

# 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].

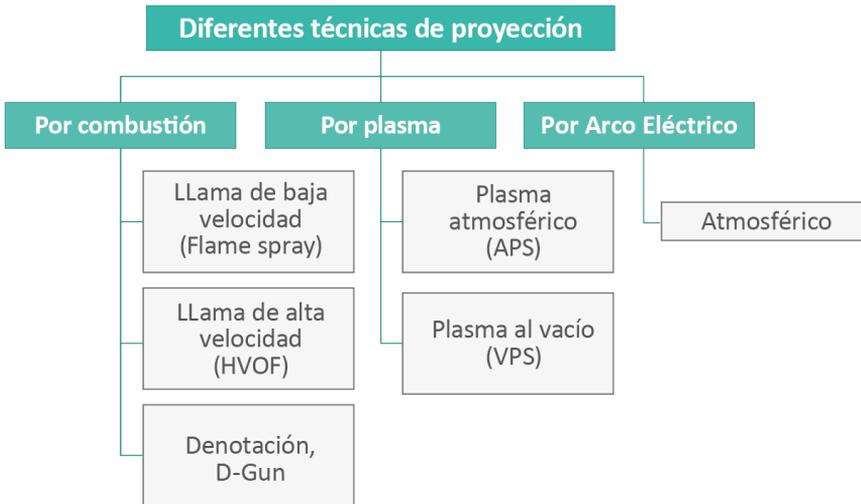


Figura 1.1: Clasificación del proceso de proyección térmica de acuerdo con la fuente de energía [5].

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).

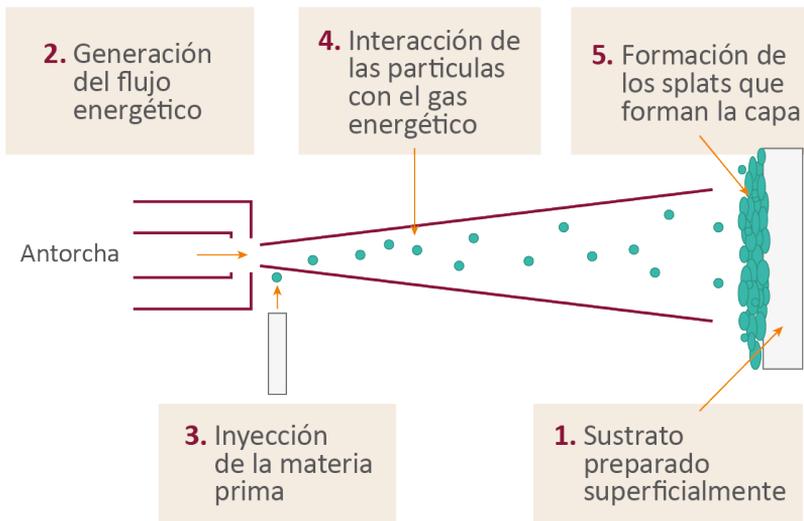


Figura 1.2: Esquema de los diferentes pasos involucrados en el proceso de proyección térmica [6].

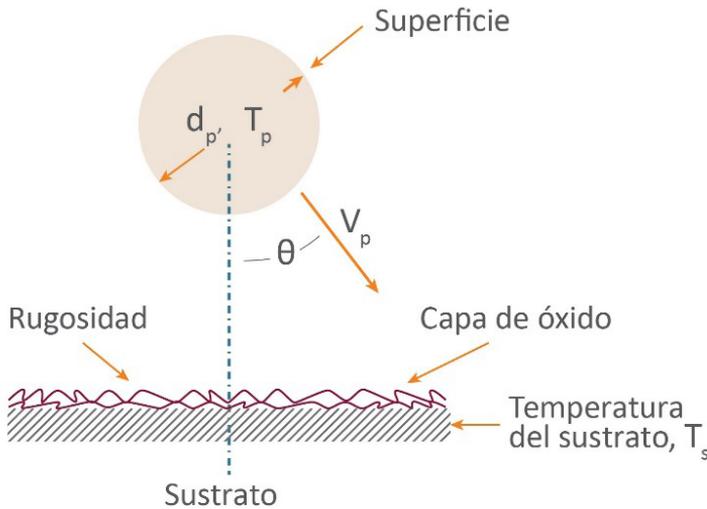


Figura 1.3: Parámetros que controlan el aplanamiento de las partículas al impactar el sustrato [6].

