

**EFFECTO DE LOS PARÁMETROS
DE ASPERSIÓN SOBRE LA
MICROESTRUCTURA DE
RECUBRIMIENTOS DE $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\%\text{TiO}_2$
APLICADOS MEDIANTE ASPERSIÓN
TÉRMICA POR COMBUSTIÓN.**

Trabajo de grado para optar al título de
Magister en Ingeniería – Materiales y Procesos

POR:
I.C Jose Alexander Arboleda Gómez

Director:
Ph.D Alejandro Toro Betancur

Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín



EFFECT OF SPRAY PARAMETERS ON MICROSTRUCTURE OF $Al_2O_3 + 13\%TiO_2$ COATINGS MANUFACTURED BY FLAME SPRAYING.

AGRADECIMIENTOS

Al profesor Alejandro Toro por permitirme hacer parte del equipo trabajo del Grupo de Tribología y Superficies (GTS) de la Universidad Nacional sede Medellín y por su asesoría y dirección en este trabajo. Al ingeniero Pablo Gómez y Empresas Públicas de Medellín por haber financiado mis estudios de posgrado y permitirme trabajar en el marco del proyecto Pro-TBC. Agradecimientos al equipo de trabajo del GTS cuyos personajes, a través de su acompañamiento, me permitieron crecer como persona y como profesional.

Agradezco también al Grupo de Investigaciones Pirometalúrgicas y de Materiales GIPIMME de la Universidad de Antioquía, por permitirme hacer uso de sus instalaciones para llevar a cabo gran parte del procedimiento experimental realizado en este trabajo. Al profesor Fabio Vargas cuya asesoría permitió definir un buen norte para este trabajo, y al Ingeniero investigador Edwin Cadavid del grupo GIPIMME por su acompañamiento en toda la logística de los procesos de proyección térmica.

Agradezco a mi familia por tolerar mi ausencia aun estando presente en forma física, y por apoyarme en mi proceso de formación. Agradezco también a María Victoria Jiménez por su apoyo y compañía en este proceso.

Agradecimientos especiales al ingeniero Luis Tobón, cuyo consejo y sugerencia teniendo en cuenta sus vivencias, dieron solidez logística al desarrollo de esta tesis, incluyendo la compra de una moto que por cierto sí cambio mi forma de vida, incluso subí 7 kilos Luis...

Resumen

En la presente investigación se evaluó el efecto de la relación de combustión y la distancia de aspersión sobre la morfología y microestructura de recubrimientos de $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\%\text{TiO}_2$ proyectados mediante aspersión térmica por combustión. Los recubrimientos fueron manufacturados mediante una antorcha Terodyn 2000 en un proceso de aspersión instrumentado y automatizado. Se realizó la aspersión de una capa de anclaje de NiCrAlY; posteriormente, sobre la capa de anclaje, se proyectaron recubrimientos AT-13 con cuatro condiciones de aspersión diferentes. Se obtuvieron tres réplicas por cada condición de aspersión para verificar la repetibilidad de los experimentos. Se evaluó la rugosidad de los recubrimientos, así como la morfología superficial y de la sección transversal mediante SEM y microscopía óptica respectivamente. La porosidad de la sección transversal también fue medida a través de tratamiento digital de imágenes. El análisis microestructural se llevó a cabo mediante XRD. Se encontró que la relación de combustión fue el parámetro de aspersión que tuvo mayor efecto sobre la rugosidad, porosidad y porcentaje de fases de los recubrimientos, mientras que la distancia de aspersión solo afectó considerablemente el espesor de los mismos.

Palabras clave: Aspersión térmica por combustión, recubrimientos de alúmina-titania, rugosidad, porosidad, tratamiento digital de imágenes, XRD, Refinamiento Rietveld, SEM, microscopía óptica.

Abstract

In this research, the effect of combustion ratio and spraying distance on morphology and microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\%\text{TiO}_2$ coatings sprayed it through flame spray were studied. The coatings were manufactured it by means of a Terodyn 2000 torch in an instrumented and automatized spray process. A NiCrAlY bond coat was deposited; then, above the bond coat layer, the AT-13 coating were sprayed with four different conditions process. Three replicas of each spray conditions were obtained to verify the experiments repeatability. Roughness of the coatings were studied, as well as the surface and cross section morphology through SEM and optic microscopy respectively. The cross section porosity was also measured through digital image processing. Microstructure analysis was made through XRD. It was found that the combustion ratio was the parameter that had the strongest effect on roughness, porosity and the phases percent of the coatings, while the spraying distance only had an important effect on coating thickness.

Keywords: Flame Spraying, alumina-titania coatings, roughness, porosity, digital image processing, XRD, Rietveld refinement, SEM, optic microscopy.

CONTENIDO.

INTRODUCCIÓN.....	10
1. MARCO TEÓRICO	12
1.1. HISTORIA DE LA ASPERSIÓN TÉRMICA.....	12
1.2. ASPERSIÓN TÉRMICA.....	15
1.3. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LA ASPERSIÓN TÉRMICA	15
1.4. PROCESOS DE ASPERSIÓN TÉRMICA.....	16
1.4.1. <i>Flame Spray (FS)</i>	17
1.1.1. <i>Detonation-Gun Spraying (D-GUN)</i>	18
1.1.2. <i>High-Velocity Oxy-Fuel (HVOF)</i>	19
1.1.3. <i>Atmospheric Plasma Spray (APS)</i>	20
1.1.4. <i>Vacuum Plasma Spraying (VPS)</i> :.....	20
1.1.5. <i>Controlled – Atmosphere Plasma Spraying (CAPS)</i> :.....	21
1.1.6. <i>Arc Spraying (AS)</i>	22
1.1.7. <i>Cold-Gas Spraying Method (CGSM)</i>	22
1.1.8. <i>Gastor Gard</i> :.....	22
1.5. ETAPAS DEL PROCESO DE ASPERSIÓN.....	23
1.5.1. <i>Preparación de la superficie</i>	23
1.5.1.1. Limpieza de la superficie.....	24
1.5.1.2. Activación (Roughening).....	24
1.5.2. <i>Pre calentamiento del sustrato</i>	28
1.5.3. <i>Proceso de aspersion</i>	29
1.5.3.1. Patrón de aspersion.....	29
1.5.3.2. Formación del recubrimiento.....	30
1.5.4. <i>Proceso de pos-aspersion</i>	33
2. ESTADO DEL ARTE	36
2.1. SOBRE LOS PARÁMETROS DE ASPERSIÓN Y LAS PROPIEDADES DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	37
2.2. RECUBRIMIENTOS AT-13	43
3. OBJETIVOS.....	51
OBJETIVO GENERAL	51
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	51
4. METODOLOGÍA	52
4.1 CARACTERIZACIÓN DE MATERIA PRIMA.....	52
4.1.1. <i>Caracterización de polvos Amdry 510 y Metco 6221</i>	53
4.1.1.1. Preparación de muestras para EDS - SEM.....	53
4.1.1.2. Distribución de tamaño de partícula DTP	53
4.1.1.3. Caracterización mediante DRX.....	54
4.2. PROCESO DE ASPERSIÓN.....	54
4.2.1 <i>Preparación del sustrato</i>	54
4.2.1. <i>Aspersion de la BC</i>	55
4.2.2. <i>Aspersion de la TC</i>	56
4.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	59
4.3.1. <i>Medición de la rugosidad</i>	59
4.3.2. <i>DRX de los recubrimientos</i>	59
4.3.3. <i>SEM para evaluación morfológica de la superficie de los recubrimientos</i>	59
4.3.4. <i>Microscopía óptica de la sección transversal y tratamiento digital de imágenes</i>	60
4.3.5. <i>Medición de la dureza de los recubrimientos</i>	63

