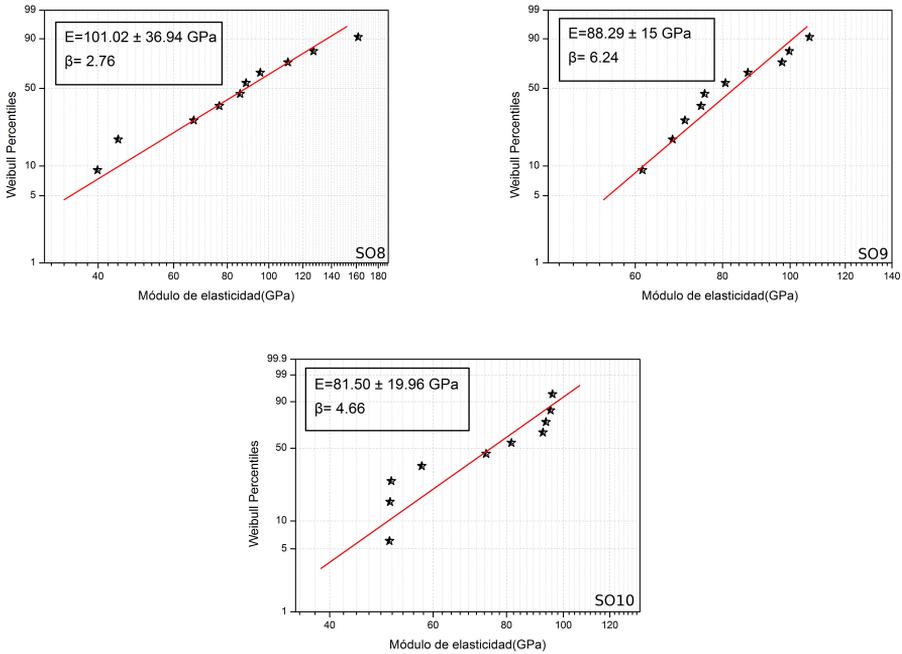


Figura 3.37: Curvas del modelo estadístico Weibull para el módulo de elasticidad de los recubrimientos nombrados como SO8, SO9 y SO10. Fuente: el autor.

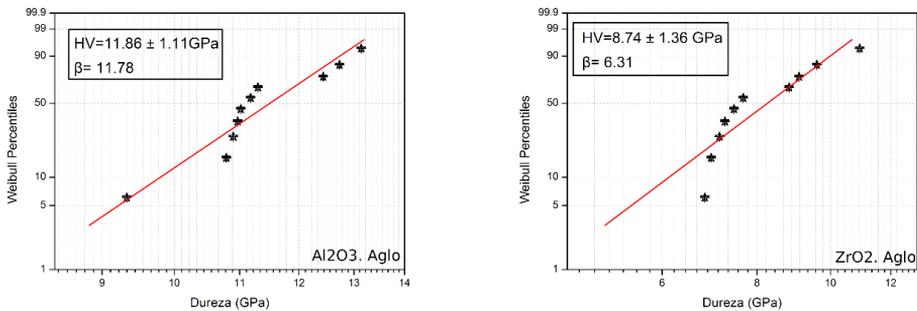


Figura 3.38: Curvas del modelo estadístico Weibull para la dureza de los recubrimientos de Al_2O_3 Aglomerada y $8YSZ$ Aglomerado. Fuente: el autor.

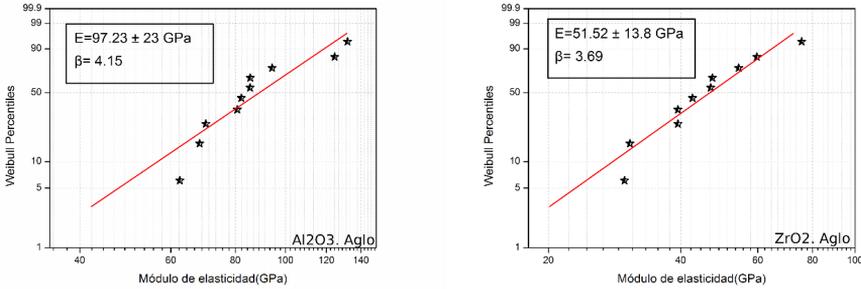


Figura 3.39: Curvas del modelo estadístico Weibull para el módulo de elasticidad de los recubrimientos de Al_2O_3 Aglomerada y $8YSZ$ Aglomerado. Fuente: el autor.

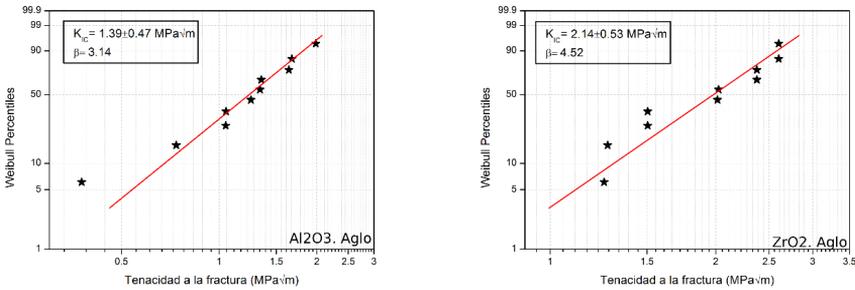


Figura 3.40: Curvas del modelo estadístico Weibull para la tenacidad a la fractura de los recubrimiento de Al_2O_3 Aglomerada y $8YSZ$ Aglomerado. Fuente: el autor.

3.9 EVALUACIÓN TRIBOLÓGICA DE LOS RECUBRIMIENTOS

De los resultados para la resistencia al desgaste mostrados en la Tabla 3.18 se aprecia que el desgaste para los recubrimientos de zircona-alúmina es del mismo orden de magnitud, oscilando entre $1,2$ y $2 \times 10^{-4} mm^3/Nm$, resultados que son mayores que los reportados por A. González et al, [69] de ($4,6 \times 10^{-5} mm^3/Nm$), y del mismo orden de magnitud que los informados por J. Suffner et al. [71] de ($1,103 \pm 0,17 \times 10^{-4} mm^3/Nm$), para este mismo tipo de recubrimiento, pero obtenidos mediante proyección térmica por plasma atmosférico APS. En la Figura 3.41 se presenta la morfología usando MEB de la superficie de la pista de desgaste producida durante el ensayo para una de las muestras. En esta se aprecian zonas de deformaciones dúctiles, las cuales

fueron causadas por contacto entre el recubrimiento y la bola de alúmina usada como contracuerpo [77]. Este fenómeno generó un arrancamiento de partículas (debris) y marcas de abrasión en la superficie de deslizamiento (surcos). Las partículas arrancadas, también generaron deformación plástica, donde aquellas más duras araron la superficie más blanda produciendo cantos, que se aplanaron por el contacto de las continuas pasadas de la bola y formaron protuberancias que se convirtieron en escamas de desgaste por deformación plástica [77]. En la Figura 3.42, aparece la reconstrucción, con un analizador de imágenes, de la huella dejada por las múltiples pasadas de la esfera de alúmina, y en la Figura 3.43, aparece el perfil de la huella dejada, con la que se calculó la tasa de desgaste.