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.

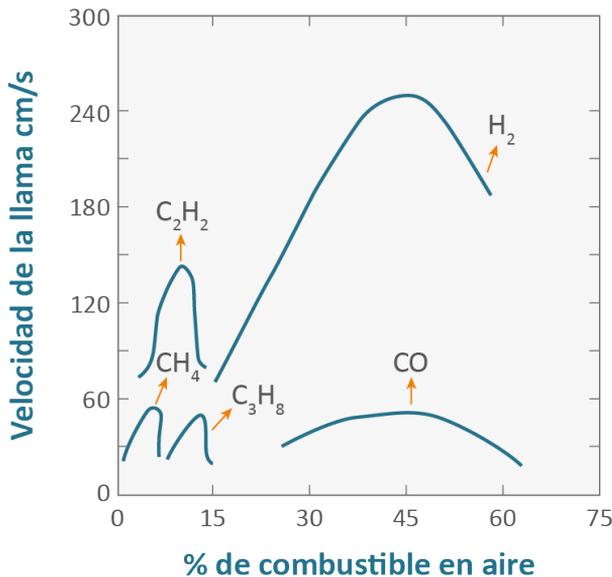


Figura 1.4: Relación entre la velocidad de la llama y el porcentaje de combustible en el aire para diferentes gases combustibles [6].

### 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.

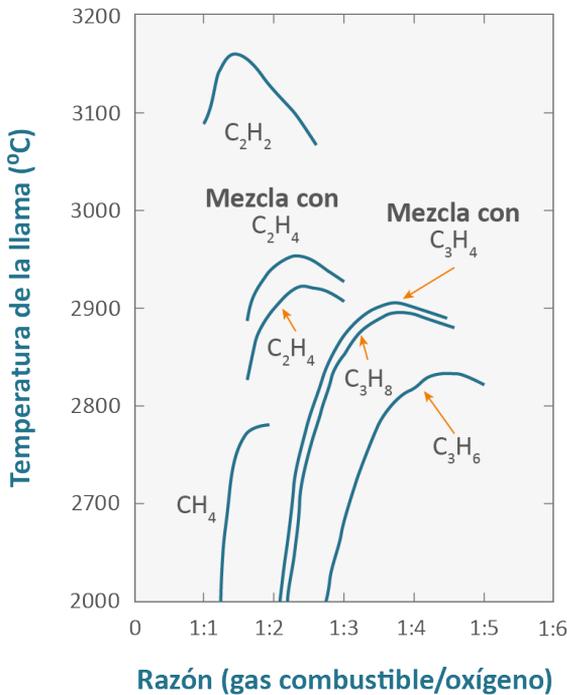
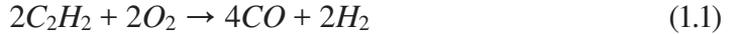


Figura 1.5: Temperaturas aproximadas de la llama de varias mezclas estequiométricas (temperatura inicial de 298 K, presión atmosférica) [6].

La eficiencia energética de acetileno se debe a la energía liberada en la reacción durante la combustión del oxígeno (entalpía,  $8714 \text{ kJ/kg}$  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.

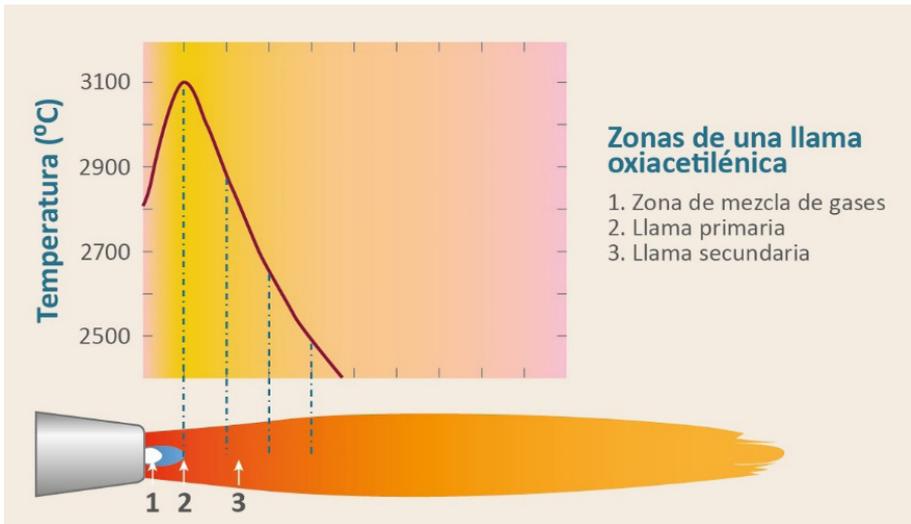
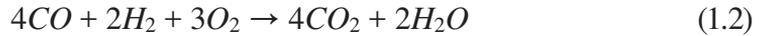