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	64
5.1. CARACTERIZACIÓN DE POLVOS AMDRY 510.	64
5.1.1. SEM y EDS polvos Amdry 510.....	64
5.1.2. DTP polvos Amdry 510.....	65
5.1.3. DRX polvos Amdry 510.....	66
5.2. CARACTERIZACIÓN DE POLVOS METCO 6221.	67
5.2.1. SEM y EDS polvos Metco 6221.....	67
5.2.2. DTP.....	68
5.2.3. DRX.....	69
5.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS.....	71
5.3.1. Caracterización de la bond coat.....	72
5.3.1.1. SEM de la superficie de la Bond Coat.....	72
5.3.1.2. Rugosidad.....	72
5.3.1.3. DRX BC NiCrAlY.....	73
5.3.1.4. Medición de la porosidad.....	74
5.3.2. Caracterización de recubrimientos Metco 6221.....	75
5.3.2.1. Medición de la rugosidad.....	75
5.3.2.2. Espesor de los recubrimientos.....	80
5.3.2.3. Análisis de difracción de rayos-X de la Top Coat.....	82
5.3.2.4. Medición de la porosidad.....	85
5.3.2.5. Dureza de los recubrimientos.....	90
5. CONCLUSIONES.....	92
6. RECOMENDACIONES.....	93
7. TRABAJOS FUTUROS.....	94
ANEXO 1.....	95
Materiales de bond coat de auto-anclaje.....	95
ANEXO 2.....	96
Estequiometría de las reacciones de combustión.....	96
ANEXO 3.....	99
Tabla resumen de parámetros de rugosidad medidos en la Top Coat.....	99
ANEXO 4.....	100
Tabla resumen de parámetros de rugosidad medidos en la Bond Coat.....	100
ANEXO 5.....	102
Pasos del refinamiento Rietveld.....	102
8. BIBLIOGRAFÍA.....	103

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 LÍNEA DEL TIEMPO DE LA ASPERSIÓN TÉRMICA. (ELABORACIÓN PROPIA A PARTIR DE (DAVIS, 2004; PAWLOWSKI, 2008))	14
FIGURA 1.2 ESQUEMA DE UN PROCESO DE ASPERSIÓN TÉRMICA. ©2013 SULZER METCO.....	15
FIGURA 1.3 CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS DE ASPERSIÓN TÉRMICA POR COMBUSTIÓN (ELABORACIÓN PROPIA A PARTIR DE (PAWLOWSKI, 2008)).....	16
FIGURA 1.4 TEMPERATURA DE LA LLAMA OXIACETILÉNICA SEGÚN LA RAZÓN COMBUSTIBLE-COMBURENTE. (CORREA ET AL., 2013).....	17
FIGURA 1.5 ANCLAJE MECÁNICO RECUBRIMIENTO-SUSTRATO (DAVIS, 2004)	25
FIGURA 1.6 PARÁMETROS DE <i>DRY ABRASIVE GRIT BLASTING</i>	26
FIGURA 1.7 TRAYECTORIA DE PARTÍCULAS EN VUELO EN UN JET DE PLASMA (DAVIS, 2004)	30
FIGURA 1.8. FORMACIÓN DE LAMELA SEGÚN LA TEMPERATURA DE LA PARTÍCULA. (A) FORMA DE LAMELA CORRESPONDIENTE A UNA PARTÍCULA QUE PRESENTA PROCESOS DE RESOLIDIFICACIÓN DURANTE EL VUELO. (B) FORMA CLÁSICA DE LAMELA. (C) FORMA DE LAMELA CORRESPONDIENTE A UNA PARTÍCULA SOBRECALENTADA. (DAVIS, 2004)	31
FIGURA 1.9. FORMACIÓN DE SPLAT A PARTIR DE UNA PARTÍCULA DE ALUMINIO. (A) SUSTRATO A 25°C, (B) SUSTRATO A 190°C (CHANDRA ET AL., 2007).	32
FIGURA 1.10. PROCESOS DE POS-TRATAMIENTO DE RECUBRIMIENTOS	33
FIGURA 1.11. DIAGRAMA DE UN PROCESO DE ASPERSIÓN.	35
FIGURA 2.1 IMÁGENES DE SEM DE RECUBRIMIENTOS DE LSM OBTENIDOS CON DIFERENTES VELOCIDADES Y TEMPERATURA DE PARTÍCULAS (SAMPATH ET AL., 2014).....	38
FIGURA 2.2 OBTENCIÓN DE DATOS DE VELOCIDAD Y TEMPERATURA DE PARTÍCULAS EN VUELO MEDIANTE DPV2000 (GUESSASMA ET AL., 2005)	39
FIGURA 2.3. RECUBRIMIENTO DE BARRERA TÉRMICA DE $Al_2O_3 + 13\%TiO_2$	43
FIGURA 2.4. MICROGRAFÍAS DE PARTÍCULAS DE POLVO DE $Al_2O_3 + 13\%TiO_2$ ©OERLIKON METCO, A) FABRICADOS POR CLAD MECÁNICO, B) FABRICADOS POR AGLOMERACIÓN Y SINTERIZACIÓN.	44
FIGURA 2.5. DIAGRAMA DE PRUEBA DE AISLAMIENTO TÉRMICO (JIA ET AL., 2015).	47
FIGURA 2.6 ESQUEMA DE DISTRIBUCIÓN DE TEMPERATURA EN UN PISTÓN, A) HOMOOGÉNEO, B) LOCALIZADO (SILVA, 2006).....	49
FIGURA 4.1 METODOLOGÍA GENERAL DE TRABAJO.	52
FIGURA 4.2 FACTORES Y NIVELES PARA EL PROCESO DE ASPERSIÓN DE LA TC	56
FIGURA 4.3. HISTOGRAMA NORMALIZADO DEL STACK DE IMÁGENES	60
FIGURA 4.4 PROCESAMIENTO DE IMAGEN PARA ESTIMACIÓN DE LA POROSIDAD, A) MICROSCOPIA ORIGINAL, B) IMAGEN EN FORMATO DE 8 BITS, C) IMAGEN CON HISTOGRAMA NORMALIZADO, D) IDENTIFICACIÓN DE POROS MEDIANTE TRESHOLD, E) IMAGEN BINARIZADA FINAL	62
FIGURA 5.1 POLVOS AMDRY 510, NiCrAlY	64
FIGURA 5.2 MAPEO POR EDS DE PARTÍCULA DE POLVO AMDRY 510, A.) DISTRIBUCIÓN DE CONTENIDO DE NÍQUEL, B.) DISTRIBUCIÓN DE CONTENIDO DE CROMO, C.) DISTRIBUCIÓN DE CONTENIDO DE ALUMINIO, D.) DISTRIBUCIÓN DE CONTENIDO DE ITRIO	65
FIGURA 5.3 CURVA DE FRECUENCIA PARA ANÁLISIS DTP DE POLVOS AMDRY 510.....	66
FIGURA 5.4. PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE POLVOS AMDRY 510.	66
FIGURA 5.5 POLVOS METCO 6221, $Al_2O_3 + 13\%TiO_2$	67
FIGURA 5.6. SINTERIZACIÓN PARCIAL DE POLVOS METCO 6221	67
FIGURA 5.7 MAPEO POR EDS DE PARTÍCULA DE POLVO METCO 6221, A.) PARTÍCULA EVALUADA, B.) DISTRIBUCIÓN DE ALUMINIO, C.) DISTRIBUCIÓN DE OXÍGENO, D.) DISTRIBUCIÓN DE TITANIO	68
FIGURA 5.8. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULAS METCO 6221.....	68
FIGURA 5.9. PATRÓN DE DIFRACCIÓN POLVOS METCO 6221	69
FIGURA 5.10 REFINAMIENTO RIETVELD POLVOS METCO 6221	70
FIGURA 5.11. RECUBRIMIENTOS DEPOSITADOS; A) RELACIÓN 1:2.5 A 110 MM DE DISTANCIA, B) RELACIÓN 1:2.5 A 140 MM DE DISTANCIA, C) RELACIÓN 1:1.7 A 110 MM DE DISTANCIA, D) RELACIÓN 1:1.7 A 140 MM DE DISTANCIA.	71
FIGURA 5.12. MICROGRAFÍA DE LA SUPERFICIE DE LA CAPA DE ANCLAJE DE NiCrAlY	72