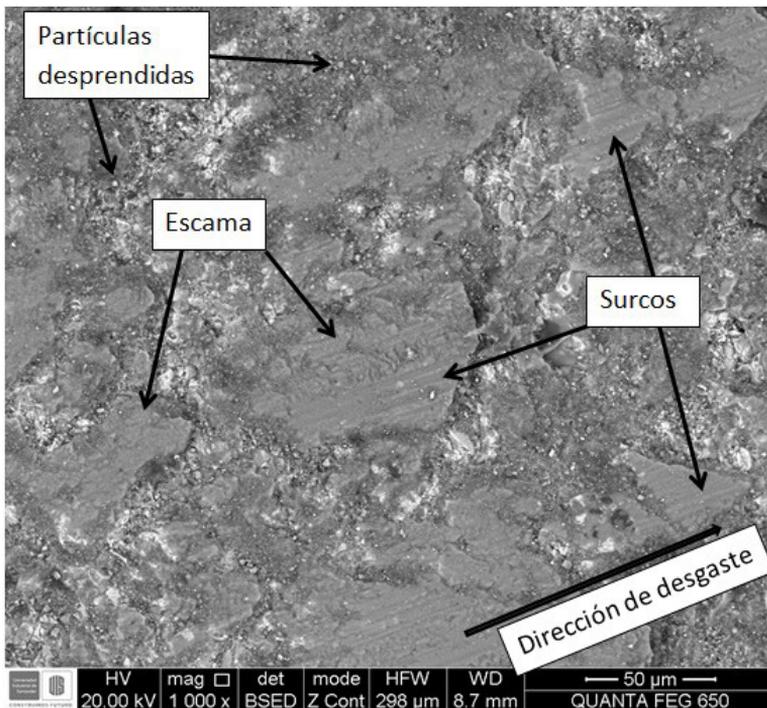


Figura 3.41: Micrografía MEB del perfil de la ranura de desgaste. Fuente: el autor.

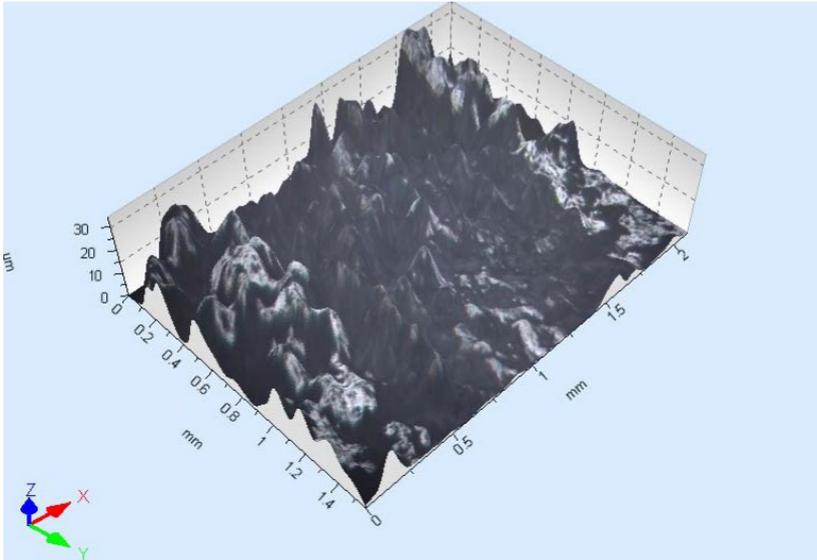


Figura 3.42: Reconstrucción en 3D del camino de desgaste de los ensayos de bola-disco. Fuente: el autor.

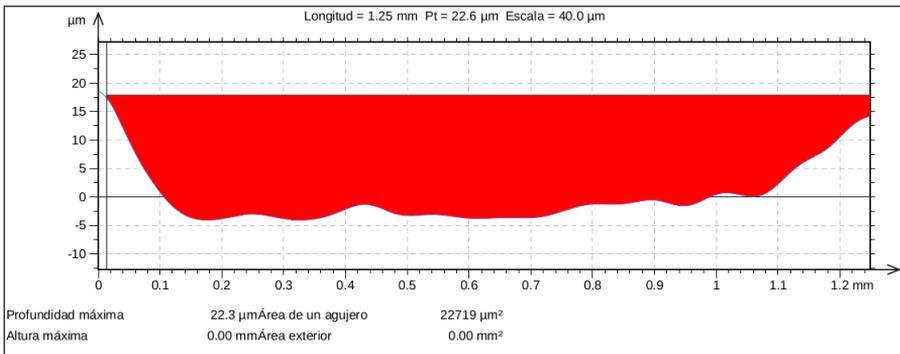


Figura 3.43: Perfil de la huella de desgaste. Fuente: el autor.

Los resultados con respecto al coeficiente de rozamiento entre los recubrimiento y la esfera de alúmina se encuentran ilustrados en la Figuras 3.44 y 3.45. Con relación a los recubrimientos conseguidos con llama superoxidante, presentan un menor coeficiente de rozamiento cuando los recubrimientos son obtenidos a distancias de 9 y 10 cm. En cuanto a los recubrimientos adquiridos con los polvos nanométricos aglomerados el que presenta un menor coeficiente de rozamiento es el recubrimiento 8YSZ_{Aglomerado}.

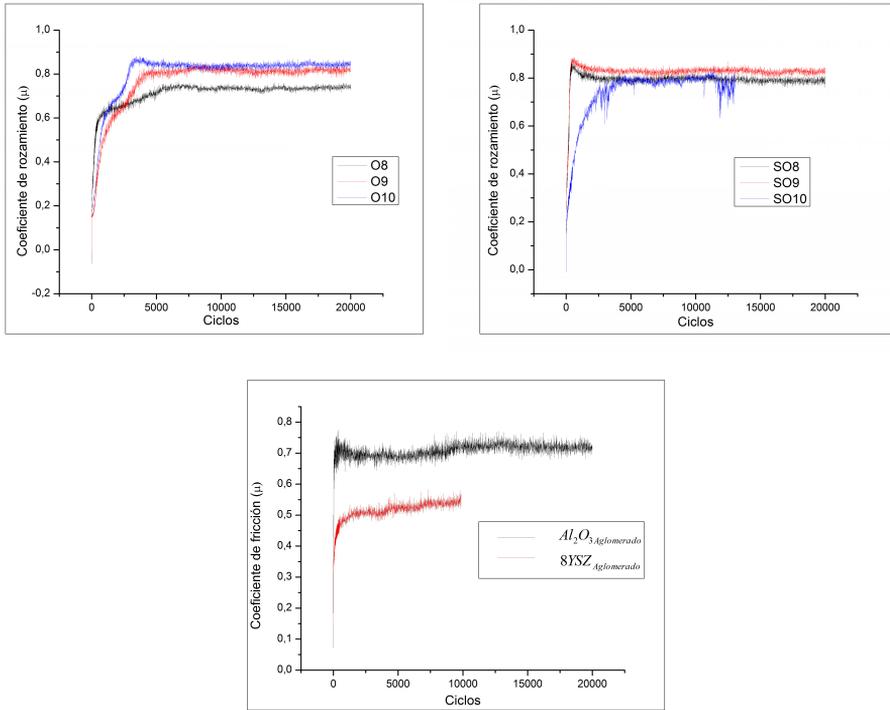


Figura 3.44: Coeficiente de rozamiento. a) Recubrimientos de circona-alúmina obtenidos con llama oxidante. b) Recubrimientos de circona-alúmina conseguidos con llama súperoxidante. c) Recubrimientos de circona y alúmina nanométrica aglomerada, obtenidos con llama oxidante. Fuente: el autor.