Figura 1.6: Distribución de temperatura en cada zona de la llama de oxiacetileno [7].

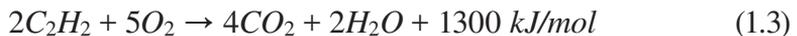
- Llama secundaria o zona fría, es menos brillante que la zona primaria, forma un penacho alrededor de ella, se produce por la reacción de hidrógeno

( $H_2$ ) 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.

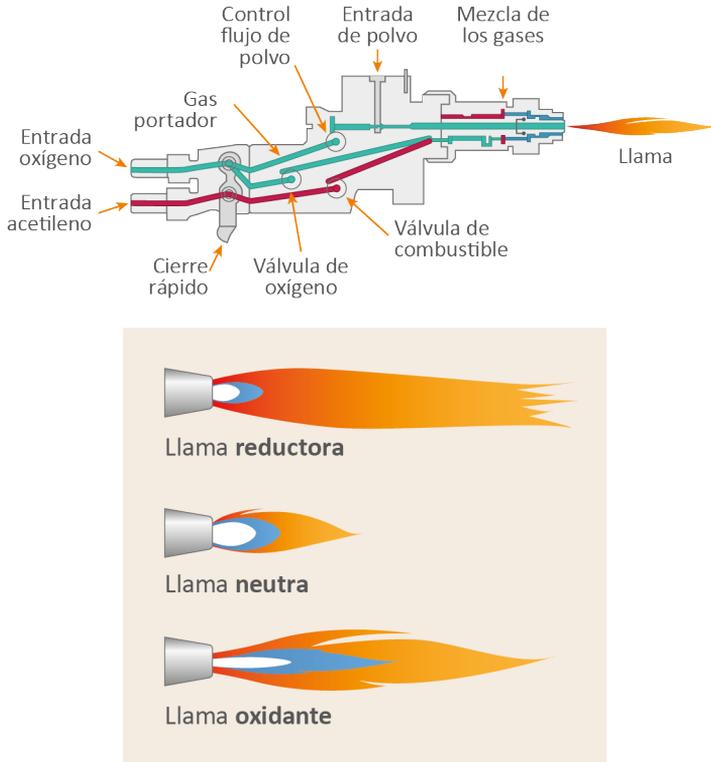


Figura 1.7: Esquema de una antorcha de llama y las diferentes clases de llama oxiacetilénica [7].

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  $\mu_g$  y  $v_g$  son la viscosidad y velocidad del gas respectivamente y  $\rho_p$ ,  $d_p$ , 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  $\epsilon$  de la partícula y la constante de radiación Stefan-Boltzmann  $\sigma_s$  ( $5,671 \times 10^{-8} W/m^2K^4$ ).

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  $\tau$  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].

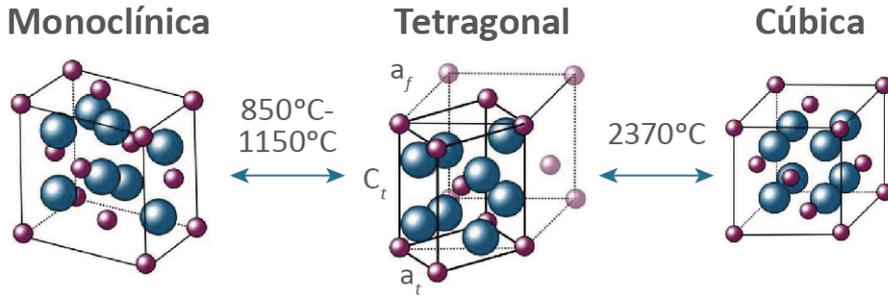


Figura 1.8: Estructuras cristalinas de circona pura [8].