FIGURA 5.13. PATRON DE DIFRACCIÓN DE NiCrAlY, A) RECUBRIMIENTO, B) POLVOS.....	73
FIGURA 5.14. BINARIZACIÓN POR TRATAMIENTO DIGITAL DE IMÁGENES DE MICROGRAFÍA DE LA BOND COAT.....	74
FIGURA 5.15. MICROGRAFÍA TOMADA A 50X DE LA SECCIÓN TRANSVERSAL DE LA CAPA DE ANLAJE.	75
FIGURA 5.16. EFECTOS DE LOS PARÁMETROS DE ASPERSIÓN SOBRE LA RUGOSIDAD DEL RECUBRIMIENTO. 76	
FIGURA 5.17. MICROGRAFÍAS DE LA SUPERFICIE DE LOS RECUBRIMIENTOS, A) RELACIÓN DE COMBUSTIÓN DE 1:2.5 A 110 MM DE DISTANCIA, B) RELACIÓN DE COMBUSTIÓN DE 1:2.5 A 140 MM DE DISTANCIA, C) RELACIÓN DE COMBUSTIÓN DE 1:1.7 A 110 MM DE DISTANCIA, D) RELACIÓN DE COMBUSTIÓN DE 1:1.7 A 140 MM DE DISTANCIA	77
FIGURA 5.18. MEDICIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULAS SEMI-FUNDIDAS Y SIN FUNDIR. A) PROYECCIÓN CON RELACIÓN DE COMBUSTIÓN 1:2.5, B) PROYECCIÓN CON RELACIÓN DE COMBUSTIÓN 1:1.7	78
FIGURA 5.19. PSD DE LA SUPERFICIE DE LOS RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS	79
FIGURA 5.20. EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE ASPERSIÓN SOBRE EL ESPESOR DE LOS RECUBRIMIENTOS ..	80
FIGURA 5.21. MICROGRAFÍA DE LA SECCIÓN TRANSVERSAL DE RECUBRIMIENTOS DEPOSITADOS CON UNA RELACIÓN DE COMBUSTIÓN 1:2.5, A) ASPERSIÓN A 110 MM DE DISTANCIA, B) ASPERSIÓN A 140 MM DE DISTANCIA	81
FIGURA 5.22. DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X DE LOS RECUBRIMIENTOS DEPOSITADOS: A) RELACIÓN 1:2,5 A 110 MM DE DISTANCIA, B) RELACIÓN 1:2,5 A 140 MM DE DISTANCIA, C) RELACIÓN 1:1,7 A 110 MM DE DISTANCIA, D) RELACIÓN 1:1,7 A 140 MM DE DISTANCIA.....	82
FIGURA 5.23. EFECTOS DE LOS PARÁMETROS DE ASPERSIÓN SOBRE LA FORMACIÓN DE FASES DE LOS RECUBRIMIENTOS, A) γ - Al_2O_3 FORMACIÓN DE α - Al_2O_3 , B) FORMACIÓN DE γ - Al_2O_3 , C) FORMACIÓN DE Al_2TiO_5	84
FIGURA 5.24. EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE ASPERSIÓN SOBRE LA POROSIDAD	85
FIGURA 5.25. POROSIDAD SECCIÓN TRANSVERSAL DE RECUBRIMIENTOS DEPOSITADOS CON RELACIÓN DE COMBUSTIÓN 1:2,5 A 110 MM DE DISTANCIA, A) MICROGRAFÍA EN ESCALA DE GRISES, B) IMAGEN BINARIZADA.....	86
FIGURA 5.26. POROSIDAD SECCIÓN TRANSVERSAL DE RECUBRIMIENTOS DEPOSITADOS CON RELACIÓN DE COMBUSTIÓN 1:2,5 A 140 MM DE DISTANCIA, A) MICROGRAFÍA EN ESCALA DE GRISES, B) IMAGEN BINARIZADA.....	87
FIGURA 5.27. POROSIDAD SECCIÓN TRANSVERSAL DE RECUBRIMIENTOS DEPOSITADOS CON RELACIÓN DE COMBUSTIÓN 1:1.7 A 110 MM DE DISTANCIA, A) MICROGRAFÍA EN ESCALA DE GRISES, B) IMAGEN BINARIZADA.....	88
FIGURA 5.28. POROSIDAD SECCIÓN TRANSVERSAL DE RECUBRIMIENTOS DEPOSITADOS CON RELACIÓN DE COMBUSTIÓN 1:1.7 A 140 MM DE DISTANCIA, A) MICROGRAFÍA EN ESCALA DE GRISES, B) IMAGEN BINARIZADA.....	89
FIGURA 5.29. GRÁFICO DE EFECTOS SOBRE LA DUREZA DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	90

LISTA DE TABLAS

TABLA 4.1. PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA ANÁLISIS QUÍMICO.....	53
TABLA 4.2 PROTOCOLO DE PULIDO DE MUESTRAS PARA ANÁLISIS QUÍMICO	53
TABLA 4.3. PARÁMETROS DE RUGOSIDAD SUSTRATO.....	55
TABLA 4.4. PARÁMETROS DE ASPERSIÓN DE LA BC	55
TABLA 4.5. PARÁMETROS DE ASPERSIÓN PARA TC	57
TABLA 4.6. PLAN EXPERIMENTAL ASPERSIÓN DE TC	58
TABLA 5.1. RESULTADOS DE MEDICIÓN DE LA RUGOSIDAD.....	72
TABLA 5.2. RANGO DE TAMAÑO DE ATRIBUTOS, <i>SPLAT</i> , PARTÍCULA SIN FUNDIR, PARTÍCULA SEMI-FUNDIDA	77
TABLA 5.3. ESPESOR DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	80
TABLA 5.4. PORCENTAJE DE FASES DE LOS RECUBRIMIENTOS	83
TABLA 5.5. RESULTADOS DE MEDICIÓN DE POROSIDAD EN LA SECCIÓN TRANSVERSAL MEDIANTE TRATAMIENTO DIGITAL DE IMÁGENES.	85
TABLA 5.6. RESUMEN DE DUREZAS DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	91

INTRODUCCIÓN

Desde sus inicios en 1982, la aspersión térmica es implementada en la industria en aplicaciones que buscan proteger sustratos contra fenómenos como la erosión, cavitación, desgaste abrasivo, e incluso han permitido aumentar el rendimiento de turbinas a gas en procesos de generación de energía, mediante la aplicación de barreras térmicas que permiten aumentar el régimen de temperatura bajo el cual operan estas máquinas.

En la actualidad, la academia y la industria vienen realizando numerosas investigaciones que buscan optimizar los parámetros de aspersión mediante los cuales son proyectados materiales como YSZ, para así mejorar sus propiedades mecánicas y microestructurales según los requerimientos del proceso, extendiendo a su vez su tiempo de servicio.

A pesar de existir procesos de aspersión de mayor tecnología, la aspersión térmica por combustión es aún aplicada en la actualidad, destacando su versatilidad, fácil implementación y bajos costos de operación. Mediante esta técnica es factible la proyección de materiales metálicos, aleaciones, y en algunas ocasiones también es posible la aspersión de algunos materiales cerámicos. Sin embargo, esta técnica se ve eclipsada por las altas energías y velocidades que pueden alcanzar procesos como la aspersión por plasma y el HVOF, que permiten proyectar materiales con altos puntos de fusión. Probablemente por estas razones, además de tener en cuenta que esta técnica de proyección comúnmente no cuenta con automatismos del proceso, la literatura no reporta con regularidad como la variación de los parámetros de la aspersión térmica por combustión, afectan los recubrimientos manufacturados por esta técnica.

En este trabajo se estudió el efecto de la distancia y la relación de combustión sobre la microestructura de recubrimientos de $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\% \text{TiO}_2$, denominados en adelante AT-13. Estos polvos son proyectados con regularidad mediante aspersión por plasma; sin embargo, con un conocimiento adecuado sobre la relación combustible:comburente, es factible obtener recubrimientos de buena calidad mediante aspersión térmica por combustión. Esto se llevó a cabo a través del uso de una cámara de proyección térmica por combustión automatizada, que permite tener un mayor control sobre los parámetros de aspersión.

Adicionalmente, este trabajo pretende ofrecer al lector una rápida introducción a la aspersión térmica. En el capítulo 1 se expone una breve reseña histórica sobre estos procesos, y de forma sucinta explicar sus principales características y funcionamiento. En el capítulo en mención se tratan los tópicos implicados en los procesos de proyección, desde la preparación del sustrato, hasta los tratamientos pos-aspersión implementados para aliviar esfuerzos residuales y densificar las estructuras de los recubrimientos.

La revisión del estado del arte es presentada en el capítulo 2. En la primera sección de dicho capítulo, el lector podrá enterarse de los trabajos realizados por otros investigadores, en cuanto al estudio de los efectos de los parámetros de aspersión sobre recubrimientos de diferentes materiales: desde YSZ, hasta Al_2O_3 , aplicados por APS y en menor medida mediante aspersión térmica por combustión. La segunda sección del capítulo 2 está dedicada a la revisión bibliográfica de la implementación de recubrimientos AT-13; se exponen resultados obtenidos por los diferentes autores citados, desde la porosidad de los recubrimientos, hasta su composición de fases.

Los objetivos de este trabajo, así como la metodología implementada, son presentados en los capítulos 3 y 4 respectivamente. Se llevaron a cabo aspersiones de forma aleatoria con el fin de evitar error sistemático, y se realizaron diferentes pruebas de caracterización como: medición de porosidad, medición de rugosidad, SEM, XRD y otros, con el fin de evaluar variaciones en la microestructura con respecto a los parámetros de proyección térmica.