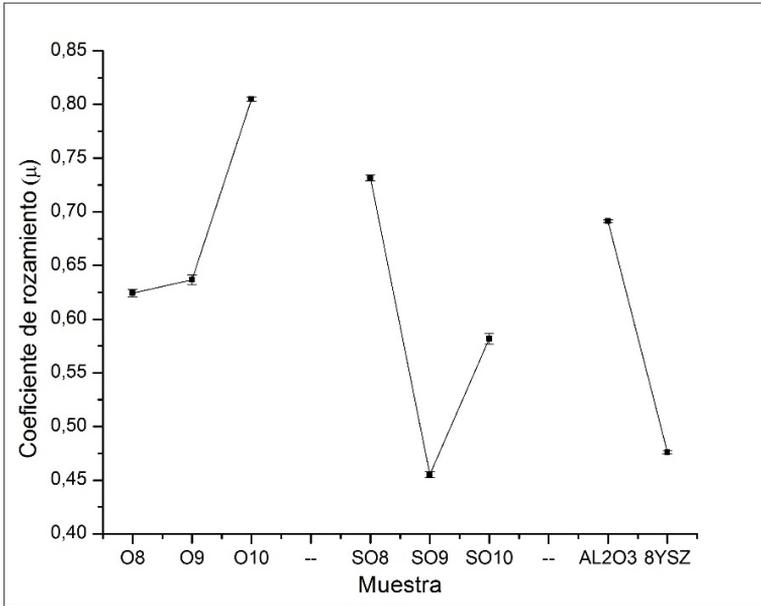


Figura 3.45: Coeficiente de rozamiento promedio para cada uno de los recubrimientos analizados. Fuente: el autor.

3.10 EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES TÉRMICAS

Las propiedades térmicas se resumen en las Tablas 3.19, 3.20 y 3.21 y se ilustran en las Figuras 3.46, 3.47 y 3.48 con lo cual se hace el siguiente análisis:

Con respecto a la difusividad térmica, se aprecia que esta disminuye con la temperatura, es decir, que al aumentar la temperatura se dificulta el paso de la energía calórica a través del recubrimiento. La difusividad térmica es menor en todos los casos, al compararla con la del acero desnudo de $16 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$, lo que indica que los recubrimientos dificultan el paso de la energía calórica en al menos un orden de magnitud. Con respecto a los recubrimientos obtenidos con los polvos de zircona-alúmina, el recubrimiento que presenta menor difusividad es el SO8.

Tabla 3.19: Difusividad térmica efectiva de recubrimientos cerámicos proyectados sobre la capa de anclaje.

Muestra	Difusividad térmica ($\times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$)			
	323	373	423	473
O8	28,0 \pm 0,42	28,0 \pm 0,12	26,6 \pm 0,13	26,5 \pm 0,15
O9	43,9 \pm 1,59	40,3 \pm 2,06	31,5 \pm 1,29	24,9 \pm 2,01
O10	35,2	32,5 \pm 0,36	29,6 \pm 0,15	28,5 \pm 0,01
SO8	18,33 \pm 0,06	18,33 \pm 0,06	15,63 \pm 0,12	14,80 \pm 0,78
SO9	30,2 \pm 1,02	30,6 \pm 0,15	29,7 \pm 0,35	28,7 \pm 0,47
SO10	31,5 \pm 1,76	21,3 \pm 13,8	25,0 \pm 6,19	29,9 \pm 2,48
Al ₂ O ₃ Aglomerado	20	17,3	15,0 \pm 0,57	11,4 \pm 5,69
8YSZ _{Aglomerado}	55,2 \pm 0,72	49,9 \pm 0,5,29	33,2 \pm 1,74	36,4 \pm 6,12

Fuente: el autor.

Tabla 3.20: Conductividad térmica efectiva de recubrimientos cerámicos proyectados sobre la capa de anclaje.

Muestra	Conductividad térmica (W/mK)			
	323	373	423	473
Temperatura(K)				
O8	9,47	10,7	10,9	11,09
O9	9,07	11,28	11,41	8,11
O10	NL	8,14	8,41	7,87
SO8	5,39	5,8	6,24	5,94
SO9	9,16	9,96	10,38	10,44
SO10	7,12	7,23	8,48	13,98
Al ₂ O ₃ Aglomerado	6,13	6,55	7,76	7,23
8YSZ _{Aglomerado}	10,59	11,87	11,21	13,93

Fuente: el autor.

Tabla 3.21: Calor específico de recubrimientos cerámicos proyectados sobre la capa de anclaje.

Muestra	Calor específico (J/KgK)			
Temperatura(K)	323	373	423	473
O8	573,6	648,8	695,2	712,7
O9	329,9	446,2	576,8	519,1
O10	NL	398,8	452,2	439,1
SO8	496,7	576,6	672,6	677,1
SO9	512,5	550	589,9	612,5
SO10	366,8	531,4	549	759,2
Al_2O_3 Aglomerado	542,3	668,8	911,4	1126,2
8YSZAglomerado	289,3	359,2	509,8	580,1

Fuente: el autor.

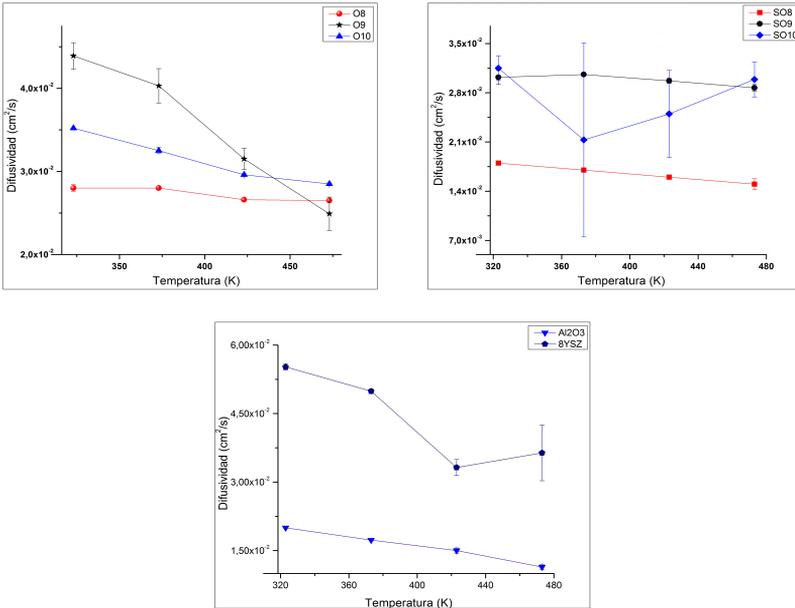


Figura 3.46: Difusividad térmica de los recubrimientos en función de la temperatura. Fuente: el autor.

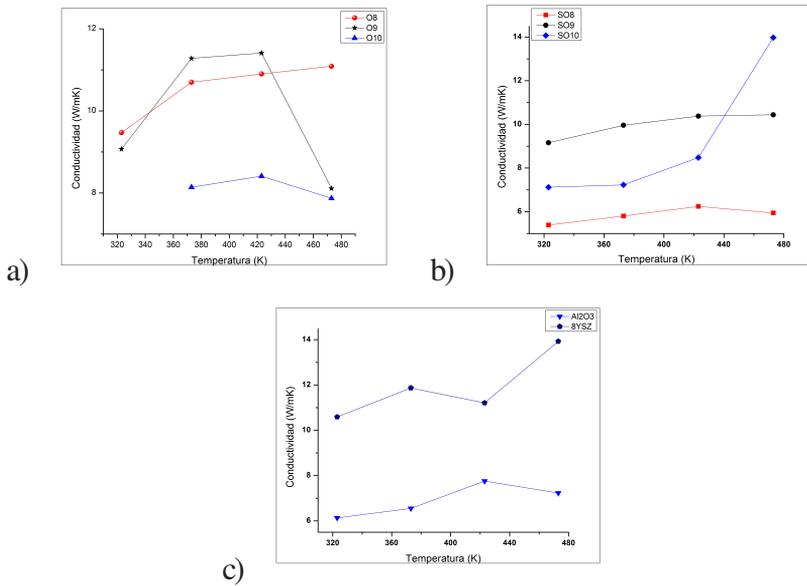


Figura 3.47: Conductividad térmica de los recubrimientos en función de la temperatura. a) Recubrimientos con llamas oxidantes. b) Recubrimientos con llamas superoxidantes. c) a) Recubrimientos de alúmina y circona aglomerada. Fuente: el autor.