### 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  $2370^{\circ}C$  y hasta la fusión  $2680^{\circ}C$ . La fase tetragonal ( $t - ZrO_2$ ) (grupo espacial  $P4_2/nmc$ ) es estable a temperaturas entre  $1150^{\circ}C$  y  $2370^{\circ}C$  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  $45^{\circ}$  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  $P2_1/c$ ) es estable a temperaturas por debajo de  $850^{\circ}C$ .

#### 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  $850^{\circ}C$  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 circonita monoclinica el número de coordinación de los iones  $Zr^{4+}$  es 7, mientras que en la circonita 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 circonita [10].

| Fase        | Densidad ( $gr/cm^3$ ) | Parámetros cristalográficos           |                                       |                                       |         |
|-------------|------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------|
|             |                        | $a \left( \overset{\circ}{A} \right)$ | $b \left( \overset{\circ}{A} \right)$ | $c \left( \overset{\circ}{A} \right)$ | $\beta$ |
| 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 circonita

Los materiales cerámicos de circonita (monolíticos o compuestos) son referidos comúnmente como *ZTC* por sus siglas en inglés (*ZrO<sub>2</sub> Toughened Ceramics*). De esta familia, los sistemas más estudiados se clasifican en tres categorías: la circonita *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  $\mu\text{m}$ . 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  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . 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 ( $\text{ZrO}_2$  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      |

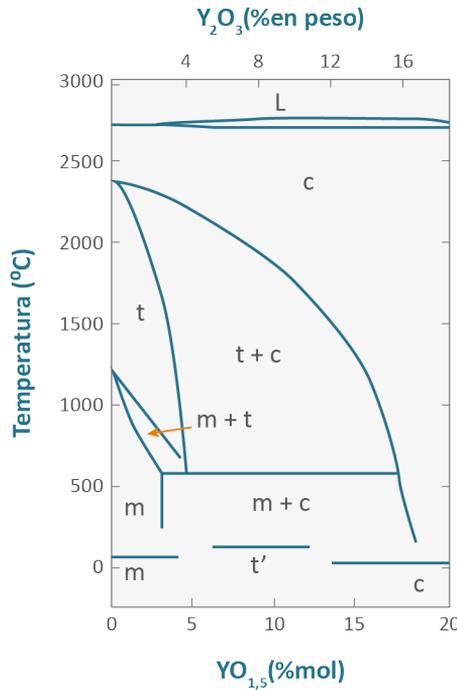


Figura 1.9: Diagrama de fase de la circona estabilizada con itria. Circona:  $m$  = monoclinica;  $c$  = cúbica;  $t$  = tetragonal;  $t'$  = tetragonal no transformable y  $L$  = líquido [10].

### 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].

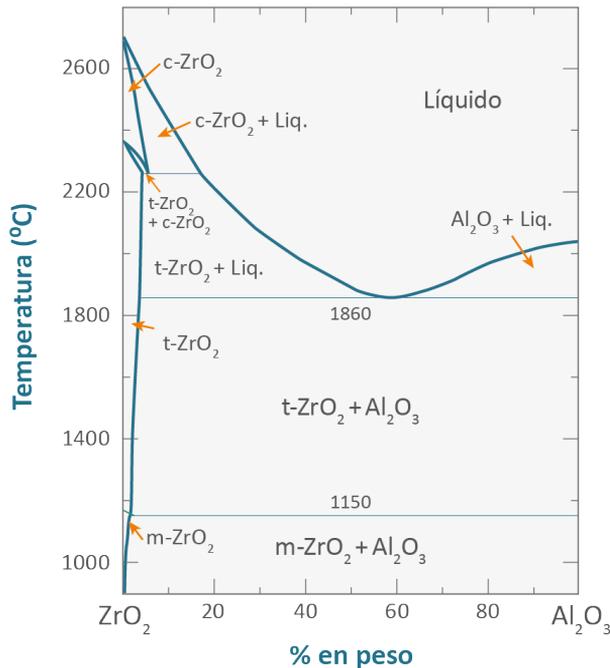


Figura 1.10: Diagrama de fase de circona-alúmina [10].