Finalmente, el capítulo 5 presenta los resultados y la discusión de los mismos. En este capítulo se hace uso de gráficos de interacción o gráficos de efectos, para explicar el efecto de los parámetros de aspersiones sobre la microestructura de los recubrimientos manufacturados, así como algunos resultados de medición de dureza.

1. MARCO TEÓRICO

En este capítulo se comienza por una breve reseña histórica de los procesos de aspersión desde sus comienzos hasta su establecimiento comercial en el ámbito industrial. Se realiza una breve descripción de cada técnica de proyección y finalmente se exponen las etapas generales de un proceso de aspersión, desde la limpieza y activación del sustrato, hasta los métodos de post-tratamiento utilizados para acondicionar los recubrimientos proyectados.

1.1. HISTORIA DE LA ASPERSIÓN TÉRMICA.

El reporte histórico más temprano en el campo de la aspersión térmica, es la patente de M.U. Schoop en Zurich, Suiza, donde se describe un proceso en el cual se alimentan líneas de plomo y titanio en una antorcha de soldadura oxi-acetilénica modificada; esta antorcha posteriormente sufrió cambios para aceptar materiales en polvo (Davis, 2004). En 1908 Schoop patentó la aspersión por arco eléctrico que permitió depositar mayor variedad de metales como acero y zinc para prevenir la corrosión de las estructuras. Dos años después, el *Flame Spray* se cataloga como el primer proceso de *thermal spray* (Pawlowski, 2008). Después de la segunda guerra mundial, continúa la expansión de la tecnología de la aspersión térmica con el desarrollo de la proyección de materiales en polvo y la proyección por plasma, manteniendo los principios básicos de operación hasta la actualidad. El interés en estas aplicaciones creció en 1939 cuando Reinecke introdujo el primer proceso de aspersión por plasma, siendo el primero en demostrar que inyectando polvo en un calentador de plasma por arco-gas, podían fundirse y ser acelerados a una superficie para formar un recubrimiento (Davis, 2004).

Los equipos de la tecnología de aspersión térmica mostraron un progreso considerable a finales de 1950 con la aspersión por combustión, arco eléctrico y aspersión por plasma. Se resalta además que en los 50s se desarrolla el proceso *detonation Gun (D-Gun)* capaz de producir mayores fuerzas de anclaje, presentando también recubrimientos más densos y confiables en cuanto a la resistencia al desgaste. Posteriormente, en 1958, hace su aparición el *High Velocity Oxy-Fuel (HVOF)* por parte de la *Union Carbide*, ahora conocida como *Praxair Surfaces Technologies* (Davis, 2004). Sin embargo, no obtuvo una participación significativa a nivel comercial hasta 1980. En 1960 surgen las primeras patentes de procesos de aspersión que utilizan plasma, por G. Giannini y A. Ducati, hasta reportarse una nueva patente en este campo por parte de R. M. Gage, D.M. Nestor y Y.M. Yenni en 1962 (Pawlowski, 2008). De igual modo, a partir de 1960 el proceso de plasma radiofrecuencia se encuentra disponible a nivel comercial.

La aspersión por plasma comienza a ganar protagonismo a partir de 1961 cuando variantes de esta técnica, como el *Inert Plasma Spray (IPS)* y el *Shrouded Plasma Spray (SPS)* fueron introducidas en la industria de la aspersión térmica, llevando en los 70s al establecimiento de la aspersión por plasma como la técnica de aspersión térmica más implementada, gracias a su versatilidad desde el punto de vista de materiales que pueden ser depositados, y a los desarrollos que se llevaron a cabo para cubrir varias de las necesidades de la industria aeroespacial; Incluso entre 1973 y 1974 surgen las variantes *Vacuum Plasma Spray (VPS)* también conocida como *Low Pressure Plasma Spraying (LPPS)* y en 1989 Ducos introduce el *Atmosphere Temperature-Controlled Spraying (ATCS)*.

A finales de 1980 fue desarrollado en Novosibirsk, Russia, el *Cold spray*. Alkhimov y su equipo de trabajo observaron durante experimentos que tuvieron lugar en un túnel de viento supersónico con trazas de partículas metálicas, que dichas partículas al impactar en el objetivo en lugar de erosionarlo, formaban un recubrimiento. El proceso fue patentado en Europa y en los Estados

Unidos, y poco después en 1994, uno de los inventores, el profesor Papyrim, se unió a un consorcio bajo el auspicio del Centro Nacional de Ciencias de Manufactura en Ann Arbor, Michigan, Estados Unidos. El consorcio incluía a varias compañías como Ford, General Electric y General Motors. Este consorcio investigó la posibilidad de desarrollos tecnológicos del CGSM (Cold-Gas Spraying Method). Hasta el 2008 se tenían dos empresas que comercializan instalaciones de CGSM:

- CGT, Ampfing, Alemania.
- K-Tech, Albuquerque, NM, USA.

Desde 1989 hasta la actualidad, se han venido presentando desarrollos en cuanto a aplicaciones particulares tales como recubrimientos en áreas pequeñas depositados por microplasma, y recubrimientos en orificios de cilindros depositados por RotaPlasma™.

Cabe resaltar que otros desarrollos han tenido lugar en cuanto a la alimentación de la materia prima; por ejemplo, en la Universidad de Limoges, el equipo de trabajo del profesor Fauchais realizó modificaciones en la alimentación de polvos para que esta se llevara a cabo en forma axial, y nuevas pistolas de aspersión por plasma como la Triplex™ con tres cátodos es ahora comercializada por Metco AG (Pawlowski, 2008).

El resumen histórico de la aspersión térmica es presentado en la línea de tiempo de la figura 1.1, donde se encuentran los principales hechos que han tenido lugar en el desarrollo y expansión comercial e industrial de esta tecnología.

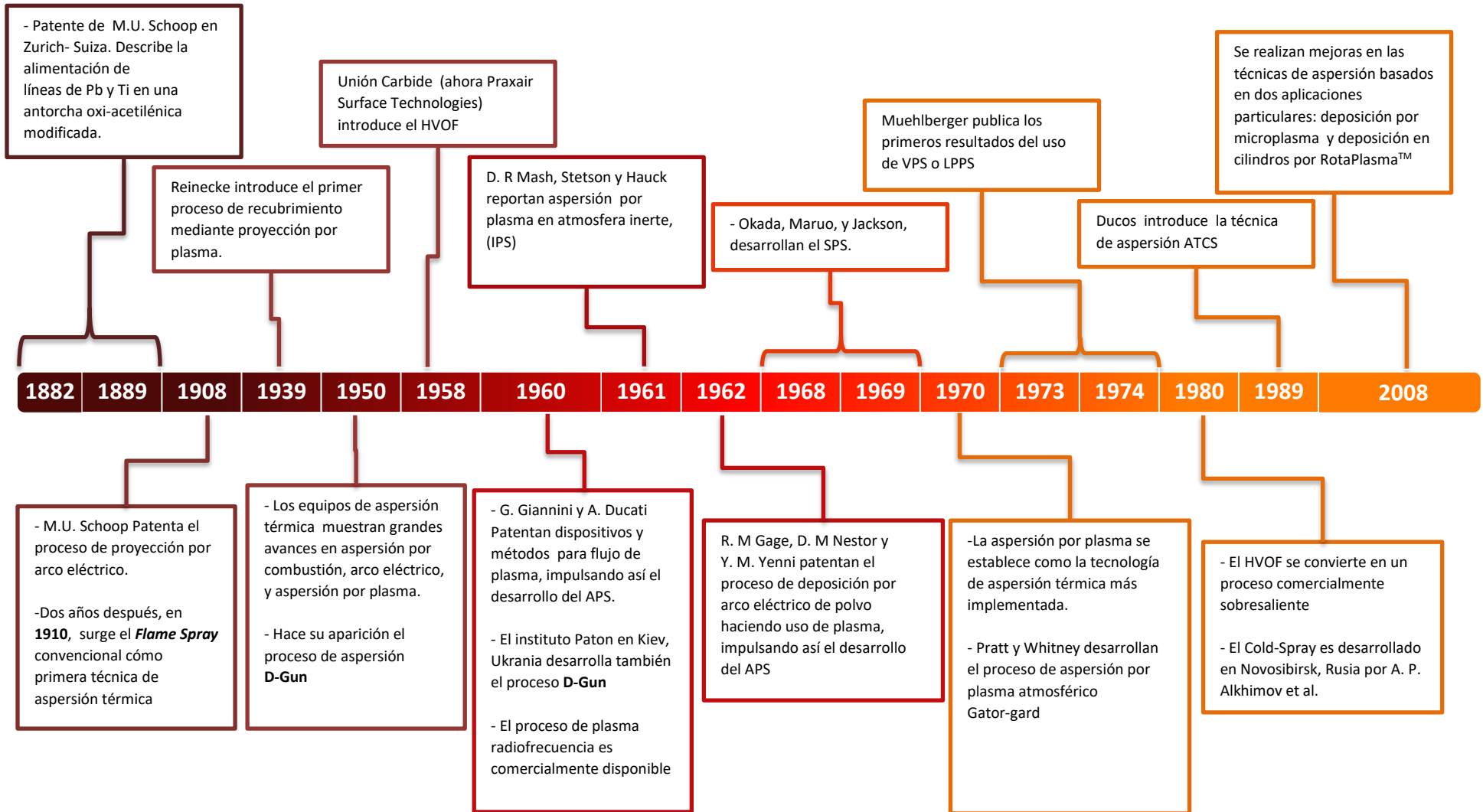


Figura 1.1 Línea del tiempo de la Aspersión térmica. (Elaboración propia a partir de (Davis, 2004; Pawlowski, 2008))