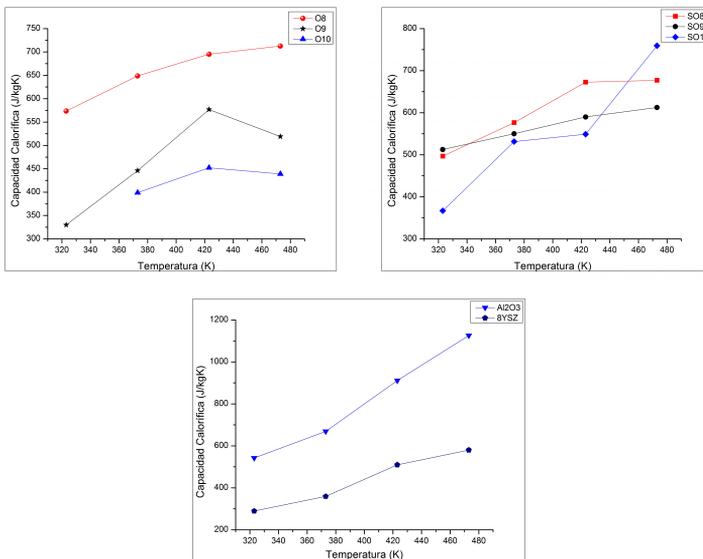


Figura 3.48: Calor específico de los recubrimientos en función de la temperatura. a) Recubrimientos con llamas oxidantes. b) Recubrimientos con llamas superoxidantes. c) a) Recubrimientos de alúmina y circona aglomerada. Fuente: el autor.

Los resultados de conductividad térmica muestran que esta aumenta con la temperatura; al comparar la conductividad térmica del acero AISI 1020 de 51,9 (W/mK), con la conductividad más alta del recubrimiento SO10 de 13,98 (W/mK), se encuentra que este aísla al sustrato 3,7 veces y en el mejor de los casos con el recubrimiento de circonita-alúmina SO8 que presenta menor conductividad, la protección es de 8,7 veces.

De acuerdo con los resultados de difusividad y conductividad térmica, se concluye que el recubrimiento que ofrece mejores propiedades de aislamiento térmico es el SO8, esto se justifica por el hecho de que es el recubrimiento que presenta mayor porosidad y porque, a juzgar por los resultados, esta porosidad es cerrada.

El recubrimiento Al_2O_3 *Aglomerado* presenta buenos resultados como aislante térmico, debido a la morfología del recubrimiento, el cual se conforma de lamellas ordenadas en las cuales no se aprecian grietas que atraviesen el recubrimiento, además la microestructura muestra la presencia de fase amorfa, lo que dificulta la propagación fonónica de la energía. El recubrimiento de 8YSZ*Aglomerado*, muestra una mayor conductividad térmica con respecto a la de la alúmina, esto se justifica por los múltiples defectos de apilamiento, de mojabilidad y de grietas que atraviesan las lamellas desde el sustrato hasta la superficie, lo que facilita el paso de la energía; además, el recubrimiento presenta una microestructura altamente cristalina, lo cual favorece la conducción fonónica de la energía, a todo esto se suma el hecho de que es delgado y poco uniforme.

3.11 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DESARROLLADOS

En la Figura 3.49 se presenta el diagrama de Bode para la muestra del acero desnudo, mientras que en las Figuras 3.50 y 3.51 se aprecian estos diagramas para las muestras recubiertas usando llama oxidante y superoxidante respectivamente. De estas se aprecia que a baja frecuencia el acero tiene una resistencia a la polarización (R_p) de 4,908 $k\Omega$, lo cual es semejante a lo reportado en la referencia [78] para este mismo tipo de acero.

Es claro que para los recubrimientos realizados con llama súperoxidante la resistencia a la polarización se incrementa notablemente al aumentar la distancia de proyección, (ver Figura 3.51), lo que indica un mejoramiento en

la capacidad de protección a la corrosión del material, hecho que se observa en la morfología de los recubrimientos, donde a mayor distancia de proyección mejor es la morfología superficial (ver Figura 3.27). Caso contrario se infiere para los recubrimientos realizados con llama oxidante, donde se aprecia que a menor distancia de proyección mayor es la resistencia a la polarización (ver Figura 3.50). Además se nota el efecto de los dos tipos de metal (*Ni* y Acero), ya que se advierten dos elementos de fase constante, el primero entre 100 y 1 *kHz* y el segundo entre 1 y 0 *Hz*, esto indica que el *Ni* está formando su propio elemento de fase constante. En la Tabla 3.22, se resume la resistencia a la polarización para cada una de las muestras y el potencial de corrosión.

Tabla 3.22: Resistencia a la polarización

Muestra	Impedancia (<i>kΩ</i>)	Potencial de corrosión (<i>mV</i>)
O8	224,4	-496,8
O9	194,6	-453,1
O10	188,7	-482,3
SO8	130,9	-475,6
SO9	175,4	-489,5
SO10	233,4	-472
<i>Al₂O₃</i> <i>Aglomerado</i>	194	-510
<i>8YSZ</i> <i>Aglomerado</i>	65	-597

Fuente: el autor.

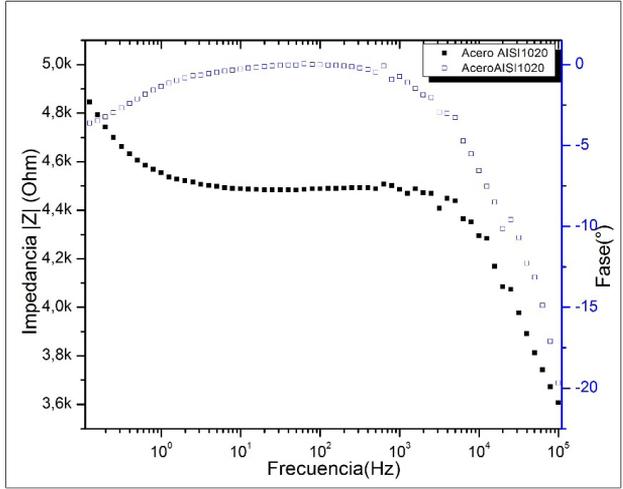


Figura 3.49: Diagrama de Bode para el acero AISI SAE 1020, en una solución al 0,012 % de ácido acético con un pH de 5, 5. Fuente: el autor.

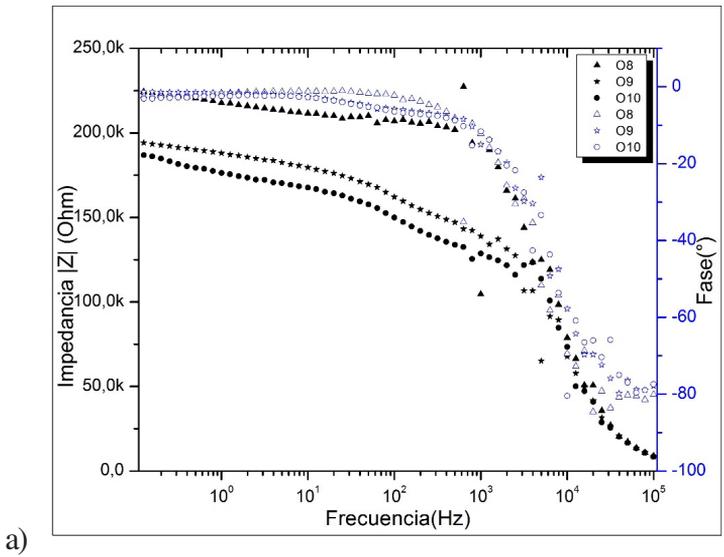


Figura 3.50: Diagramas de Bode para los sustratos recubiertos con O8, O9 y O10, en una solución al 0, 012 % de ácido acético con un pH de 5, 5. Fuente: el autor.