### 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).

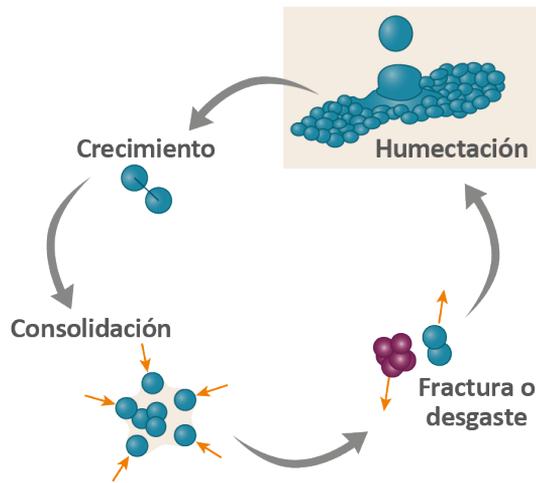


Figura 1.11: Los procesos que ocurren entre las partículas de un lecho de polvo en movimiento después de ser mojado con gotas de un líquido aglutinante [18, 19].

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

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.

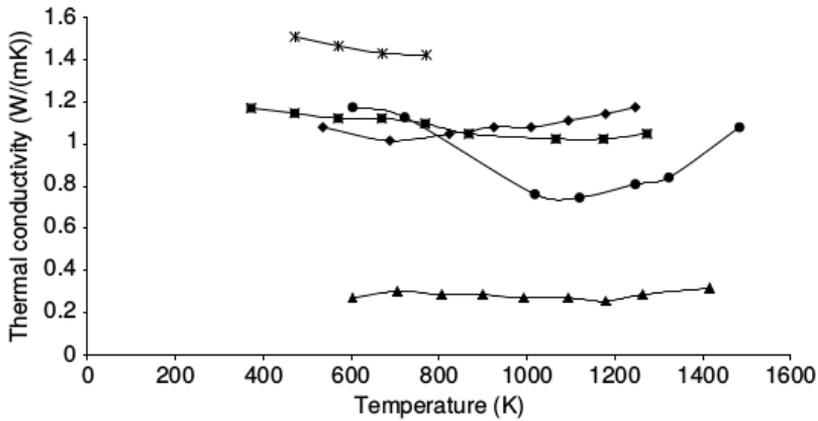


Figura 1.12: Curvas de conductividad térmica frente a la temperatura de recubrimientos obtenidos por plasma en aire de óxido de circonio, estabilizado con 7, 25 % en peso de  $Y_2O_3$  (◆), 8,00 % en peso de  $Y_2O_3$  (●) y 20,0 % en peso de  $Y_2O_3$  (▲), pruebas en el vacío, recubrimientos por plasma 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 circonia 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                                   | Pawlowski 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                                   | Pawlowski, 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 circonia 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  $50\text{ nm}$  [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 ( $\delta$ ,  $\theta$ ). 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  $\gamma$  a  $\alpha$ .
- Recocido posterior a la pulverización.

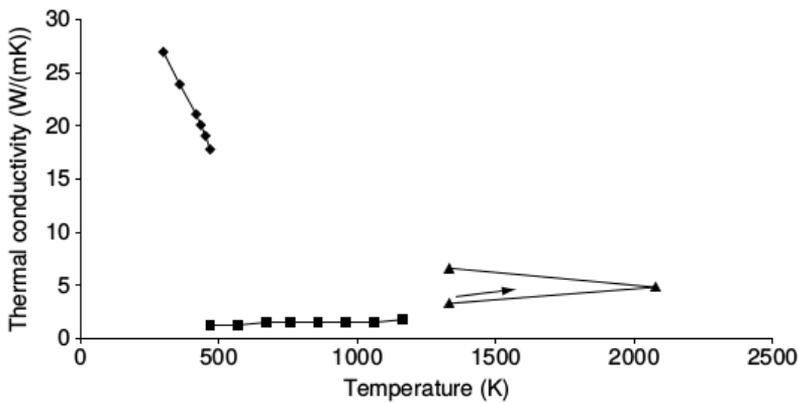


Figura 1.13: Conductividad térmica frente a la temperatura de recubrimientos de alúmina, obtenidos por plasma, según lo informado por varios autores. ◆, Mackay and Muller, 1967; ■, Buzovkina et al., 1972; ▲, Wilkes and Lagedrost, 1973) [15].

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 $10^{12}\Omega$<br>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*.