1.2. ASPERSIÓN TÉRMICA.

La aspersión térmica (*Thermal Spray*) es un término genérico para un grupo de procesos de aspersión de recubrimiento usados para aplicar revestimientos metálicos y no metálicos (Davis, 2004). En estos procesos se emplea una fuente de calor concentrada para fundir o semifundir una materia prima (en polvo o cordones), mientras se imparte una energía cinética usando medios diversos de propulsión para proyectar partículas fundidas sobre una superficie o sustrato. Cuando las partículas impactan la superficie se solidifican rápidamente; cuando más partículas siguen impactando sobre el área se construye un recubrimiento de un espesor dado según se requiera. Un esquema de los procesos de aspersión es presentado en la Figura 1.2.

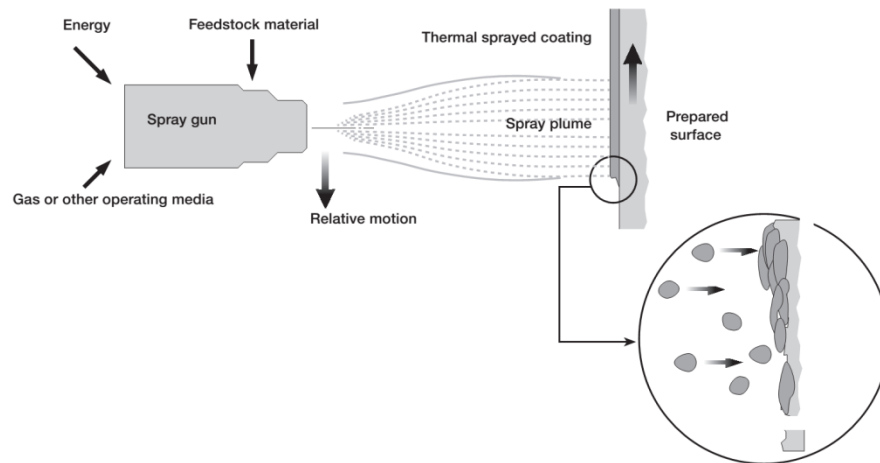


Figura 1.2 Esquema de un proceso de aspersión térmica. ©2013 Sulzer Metco.

Los recubrimientos solo pueden ser generados si las partículas son deformadas en el impacto con el sustrato, lo cual puede suceder si las partículas son fundidas o semifundidas y son lo suficientemente rápidas al impactar la superficie (Pawlowski, 2008).

1.3. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LA ASPERSIÓN TÉRMICA

Entre las ventajas de la aspersión térmica se destacan (Davis, 2004):

- **Puede ser usada una amplia variedad de materiales para producir recubrimientos:** metales, aleaciones, carburos, cerámicos, polímeros, entre otros. Esta es la principal ventaja de estos procesos.
- **Pueden ser alcanzadas tasas rápidas de deposición:** desde 1 a 45 kg/h. usualmente son empleadas tasas de deposición de 2 a 7 kg/h. las rápidas tasas de aspersión se traducen en costos de proceso relativamente bajos.
- **Amplios rangos de aplicación:** desde recubrimientos para proteger sustratos contra el desgaste abrasivo, cavitación y erosión, hasta revestimientos de barrera térmica multicapa implementando *Bond coats (BC)* metálicas y *Top Coat (TC)* de óxidos cerámicos.
- **Degradación térmica mínima del sustrato.** Con el control adecuado se tiene un bajo riesgo de degradación térmica del sustrato durante el proceso de aspersión. El sustrato usualmente se mantiene por debajo de los 150 °C.

La aspersión térmica también presenta algunas desventajas. Regularmente ocurren fallas debido a las limitaciones del recubrimiento que son inherentes a los procesos de aspersión. Entre las principales desventajas se encuentran:

- **Baja fuerza de anclaje:** La fuerza de anclaje alcanzada es relativamente baja comparada con otros procesos de fabricación de recubrimientos (Davis, 2004).
- **Porosidad:** los recubrimientos suelen ser porosos, lo que permite el paso de gases o líquidos a través del recubrimiento.
- **Propiedades anisotrópicas:** los recubrimientos por ejemplo tienden a tener 10 veces más resistencia a la tracción en dirección longitudinal que en la dirección paralela a la aspersión (Davis, 2004).
- **Baja capacidad de carga:** los recubrimientos por lo general no son usados como miembros estructurales y no se comportan adecuadamente bajo puntos o líneas de carga que causan problemas debido a que la porosidad subyacente falla al soportar cargas concentradas, lo que ocasiona el colapso del recubrimiento y una deformación permanente de la superficie. Los recubrimientos generalmente se comportan mejor bajo cargas a compresión, lo que explica su amplio uso en aplicaciones de resistencia al desgaste por deslizamiento.

1.4. PROCESOS DE ASPERSIÓN TÉRMICA.

Una clasificación académica de la aspersión térmica se basa en la forma en la que es generada la corriente de gases que funde y acelera las partículas hacia el sustrato (González et al, 2013; Pawlowski, 2008) , dicha clasificación es presentada en la Figura 1.3

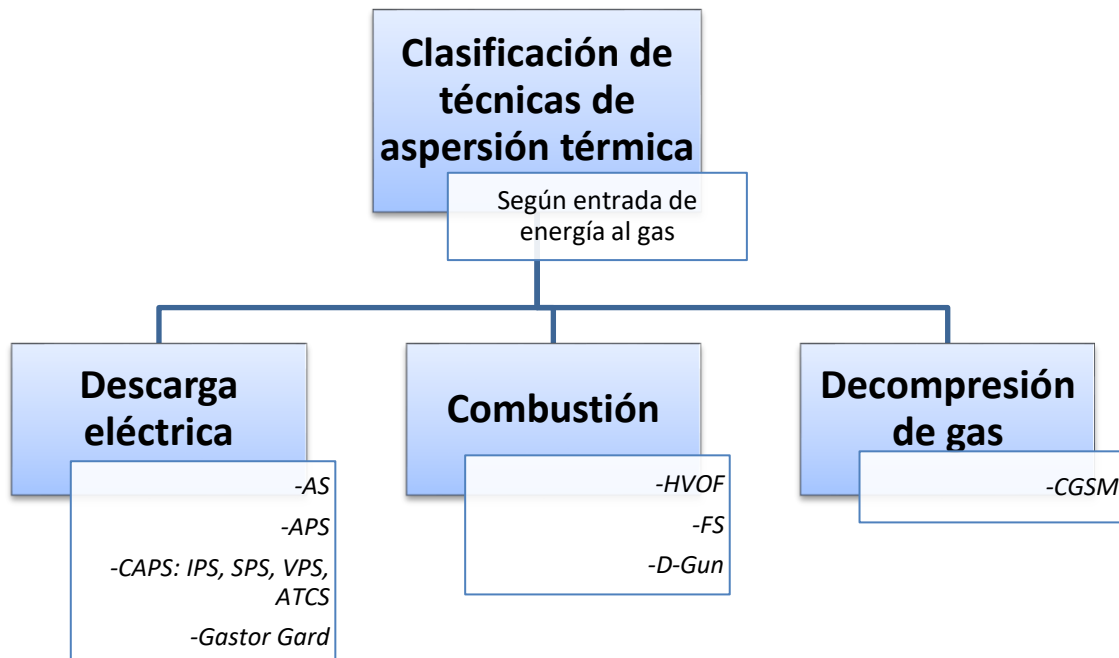


Figura 1.3 Clasificación de los procesos de aspersión térmica por combustión (elaboración propia a partir de (Pawlowski, 2008))

A continuación se describe brevemente cada técnica de aspersión citada en el mapa anterior.