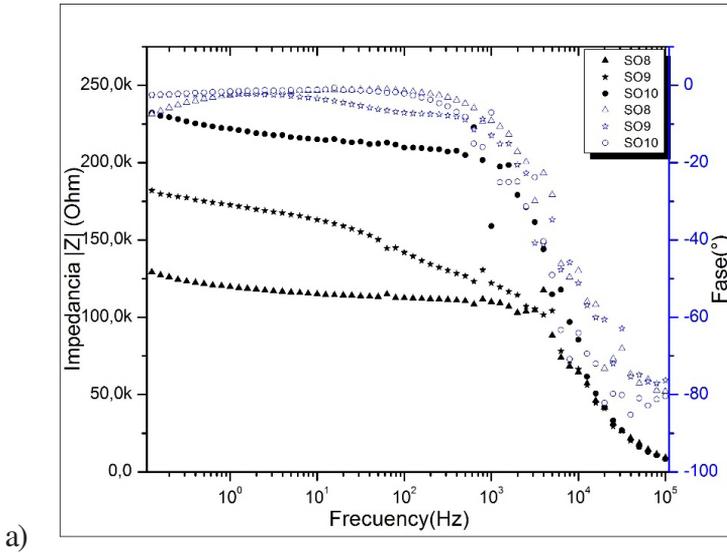


Figura 3.51: Diagramas de Bode para los sustratos recubiertos SO8, SO9 y SO10, en una solución al 0,012 % de ácido acético con un pH de 5,5. Fuente: el autor.

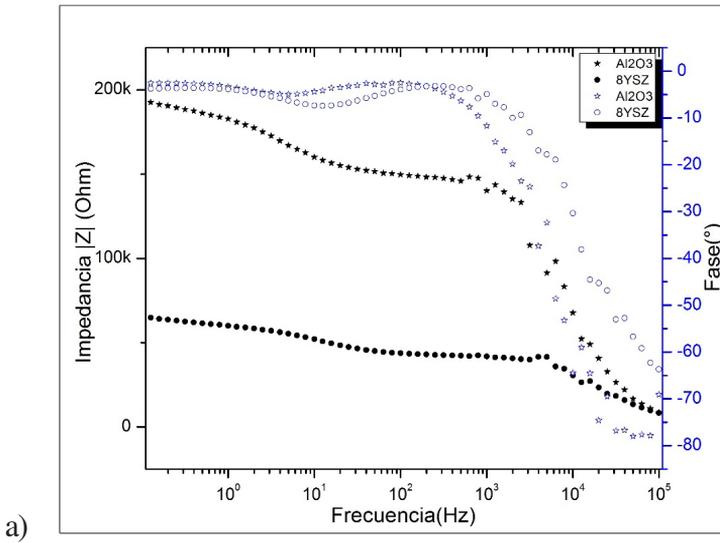


Figura 3.52: Diagramas de Bode para los sustratos recubiertos con Al_2O_3 Aglomerada y 8YSZ Aglomerado, en una solución al 0,012 % de ácido acético con un pH de 5,5. Fuente: el autor.

Capítulo 4

CONCLUSIONES

Las conclusiones están organizadas de acuerdo con los resultados obtenidos en la caracterización morfológica, mecánica, tribológica, corrosiva y térmica de los recubrimientos.

4.1 CONCLUSIONES RELACIONADAS CON LA CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y MICROESTRUCTURAL DE LOS RECUBRIMIENTOS

Los recubrimientos de “circona-alúmina”, “8YSZAglomerada” y “Al₂O₃Aglomerada” fueron elaborados, los primeros, a partir de polvos comerciales, y los otros dos a partir de polvos comerciales nanométricos aglomerados en el laboratorio. Se depositaron sobre una capa de anclaje de una aleación base Ni y sustratos de acero AISI 1020 por la técnica de proyección térmica por combustión. Lo más importante se concluye en los siguientes puntos:

- El recubrimiento de “circona-alúmina” que exhibió el menor espesor con respecto a los otros recubrimientos fue el obtenido con una llama oxidante a 10 cm (O10), lo cual se debe a que a esta distancia de proyección las partículas tienen una mayor interacción con la llama, lo que ocasiona que gran parte de ellas sean fundidas o semifundidas y al colisionar con el sustrato se aplanen formando *splats* muy delgados. Mientras que el que exhibió un mayor espesor fue el obtenido con una llama superoxidante a 8 cm, debido a que la distancia en la cual las partículas interactúan con la llama, es muy corta y pocas partículas alcanzan su punto de fusión, la

presencia de un mayor porcentaje de partículas semifundidas hace que el recubrimiento tenga un espesor mayor.

- En todos los casos se observaron zonas bimodales dentro de los recubrimientos, formadas por partículas totalmente fundidas y partículas más pequeñas semifundidas. Este resultado es importante porque los parámetros elegidos permiten mantener las estructuras nanométricas de los polvos, las cuales beneficiarán su comportamiento en ambientes agresivos de temperatura y desgaste.
- El recubrimiento que presenta una mayor uniformidad es el obtenido con una llama superoxidante a 10 cm, en él se observan *splats* en forma de discos pequeños que corresponden a las partículas más pequeñas que se fundieron completamente, dando lugar a un recubrimiento más liso, tal como lo predijo el valor de K-Sommerfeld obtenido a partir de la simulación con el *software* Jets et Poudres.
- La morfología del recubrimiento de Al_2O_3 *Aglomerada*, muestra un ordenamiento en los *splats*, lo que a su vez se ve reflejado en las lamelles. Exhibe una morfología bimodal, la cual es evidente en la superficie del recubrimiento, de donde se concluye que el método y los parámetros de aglomeración fueron los adecuados para conseguir los polvos aglomerados y que los parámetros de proyección elegidos para la obtención de los recubrimientos permiten preservar las estructuras nanométricas de los polvos de partida.
- La morfología del recubrimiento 8YSZ *Aglomerada*, evidencia la presencia de zonas bimodales, lo que permite concluir que los parámetros de aglomeración fueron los adecuados, sin embargo la presencia de muchas partículas parcialmente fundidas no facilitó la mojabilidad de las partículas con el sustrato y no permitió el ordenamiento de los *splats*.
- La porosidad disminuye con la distancia de proyección para recubrimientos obtenidos con llamas SO, lo cual se justifica por el hecho de que a una menor distancia, menor es el tiempo que tiene la partícula para interactuar con la llama, y por tanto un mayor número de partículas parcialmente fundidas que, al acomodarse sobre el sustrato o las capas previamente depositadas forman porosidad dentro del recubrimiento debido a la mala acomodación, dan como resultado una mayor porosidad y un mayor número de estructuras bimodales..