1.4.1. Flame Spray (FS)

También conocida como aspersión térmica por combustión. Esta técnica utiliza la energía química de los gases de combustión para generar calor. El combustible de mayor uso es el acetileno, que junto al oxígeno como comburente, ofrece temperaturas de combustión de hasta 3350 K. en este proceso la temperatura de la llama es controlada en lazo abierto manipulando los flujos de comburente y combustible para obtener tres tipos de llama:

- Carburante: relación volumétrica de combustión 1:X, para $X < 1$.
- Neutra: relación volumétrica de combustión 1:1.
- Oxidante: relación volumétrica de combustión 1:X, para $X > 1$.

Al variar la razón combustible-comburente se modificó la temperatura de la llama oxiacetilénica y la forma en la que las reacciones químicas tienen lugar. La Figura 1.4 presenta las temperaturas que pueden alcanzarse en la combustión variando la razón acetileno-oxígeno.

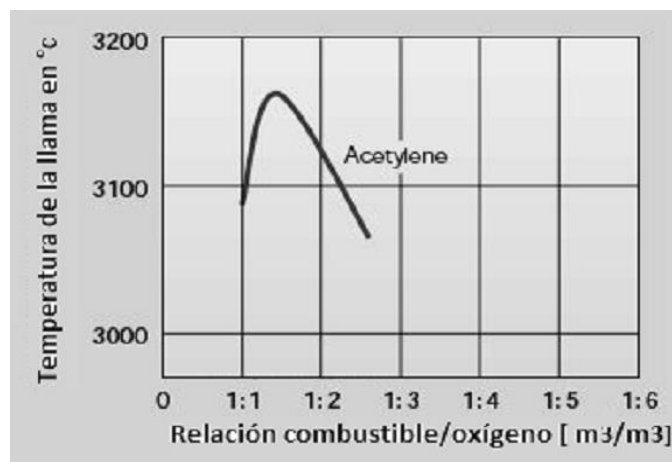
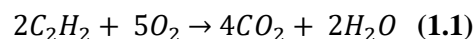


Figura 1.4 Temperatura de la llama oxiacetilénica según la razón combustible-comburente. (Correa et al., 2013)

Una combustión completa es aquella en la cual todo el carbono presente en los reactivos reacciona para formar dióxido de carbono y todo el hidrógeno presente en los reactivos reacciona para formar agua (Moran & Shapiro, 2006). La reacción química de una combustión oxiacetilénica completa es presentada en la ecuación 1.1. Los enlaces entre las moléculas son rotos y ocurre una rápida oxidación de los elementos del combustible, que resulta en la liberación de energía producto de la formación de dióxido de carbono y agua.

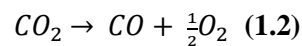


En la ecuación 1.1 se observa que por cada mol de acetileno son necesarias 2.5 moles de oxígeno para obtener una combustión completa.

Es importante resaltar que en la literatura se reportan entalpías de reacción para una combustión completa oxiacetilénica de 1300 Kj (Fabio Vargas, 2010), esto se debe a que en que en dichos casos se asume que tanto los reactivos como los productos se encuentran a temperatura ambiente.

Después del punto de temperatura máxima en la Figura 1.4, conseguido con la relación de combustión 1:1,7 la temperatura cae; se tienen varios aspectos que explican esto:

- Para razones de combustión de 1:X, donde $X < 1,7$, difícilmente se tiene una combustión completa debido a que no se tiene la cantidad suficiente de oxígeno en el proceso y la atmósfera no suministra el aire suficiente para completar la combustión, por lo cual se tienen menores temperaturas.
- Una vez se ha suministrado la cantidad adecuada de oxígeno para obtener una combustión completa, suministrar más comburente diluye los productos de la combustión, reduciendo también la temperatura.
- Debido a las altas temperaturas alcanzadas, algunos productos de combustión pueden ser disociados (Moran & Shapiro, 2006). Las reacciones de disociación son endotérmicas y por lo tanto reducen la temperatura de los productos. En el caso de una combustión completa, el dióxido de carbono puede ser disociado como sigue:



Cuando la disociación tiene lugar en un proceso de combustión, los productos serán una mezcla de CO_2 , CO , O_2 y N_2 . Es decir, para razones 1:X siendo $X > 1,7$, la temperatura puede disminuir debido al exceso de comburente que diluye los productos de la combustión y a fenómenos de disociación de los productos.

En la práctica, la materia prima puede ser suministrada al proceso de aspersión *por flame spray* en forma de varas o de polvo. En la primera, la vara es alimentada al interior de la llama donde el material es fundido. Un jet de aire comprimido envuelve la llama y atomiza la punta fundida del material hacia el sustrato para formar el recubrimiento. Por otro lado, la materia prima en forma de polvo puede ser alimentada por gravedad (un recipiente de polvo es acoplado directamente en la parte superior de la antorcha) o por medio de un gas portador como el nitrógeno, lo cual requiere de una instalación externa al equipo de aspersión.

Los principales parámetros del proceso de aspersión *por flame spray* ofrecen:

- Temperaturas de llama entre 3000 y 3350 K
- Velocidad de llama de 80 a 100 m/seg (Pawlowski, 2008).
- Velocidades de las partículas en vuelo de 40 a 100 m/s (Davis, 2004; Schneider, 2006).
- Distancias de aspersión de 120 a 250 mm (Pawlowski, 2008).
- Tasas de alimentación de polvo entre 50 y 100 g/min.
- Temperaturas de sustrato entre 373 y 473 K

Los recubrimientos elaborados mediante *Flame Spray*, presentan fuerzas de anclaje de 15 MPa para cerámicos y 30 MPa para metales y aleaciones, el espesor del recubrimiento oscila entre 100 y 2500 μm (Pawlowski, 2008) y su porosidad se encuentra entre 10 y 20% (Pawlowski, 2008)

1.1.1. *Detonation-Gun Spraying (D-GUN)*

Este sistema de proyección térmica consta de un cañón de 450 a 1350 mm de longitud, y 21 a 25 mm de diámetro, en el cual es introducida una mezcla explosiva de comburente, combustible y polvo a proyectar. La mezcla es detonada por una chispa generada mediante una bujía. La onda producida por la explosión acelera las partículas hacia la pieza de trabajo. Después de cada ignición, nitrógeno es inyectado en el cañón con el fin de purgar y evitar disparos erróneos durante el proceso de aspersión. Los ciclos de purga e ignición suelen ser de 1 a 15 Hz.

Los gases de trabajo constan de una mezcla de combustible y oxígeno, en la cual los combustibles más utilizados son hidrógeno, acetileno, propano o butano. Los principales parámetros de operación de esta técnica de aspersión ofrecen:

- Temperaturas de hasta 4500 K alcanzadas con una mezcla de oxígeno con 45 % en volumen de acetileno.
- La onda expansiva producto de la explosión puede alcanzar velocidades de 2930 m/seg, mientras que las partículas pueden alcanzar velocidades de 750 m/seg
- Distancias de aspersión de alrededor de 100 mm.
- Tasas de alimentación de 16 a 40 g/min.

Los recubrimientos elaborados por *D-Gun*, ofrecen fuerzas de anclaje de hasta 82 MPa y porosidades menores al 2% (Davis, 2004). Los recubrimientos obtenidos por esta técnica se encuentran entre los más densos y de mayor dureza obtenidos mediante aspersión térmica. Por lo cual muchos recubrimientos contra el desgaste en motores de aviones, son manufacturados por *Detonation-Gun* (Davis, 2004).

1.1.2. *High-Velocity Oxy-Fuel (HVOF)*

El origen de esta técnica se debe al esfuerzo de los desarrolladores por mejorar la calidad de los recubrimientos obtenidos por D-Gun. La principal diferencia entre el D-Gun y el HVOF, es que en este último la ignición de los gases de trabajo es continua. En este proceso los gases de trabajo son alimentados en una cámara de combustión. Luego de la ignición, los gases de combustión pasan a través de un cañón de 80 a 300 mm de largo y emergen a la atmósfera de aspersión (Davis, 2004). A diferencia del D-Gun, la alimentación de polvos al proceso se realiza axial o radialmente en el jet.

Los combustibles gaseosos utilizados en este proceso son principalmente hidrógeno, propano, propileno o metano, y como combustible líquido puede ser empleado kerosene; sin embargo, para este último modo de operación se requiere de controles adicionales como bombas para suministrar el combustible líquido.

Los principales parámetros de operación de esta técnica ofrecen:

- Presiones en la cámara de combustión de hasta 4 MPa.
- Flujos de alimentación de los gases de combustión de 66 slpm para hidrocarburos, 283 slpm para el oxígeno, 660 a 850 slpm para hidrógeno, y 23 a 26 l/h para el combustible líquido kerosene.
- Tasas de alimentación de polvos de 20 a 120 g/min (Davis, 2004; Pawlowski, 2008).
- Temperaturas de jet de 2500 K para mezclas de kerosene y oxígeno (Pawlowski, 2008).
- Velocidades de jet de 500 a 1200 m/s (Davis, 2004). Para mezcla de kerosene y oxígeno se consiguen velocidades de jet de 1600 m/seg (Pawlowski, 2008).
- Las partículas pueden alcanzar velocidades de 200 a 1000 m/seg.
- Distancias de aspersión de 150 a 300 mm (Pawlowski, 2008).

Los recubrimientos depositados por HVOF poseen fuerzas de anclaje de hasta 68 Mpa (Davis, 2004). La porosidad de estos recubrimientos es menor al 1% y los espesores se encuentran regularmente entre 100 y 300 μm . Esta técnica es ampliamente usada para proyectar BC de MCrAlY para sistemas de barrera térmica, cuya función es servir como barrera contra el oxígeno para proteger el sustrato contra la oxidación, y como capa de anclaje entre una TC cerámica y el sustrato.

1.1.3. *Atmospheric Plasma Spray (APS)*

El plasma normalmente consiste en átomos neutros, iones positivos y electrones libres. El plasma es producido mediante la transferencia de energía a un gas hasta que el nivel de energía es suficiente para ionizar el mismo, permitiendo que los electrones y los iones actúen independientemente unos de los otros (Davis, 2004). El plasma térmico es un estado donde la población de electrones y la población de iones tienen energías similares.

El APS consiste en un arco eléctrico generado entre un ánodo generalmente fabricado en cobre, y un cátodo de tungsteno-torio. El arco eléctrico ioniza los gases de trabajo y genera un jet de alta temperatura. Los polvos son inyectados al jet de plasma radial o axialmente (según diseño de la antorcha) mediante un gas portador, y son proyectados hacia la pieza de trabajo.

Los gases de trabajo suelen ser argón, o mezclas de este como argón + helio, argón + nitrógeno, y argón + hidrógeno. También pueden usarse mezclas de tres gases, como argón + helio + hidrógeno. El helio estabiliza el arco eléctrico, mientras que el nitrógeno y el hidrógeno mejoran la transferencia de calor debido a su alta conductividad térmica.

Los principales parámetros de operación de esta técnica ofrecen:

- Voltajes de arco eléctrico de 30 a 70 Volt.
- Potencias de entrada de normalmente 80 kW, y de hasta 200 kW en antorchas estabilizadas con agua.
- Velocidades del jet de plasma de hasta 800 m/seg, se pueden tener velocidades de 2900 m/seg en instalaciones de alta potencia (Pawlowski, 2008).
- Velocidades de partículas de 200 a 800 m/seg (Davis, 2004).
- Temperaturas del jet de plasma de 15000 K (Davis, 2004), y hasta 28000 K en antorchas estabilizadas con agua (Pawlowski, 2008)
- Tasas de alimentación de polvo de 50 a 100 g/min (Pawlowski, 2008).
- Distancias de aspersión normalmente de 60 a 130 mm.

Los recubrimientos obtenidos mediante APS ofrecen fuerzas de anclaje de 15 a 25 MPa para recubrimientos cerámicos, y hasta 70 MPa para recubrimientos de aleaciones metálicas (Pawlowski, 2008). Los espesores de los recubrimientos se encuentran normalmente entre 300 y 1500 μm , y las densidades de los recubrimientos puede llegar a ser del 95 % (Davis, 2004).

1.1.4. *Vacuum Plasma Spraying (VPS):*

Esta técnica también es conocida como LPPS (*Low Pressure Plasma Spray*). Consiste en una antorcha de plasma convencional equipada con una boquilla modificada para altas tasas de presión-expansión. Las altas velocidades son alcanzadas debido a que el jet de plasma escapa a una cámara en la cual la presión es menor a la atmosférica. La cámara de aspersión requiere de sistemas de control remotos, así como bombas de vacío, filtros y refrigeración de la recámara.

Algunas características del jet de plasma bajo condiciones de trabajo de baja presión, son un jet más largo y amplio en comparación con el jet de plasma convencional. Lo anterior incrementa el tamaño del patrón de aspersión, lo que permite obtener recubrimientos más uniformes. En esta técnica de aspersión es posible utilizar la operación por arco transferido, la cual permite limpiar y precalentar la pieza de trabajo antes de comenzar la aspersión.

Los principales parámetros de aspersión de esta técnica permiten:

- Presiones de la atmosfera de aspersión de 30 a 300 torr.
- Obtener un jet de plasma con un diámetro de hasta 50 mm y longitudes de hasta 300 mm (Davis, 2004).
- Flujos de los gases de trabajo de 90 a 200 slpm (Pawlowski, 2008).
- Temperaturas de los electrones entre 10000 y 15000 K (Pawlowski, 2008).
- Velocidades del jet de plasma de 1500 a 3500 m/s (Pawlowski, 2008).
- Potencias de entrada superiores a los 80 kW (Pawlowski, 2008).
- Velocidades de partículas de 200 a 600 m/s (Davis, 2004).
- Pre calentamiento de sustrato de hasta 1000°C (Davis, 2004).
- Presiones dinámicas de 655 a 13.3 kPa (Pawlowski, 2008)

Los recubrimientos elaborados por VPS ofrecen recubrimientos virtualmente sin inclusiones de óxidos, fuerzas de anclaje superiores a los 68 MPa (Davis, 2004), y una porosidad inferior al 2% (Pawlowski, 2008). Los espesores obtenidos mediante esta técnica se encuentran entre 150 y 500 μm

1.1.5. *Controlled – Atmosphere Plasma Spraying (CAPS):*

A este grupo de técnicas de aspersión térmica pertenecen aquellos procesos cuya atmosfera de procesamiento no es ni aire ni una atmosfera de baja presión.

Entre las técnicas de aspersión de atmosfera controlada se encuentra el IPS (*Inert Plasma Spraying*), la cual se lleva a cabo a presión atmosférica en una recámara ocupada por un gas inerte (helio, argón o nitrógeno). El contenido de oxígeno en la cámara de aspersión puede llegar a ser menor a 7 ppm.

El SPS por su parte (*Shrouded Plasma Spraying*) consiste en una boquilla de apantallamiento instalada en la parte frontal de la antorcha. Esta boquilla cubre con un manto de gas inerte (usualmente argón o nitrógeno) el jet de plasma, con el fin de desplazar el aire de la atmósfera de aspersión. El flujo de los gases utilizados para proteger el jet de plasma del contacto con el aire puede ser de hasta 140 slpm (Davis, 2004). Las distancias de aspersión usualmente implementadas van desde 100 a 130 mm

Finalmente en 1989 se propone el proceso ATCS (*Atmosphere Temperature Controlled Spraying*) en el cual tanto la atmósfera de aspersión como la temperatura de la pieza de trabajo es controlada en el proceso de aspersión. Las distancias de aspersión son de 100 a 250 mm, las mismas distancias son utilizadas en el IPS. Las aspersiones se realizan en atmósferas de argón, helio o nitrógeno.

Los polvos proyectados por IPS o SPS son de fácil oxidación, como el titanio, tungsteno, y el tantalio. Por otro lado las barreras de $\text{Zr} + \text{Y}_2\text{O}_3$ han sido depositadas a manera de prueba mediante ATCS mejorando la resistencia al choque térmico (Pawlowski, 2008).

Las fuerzas de anclaje obtenidas mediante SPS pueden llegar a ser de 20 a 45 MPa, mientras que el espesor de la capa es similar a los obtenidos mediante el APS convencional. Sin embargo los recubrimientos metálicos obtenidos mediante SPS e IPS presentan una significativa reducción de óxido respecto a las técnicas convencionales. El ATCS por su parte ofrece adicionalmente recubrimientos con espesores de 1000 a 2000 μm sin presentar defectos estructurales (Pawlowski, 2008).

1.1.6. *Arc Spraying (AS)*

Dos líneas de 1,6 a 5 mm de diámetro, siendo electrodos consumibles, son conducidas y fundidas mediante un arco eléctrico. Las gotas son atomizadas y proyectadas hacia el sustrato mediante un jet de aire o nitrógeno. Cuando las líneas son de dos materiales diferentes, se pueden formar aleaciones en el recubrimiento.