- La microestructura de los recubrimientos de circona-alúmina presentaron lamellas de color gris oscuro, claro y blanco que corresponden a la presencia de alúmina, circona y a una mezcla entre circona-alúmina respectivamente. De igual forma aparecen partículas de circona sin fundir o semifundidas. El refinamiento de los espectros de difracción de rayos-X DRX, permitió establecer y cuantificar la presencia de las fases $m - ZrO_2$, $t - ZrO_2$, $c - ZrO_2$, $\alpha - Al_2O_3$, $\gamma - Al_2O_3$ y $\eta - Al_2O_3$ en los recubrimientos, donde las fases t y c de la circona son retenidas gracias a la presencia de óxidos de itrio y hafnio, además permitió determinar la presencia de las zonas de amorficidad en los recubrimientos.
- El refinamiento del recubrimiento de 8YSZ_{Aglomerada}, evidenció una estructura totalmente cristalina, resultado que es reportado también por otros investigadores.
- Los recubrimientos que presentan mayor porcentaje de fase cúbica y tetragonal de la circona son O9 y SO9, lo que permite concluir que la distancia de 9 cm es apropiada para retener estas fases en la circona a la temperatura ambiente. Los recubrimientos que presentan mayor porcentaje de la fase gamma de la alúmina son O10 y SO10, de donde se concluye que a una distancia de proyección de 10 cm ocurre una mayor transformación de la fase alpha a la gamma de la alúmina. En los recubrimientos conseguidos con llamas SO se observa que la fase $\gamma - Al_2O_3$ aumenta con la distancia de proyección, lo que se justifica por una mayor permanencia de los polvos en la llama y, por tanto, una mayor transformación de fase. En general, los recubrimientos SO9 y SO10 muestran menor porcentaje de fase $m - ZrO_2$ y de fase $\alpha - Al_2O_3$, lo que indica que, para estas condiciones, un mayor porcentaje de partículas alcanzó el punto de fusión y por lo tanto una mayor transformación en la fase.

4.2 CONCLUSIONES RELACIONADAS CON LA CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LOS RECUBRIMIENTOS

- El recubrimiento SO8 presenta el mayor porcentaje de fase alpha, que es la fase más dura de la alúmina, y mayor grado de porosidad, lo que hace que el valor efectivo de la dureza baje. En el caso del recubrimiento SO10, este

tiene el porcentaje de fase gamma más bajo, sin embargo es 64 % menos poroso que el SO8, lo que hace que la dureza aumente, de esta manera se compensa la porosidad y el porcentaje de fase blanda y dura de la alúmina, lo que da como resultado valores de dureza similares.

- El módulo de Weibull muestra que la microdureza para este tipo de recubrimientos es bastante uniforme, pues en todos los casos se obtiene una constante de Weibull superior a 10, teniendo en cuenta que para cerámicos avanzados esta constante está entre 10 y 20. No ocurre lo mismo con el módulo de elasticidad y la tenacidad a la fractura, aunque el recubrimiento SO8, tiene un módulo cercano a 10, lo que indica que esta propiedad es más uniforme que en los otros recubrimientos.

4.3 CONCLUSIONES RELACIONADAS CON LA CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE LOS RECUBRIMIENTOS

- De acuerdo con los resultados de la difusividad y conductividad térmica, se concluye que el recubrimiento con mayor porosidad SO8, es el que indica una menor difusividad térmica y una conductividad térmica más baja con respecto a los otros recubrimientos, lo que es de esperarse, ya que la porosidad produce una disminución en la conductividad térmica.
- En conclusión, al comparar la conductividad térmica del acero AISI 1020 de 51,9 (W/mK), con la conductividad más alta del recubrimiento SO10 de 13,98 (W/mK), se encuentra que este último aísla al sustrato 3.7 veces y el recubrimiento que tiene una menor conductividad térmica, el SO8 de 5,94 (W/mK), aísla al sustrato 8.7 veces.
- Con respecto a los recubrimientos Al_2O_3 *Aglomerado* y 8YSZ*Aglomerado*, el de circonita presenta una mayor conductividad térmica, lo cual se debe a que este recubrimiento tiene muchos defectos de apilamiento y de mojabilidad y muestra grietas que atraviesan las lamelas desde el sustrato hasta la superficie, además es delgado y poco uniforme, mientras que el recubrimiento de Al_2O_3 *Aglomerado*, indicó una buena conductividad térmica de 7,23 W/mK , gracias a la uniformidad de su morfología.

4.4 CONCLUSIONES RELACIONADAS CON LA CARACTERIZACIÓN CORROSIVA DE LOS RECUBRIMIENTOS

- Para los recubrimientos realizados con llama superoxidante, la resistencia a la polarización se incrementa notablemente al aumentar la distancia de proyección, lo que indica un mejoramiento en la capacidad de protección a la corrosión del material, hecho que se observa en la morfología de los recubrimientos, donde a mayor distancia de proyección, mejor es la morfología superficial y, por ende, menor porosidad. Caso contrario se infiere para los recubrimientos realizados con llama oxidante, donde se aprecia que a menor distancia de proyección mayor es la resistencia a la polarización. Además, se nota el efecto de los dos tipos de metal (Ni y Acero), ya que se aprecian dos elementos de fase constante, el primero entre 100 y 1 kHz y el segundo entre 1 y 0 Hz , esto indica que el Ni está formando su propio elemento de fase constante.
- El recubrimiento de Al_2O_3 *Aglomerado*, logró una buena conductividad térmica de 7,23 W/mK , y una impedancia electroquímica de 194 $k\Omega$, gracias a su morfología uniforme. Estas propiedades lo dejan ver como un recubrimiento con potencial para ser usado como aislante térmico en ambientes corrosivos.

Referencias

- [1] C. Marín, “Una técnica que rompe la velocidad del sonido”, *Metal Actual*, vol. 40, pp. 1-6, ago. 2012.
- [2] F. García, y J. Cuetos, “Recubrimientos de proyección por plasma”, Encuentro de Tribología, Área de Ingeniería Mecánica, sep. 2001.
- [3] J. Marulanda, “Protección contra la corrosión por medio del rociado térmico”, *Scientia et Technica*, no. 34, 2007.
- [4] Eutectic Castolin, [Online]. Available: <http://www.eutecticusa.com/Eutectic-usa/products/coating/c> ago. 2012.
- [5] J. Davis, *Handbook of Thermal Spray Technology*, United States of America: ASM International, 2004.
- [6] P. Fauchais, J. Heberlein, M. Boulos, *Thermal Spray Fundamentals*, 2014.
- [7] F. Vargas, “Élaboration de couches céramiques épaisses à structures micrométriques et nanométriques par projections thermiques pour des applications tribologiques”, Tesis Doctoral, Université de Limoges, Francia, 2010.
- [8] J. Muñoz, “Una visión general de los cerámicos de circonita - estructura, propiedades y aplicaciones”, *Revista Colombiana de Materiales*, vol. 2, no.2, pp1-18, 2012.
- [9] R. Garvie, R. Hannink y R. Pascoe, “Ceramic steel?”, *Nature*, no.258, pp. 703-704, 1975.
- [10] A. González, “Estudio del comportamiento a alta temperatura de recubrimientos nanoestructurados elaborados por proyección térmica por combustión y plasma a partir de polvos y suspensiones”, Tesis Doctoral Universidad de Antioquia, Universidad de Limoges, Francia, 2014.

- [11] C. Delbos, “Contribution à la compréhension de l’injection par voie liquide de céramiques (Y.S.Z., Pérovskite) ou métaux (Ni) dans un plasma d’arc soufflé afin d’élaborer des dépôts finement structurés pour S.O.F.C, Tesis Doctoral, Université de Limoges, Francia, 2004.
- [12] S. Sampath, X.Y Jiang, J. Matejicek, L. Prchlik, A. Kulkarni and A. Vaidya, “Role of thermal spray processing method on the microstructure, residual stress and properties of coatings: an integrated study for Ni–5 wt. %Al bond coats”, *Materials Science and Engineering*, vol. 364, Issues 1–2, pp. 216–231, 2004.
- [13] J. Miguel, J. Guilemany and S. Vizcaino. “Tribological study of NiCrBSi coating obtained by different processes”, *Tribology International*, vol. 36, no. 3, pp. 181–187, 2003.
- [14] F. Otsubo, H. Era and K. Kishitake, “Structure and phases in nickel-base self-fluxing alloy coating containing high chromium and boron”, *J. Therm. Spray Techn*, vol.9, no. 1, pp. 107–113,(2000).
- [15] L. Pawlowski, *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*. England: John Wiley & Sons, 2008.
- [16] MatWeb, AISI 1020 Steel, cold rolled, [Online]. Available: <http://www.matweb.com/search/datasheetText.aspx?bassnum=M1020A>, septiembre de 2016.
- [17] H. Xu and H. Guo, *Thermal barrier coatings*, Chapter 4. Philadelphia USA: Woodhead Publishing Limited, 2011.
- [18] C. Capes, *Particle Size Enlargement*. National Research Council of Canada, Ottawa, Canada, Elsevier Scientific Publishing Company, 1980.
- [19] R. Snow, T Allen, B. Ennis and J. Litster, *Size Reduction and Size Enlargement*. Perry’s Chemical Engineers’ Handbook, McGraw-Hill, 1997.
- [20] Z. Pan, Y. Wang , C. Wang, X. Sun and L. Wang, “The effect of SiC particles on thermal shock behavior of Al₂O₃/8YSZ coatings fabricated by atmospheric plasma spraying”, *Surface & Coatings Technology*, no. 205, pp. 5437–5443, 2011.
- [21] J. Diez, J. Peña and V. Orera. “Resolidificación con láser de barreras térmicas de circonita depositadas por proyección térmica plasma (APS)”, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 43, no.6, pp. 925–928, 2004.

- [22] A. Keyvani, M. Saremi and M. Heydarzadeh, “Microstructural stability of zirconia–alumina composite coatings during hot corrosion test at 1050°C”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 506, pp.103–108, 2010.
- [23] K. Yang, J. Rong, Ch. Liu, H. Zhao and Sh. Tao, Ch Ding, “Study on erosion–wear behavior and mechanism of plasma-sprayed alumina-based coatings by a novel slurry injection method”, *Tribology International*, vol. 93, pp.29–35, 2016.
- [24] D. Franco, F. Vargas and E. López, “Study of thermal shock resistance of flame sprayed coatings manufactured to protect molds used in glass containers industry”, *INGENIARE - Revista Chilena de Ingeniería*, vol. 24 Issue 2, pp. 239-248, 2016.
- [25] J. Arias, “Aglomeración de partículas cerámicas nanométricas mediante peletización en disco para uso en proyección térmica por llama oxiacetilénica”. Trabajo de Grado, Universidad de Antioquia, ago. 2012.
- [26] C. Cano, M. Osendi, M. Belmonte and P. Miranzo, “Effect of the type of flame on the microstructure of CaZrO₃ combustion flame sprayed coatings”, *Surface & Coatings Technology*, vol. 201, pp. 3307 – 3313, 2006.
- [27] K. Habib, J. Saura, C. Ferrer , M. Damra, E. Giménez and L. Cabedo, “Comparison of flame sprayed Al₂O₃/TiO₂ coatings: Their microstructure, mechanical properties and tribology behavior”, *Surface & Coatings Technology*, vol. 201, pp. 1436 – 1443, 2006.
- [28] J. Gil, J. Rodríguez, F. Vargas, E. López y E. Restrepo, “Mejoramiento de la estructura de los recubrimientos de Al₂O₃ – 43 % elaborados mediante la técnica de proyección térmica por llama oxiacetilénica a partir de los parámetros de proyección”, *Revista Colombiana de Materiales*, no. 5, pp. 120-126, 2013.
- [29] E. Cadavid, C. Parra, D. Soto y F. Vargas, “Estudio termo-físico de llamas oxiacetilénicas utilizadas en la proyección térmica”, *Revista Colombiana de Materiales*. no 9, pp. 15-26, 2016.
- [30] P. Fauchais. M. Fukumoto, A. Vardelle and M. Vardelle, “Knowledge concerning splat formation: An invited review”, *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 13, pp. 337- 360, 2004.
- [31] P. Fauchais, “Understanding plasma spraying”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 37, pp. 86–108, 2004.

- [32] M. Pateyron, 2003, [Online]. Available: <http://jets.poudres.free.fr/en/home.html>. 2016.
- [33] C. Berndt, E. Lugscheider, “Thermal Spray 2001, New Surfaces for a New Millennium”, *International Thermal Spray Conference*, no. 14, 2001.
- [34] K. Yang, M. Liu, K. Zhou and C. Deng, “Recent Developments in the Research of Splat Formation Process in Thermal Spraying,” *J. Mater*, vol. 15, pp. 1–14, 2013.
- [35] C. Escure, M. Vardelle and P. Fauchais, “Experimental and theoretical study of the impact of alumina droplets on cold and hot substrates,” *Plasma Chem. Plasma Process*, vol. 23, no. 2, pp. 185–221, 2003.
- [36] M. Vyšohlíd, F. Kroupa, “Quenching stresses in thermal sprayed cylindrical coatings and free-standing tubes”, *Materials Science and Engineering A*, vol. 283, no. 1–2, pp. 111–121, 2000.
- [37] T. Clyne, S. Gill, “Residual stresses in thermal spray coatings and their effect on interfacial adhesion: a review of recent work”, *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 5, no. 4, pp. 401–418, 1996.
- [38] S. Sampath, X. Jiang, J. Matejicek, L. Prchlik, A. Kulkarni and A. Vaidya, “Role of thermal spray processing method on the microstructure, residual stress and properties of coatings: an integrated study for Ni–5 wt. %Al bond coats”, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 364, no. 1–2, pp. 216–231, 2004.
- [39] T. Clyne, “Residual Stresses in Surface Coatings and Their Effects on Interfacial Debonding,” *Key Engineering Materials*, vol. 116–117, pp. 307–330, 1996.
- [40] C. Lima, J. Nin and J. Guilemany. “Evaluation of residual stresses of thermal barrier coatings with HVOF thermally sprayed bond coats using the Modified Layer Removal Method (MLRM),” *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, no. 20–21, pp. 5963–5972, 2006.
- [41] US Research Nanomaterials, Houston, [Online]. Available: <http://www.us-nano.com/inc/sdetail/359>, 2016.
- [42] US Research Nanomaterials, Houston, [Online]. Available: <http://www.us-nano.com/inc/sdetail/208>. 2016.

- [43] M. Wang, L. Shaw, “Effects of the powder manufacturing method on microstructure and wear performance of plasma sprayed alumina-titania coatings”, *Surface & Coatings Technology*, Issue 2002, pp.34-44, 2007.
- [44] J. Miguel, J. Guilemany and S. Vizcaino. “Tribological study of NiCrBSi coating obtained by different processes”, *Tribology International*, vol 36, pp. 181–187, 2003.
- [45] F. Otsubo, H. Era and K. Kishitake” Structure and phases in nickel-base self-fluxing alloy coating containing high chromium and boron”, *Journal of Thermal Spray Technology* vol 9, pp. 107–113, 2000.
- [46] S. Sampath, X. Jiang, J. Matejcek, L. Prchlik and A. Kulkarni, A. Vaidya, “Role of thermal spray processing method on the microstructure, residual stress and properties of coatings: an integrated study for Ni–5 wt. %Al bond coats”, *Materials Science and Engineering: A*. vol. 364, pp 216–231, 2004.
- [47] B. Marple, M. Hyland, Y. Lau, C. Li, R. Lima, and G. Montavon, “Thermal Spray 2007: Global Coating Solutions: Proceedings of the 2007”, *International Thermal Spray Conference, ASM International*, pp. 770–775, 2007.
- [48] M. Fukumoto, Y. Tanaka and E. Nishioka, “Flattening Problem of Thermal Sprayed Particles”, *Materials Science Forum*, vol. 449-452, pp. 1309–1312, 2004.
- [49] S. Sampath, X. Jiang, J. Matejcek, A. Leger and A. Vardelle, “Substrate temperature effects on splat formation, microstructure development and properties of plasma sprayed coatings Part I: Case study for partially stabilized zirconia”, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 272, pp. 181–188, 1999.
- [50] Sultzer Metco, 2013, An Introduction to Thermal Spray, [Online]. Available: https://www.upc.edu/sct/es/documents_equipment.324.id-804-2.pdf.
- [51] J. Matejcek, S. Sampath, “Intrinsic residual stresses in single splats produced by thermal spray processes”, *Acta Materialia*, vol.49, pp. 1993–1999, 2001.
- [52] X. Jiang, J. Matejcek and S. Sampath, “Substrate temperature effects on the splat formation, microstructure development and properties of plasma

- sprayed coatings”, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 272, 189–198, 1999.
- [53] T. Clyne, S. Gill, “Residual Stresses in Thermal Spray Coatings and Their Effect on Interfacial Adhesion: A Review of Recent Work”, *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 5, pp. 401–418, 1996.
- [54] S. Kuroda, T. Clyne, “The Quenching Stress in Thermally Sprayed Coatings”, *Thin Solid Films*, vol. 200, pp. 49–66, 1991.
- [55] H. Ingham, A. Shepard, “The Metco Metallizing Handbook”, *Metallizing Engineering*, A–10, 1953.
- [56] Azo Materials, 2013, 1–3, AISI 1020 Carbon Steel (UNS G10200), [Online]. Available: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=9145>.
- [57] MatWeb, 2015, 1–2 AISI 1020 Carbon Steel. [Online]. Available: <http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?MatGUID=ff6d4e6d529e4b3d97c77d6538b29693>.
- [58] P. Hidnert, “Thermal expansion of some nickel alloys”, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, vol. 58, pp. 89–92, 1957.
- [59] F. Tarasi, M. Medraj, A. Dolatabadi, J. Oberste-Berghaus and C. Moreau, “Amorphous and crystalline phase formation during suspension plasma spraying of the alumina–zirconia composite”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, pp. 2903–2913, 2011.
- [60] T. Kratschmer, G. Aneziris, “Amorphous zones in flame sprayed alumina–titania–zirconia compounds”, *Ceramics International* vol. 37, no. 1, pp. 181–188, 2011.
- [61] Y. Zheng, H. LI and T. Zhou. “Microstructure and mechanism of Al₂O₃–ZrO₂ eutectic coating prepared by combustion-assisted thermal explosion spraying”, *Applied Surface Science*, vol. 258, pp. 1531–1534, 2011.
- [62] F. Tarasi, M. Medraj, A. Dolatabadi, J. Oberste-Berghaus and C. Moreau, “Structural considerations in plasma spraying of the alumina–zirconia composite”, *Surface & Coatings Technology*, vol. 205, pp. 5437–5443, 2011.
- [63] P. Fauchais, M. Vardelle, A. Vardelle, L. Bianchi and A. Leger, “Parameters controlling the generation and properties of plasma spray

- zirconia coatings”, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 16, pp. 99S–125S, 1996.
- [64] A. McDonald, S. Chandra and C. Moreau, “Photographing impact of plasma-sprayed particles on rough substrates”, *Journal of Materials Science*, vol. 43, pp. 4631–43, 2008.
- [65] A. McDonald, C. Moreau and S. Chandra, “Effect of substrate oxidation on spreading of plasma-sprayed nickel on stainless steel”, *Surface & Coatings Technology*, vol. 202, pp. 23–33, 2007.
- [66] J. Suffner, H. Sieger, H. Hahn, S. Dosta, I. Cano, J. Guilemany, P. Klimczyk and L. Jaworska, “Microstructure and mechanical properties of near-eutectic ZrO₂–60 wt. % Al₂O₃ produced by quenched plasma spraying”, *Materials Science and Engineering A*, vol. 506, pp. 180–186, 2009.
- [67] M. Gualtieri, M. Prudenziati and A. Gualtieri, “Quantitative determination of the amorphous phase in plasma sprayed alumina coatings using the Rietveld method”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp. 2984–2989, 2006.
- [68] F. Tarasi, M. Medraj, A. Dolatabadi, J. Oberste-Berghaus and C. Moreau, “Structural considerations in plasma spraying of the alumina–zirconia composite”, *Surface & Coatings Technology*, vol. 205, pp. 5437–5443, 2011.
- [69] A. González, H. Ageorges, O. Rojas, E. López, F. Hurtado and F. Vargas, “Efecto de la microestructura y de la microdureza sobre la resistencia al desgaste de recubrimientos elaborados por proyección térmica por plasma atmosférico a partir de circonita-alúmina, circonita-itria y circonita”, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica Y Vidrio* vol. 54, pp. 124–132, 2015.
- [70] F. Vargas, H. Ageorges, P. Fauchais, E. López and J. Calderon, “Permeation of saline solution in Al₂O₃-13wt. % TiO₂ coatings elaborated by atmospheric plasma spraying”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 220, pp. 85–89, 2013.
- [71] J. Suffner, H. Sieger, H. Hahn, S. Dosta, I. Cano and J. Guilemany, “Microstructure and mechanical properties of near-eutectic ZrO₂-60 wt. % Al₂O₃ produced by quenched plasma spraying”, *Materials Science and Engineering A*, vol. 506, pp. 180–186, 2009.

- [72] A. González, J. Henao, A. Diaz, E. López y F. Vargas, “Influencia de los parámetros de proyección térmica en la microestructura de los recubrimientos de circonita-alúmina y circonita-ceria usados como barreras térmicas”, *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, vol. 33, pp. 272–281, 2013.
- [73] J. Nohava, R. Mušálek, J. Matějčík and M. Vilémová, “A contribution to understanding the results of instrumented indentation on thermal spray coatings — Case study on Al_2O_3 and stainless steel”, *Surface & Coatings Technology*, vol. 240, pp. 243–249, 2014.
- [74] <http://es.slideshare.net/mtrodavidmaciasferrer/alumina>.
- [75] R. Askeland, *Ciencia e ingeniería de los materiales*. México: International Thomson Editores. 3ra Ed. 1988.
- [76] Y. Bai, J. Tang, Y. Qu, S. Ma, C. Ding, J. Yang, L. Yu and Z. Han, “Influence of original powders on the microstructure and properties of thermal barrier coatings deposited by supersonic atmospheric plasma spraying”, *Part I: Microstructure. Ceramics International*, vol. 39, pp. 5113–5124, 2013.
- [77] D. Mesa, *Principios de Tribología*, Universidad Tecnológica de Colombia. [Online]. Available: https://books.google.com.co/books/about/Principios_de_tribologia.html
- [78] G. Capote, G. Mastrapa y J. Olaya. “Wear and Corrosion Resistance of DLC Coatings Deposited on AISI 304 and AISI 1020 steels, *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, vol. 35, pp. 134–141, 2015