Todos los materiales que sean conductores eléctricos pueden ser empleados como materia prima en las líneas.

Los parámetros de aspersión de esta técnica permiten obtener las siguientes condiciones de proceso:

- Potencia eléctrica de 5 a 10 kW.
- Temperatura del arco eléctrico de 6100 K a una corriente de 280 A.
- Voltajes del arco eléctrico de 20 a 40 V.
- Velocidades de partículas de hasta 150 m/s.
- Tasas de deposición de 50 a 1000 g/min.
- Distancias de aspersión de 50 a 170 mm.
- Presiones de gas atomizador de 0,2 a 0,7 MPa

Los recubrimientos obtenidos mediante AS ofrecen fuerzas de anclaje de 10 a 30 MPa para recubrimientos de Zinc, y hasta 70 MPa para recubrimientos de NiAl. Las porosidades son normalmente de 10 a 20 %, y los espesores se encuentran regularmente entre 100 y 2000 μm .

1.1.7. *Cold-Gas Spraying Method (CGSM)*

En este proceso el gas de trabajo es comprimido a 3,5 MPa y calentado a una temperatura 873K mediante una bobina de calentamiento. Estos gases son introducidos en una tobera convergente divergente. Los gases de trabajo se expanden hasta alcanzar velocidades supersónicas. Los polvos a proyectar son introducidos en la tobera donde son calentados a temperaturas muy por debajo del punto de fusión, y son acelerados a altas velocidades. Solo los polvos que pueden ser deformados plásticamente pueden ser proyectados por CGSM. Por lo cual los materiales utilizados en esta técnica son metales y aleaciones.

Algunas condiciones de trabajo son:

- Flujo de los gases de trabajo de 18 a 20 g/s.
- Temperaturas de salida de los gases de hasta 1000 K.
- Las partículas pueden alcanzar velocidades de 600 m/seg y temperaturas de 500 K.
- Los sustratos no tienen que ser sometidos a procesos de SandBlasting, se pueden lograr buenos anclajes en superficies pulidas (Pawlowski, 2008).

Los recubrimientos depositados por CGSM ofrecen fuerzas de anclaje de 26 a 44 MPa para el cobre y 33 a 35 MPa para el aluminio. Las porosidades de estos recubrimientos son de 4,5 y 3,7 % respectivamente, los espesores pueden ser de hasta 250 μm para NiCr y 650 para el Al.

1.1.8. *Gastor Gard:*

Es una técnica de aspersión térmica por plasma que consiste en una antorcha modificada para usar solo helio como gas de trabajo. Este proceso fue desarrollado para alcanzar altas velocidades de las partículas de polvo y disminuir las altas entalpías alcanzadas en el jet de plasma. En este proceso de aspersión se forman recubrimientos densos debido a la alta energía cinética alcanzada

por las partículas. Con lo anterior se logra disminuir la descarbonización de WC que tiene lugar en la proyección de recubrimientos de WC/Co mediante el APS convencional (Davis, 2004).

Los recubrimientos obtenidos mediante gastor gard presentan calidad igual o superior a los recubrimientos obtenidos mediante D-Gun.

1.5. ETAPAS DEL PROCESO DE ASPERSIÓN.

Los procesos de aspersión térmica constan de tres etapas (Schneider et al, 2006): Preparación de la superficie, aplicación del recubrimiento, y acabado o postratamiento. Cada etapa representa una parte esencial de la planificación del proceso y debe considerarse antes y durante la aspersión.

Aspectos como el tipo del material del sustrato, dureza y tenacidad a la fractura, y tratamientos térmicos a los que fue sometido, indican cómo se debe proceder en la preparación del sustrato en cuanto a los protocolos que pueden emplearse y los que es recomendable evitar. Por ejemplo, el tipo de metal y el historial térmico de la pieza determinan la temperatura adecuada de precalentamiento del sustrato. Otro aspecto importante es la dureza del material a recubrir, por ejemplo, a los sustratos con una dureza por debajo de los 40 HRC se les puede inducir una rugosidad específica usando técnicas estándar como el *sand blasting* (Schneider et al, 2006); sin embargo, cuando la dureza excede los 40 HRC, es difícil alcanzar una rugosidad requerida de la superficie implementando técnicas convencionales (Davis, 2004).

La posición de la pieza a recubrir en el proceso de aspersión también es importante, se recomienda que las partículas impacten la superficie a un ángulo de 90° siempre que sea posible, siendo aceptado un ángulo mínimo de 45° que debe ser usado solo como último recurso. A continuación se explican con mayor profundidad los principales tópicos contenidos en las etapas de un proceso de aspersión.

1.5.1. Preparación de la superficie.

En este paso se realiza una limpieza del sustrato seguido de un proceso para generar una rugosidad requerida en la superficie. La apropiada preparación del sustrato proporciona la interfaz crítica para la primera capa de partículas fundidas o suavizadas que impactan en la superficie. Una superficie debidamente preparada debe tener los siguientes atributos:

- **La limpieza** proporciona un contacto limpio metal-metal favoreciendo las interacciones atómicas y metalúrgicas entre el sustrato y las partículas depositadas.
- **Área superficial incrementada**, esto se logra mediante los procesos utilizados para inducir rugosidad en la superficie.
- **Asperezas e irregularidades en la superficie**, esto favorece el enclavamiento mecánico, y puede ser logrado mediante los procesos para inducir rugosidad en la superficie.
- **Macrorugosidad**, reduce esfuerzos longitudinales induciendo surcos en el recubrimiento a partir del maquinado llevado a cabo en el sustrato (Davis, 2004).

Es absolutamente esencial la debida preparación del sustrato con el fin de que el recubrimiento presente el desempeño deseado; de lo contrario, puede ocurrir una falla completa del sistema, como el desprendimiento del revestimiento.

1.5.1.1. *Limpieza de la superficie.*

El primer paso en la preparación del sustrato es la limpieza de la superficie, esto con el fin de remover impurezas o contaminantes como grasa o humedad. Si se tienen contaminantes entre el sustrato y el recubrimiento se reduce el área de contacto entre ellos reduciendo también la adhesión del recubrimiento (Pawlowski, 2008).

El desengrasado por vapor es comúnmente usado para remover impurezas de la superficie del sustrato (Davis, 2004). Este método es rápido, económico y eficiente. Materiales porosos como fundiciones de hierro son sometidos a este proceso durante 15 o 20 min para remover contaminantes que pudieran haber penetrado el sustrato; sin embargo, una **limpieza manual con solventes** es a menudo todo lo que se necesita para remover impurezas y suciedades como grasa o aceite de la superficie. Algunos solventes comúnmente usados son:

- Metil Etil Cetona (MEK).
- Solución acuosa con ácido acético.
- Acetona.

Cuando la inmersión de los sustratos en solventes no funciona adecuadamente, lo que puede suceder en materiales porosos, se recurre a un **calentamiento del sustrato** entre 315 y 345°C por algunas horas, para evaporar y remover impurezas profundas. Si estas impurezas profundas no se remueven, pueden fluir a la superficie del sustrato durante el precalentamiento del mismo y/o durante el proceso de aspersión, lo que lleva a una pobre fuerza de anclaje del recubrimiento en el sustrato y por consiguiente a un probable desprendimiento del mismo.

La **limpieza por ultrasonido** es usada también para desprender contaminantes alojados en áreas confinadas. Debe ser implementado para remover residuos atrapados después de un proceso de chorro de arena (*Sandblasting*). Por último el **Dry abrasive blasting** remueve contaminantes de la superficie. Este proceso es usado para remover recubrimientos ya depositados, pinturas, corrosión y óxidos. Estas situaciones se presentan cuando se dispone de piezas que se desea renovar, por lo cual los recubrimientos que tienen estas piezas deben ser eliminados. Por ejemplo, los recubrimientos cerámicos con Al_2O_3 o Cr_2O_3 pueden ser removidos por *Dry abrasive blasting*. El medio abrasivo es llevado por un jet de aire a alta presión hacia la superficie del sustrato. Nunca debe usarse el mismo equipo para realizar labores de limpieza de la superficie y para labores de generación de rugosidad (*roughening*).

En piezas pequeñas como álabes de turbinas con recubrimientos de barrera térmica que incluyen una TC de $ZrO_2 + 7 \text{ wt\% } Y_2O_3$ depositadas por *Air Plasma Spray* (APS) o *Electron-Beam Physical Vapour Deposition* (EBPVD), una BC generalmente de NiCrAlY aplicada por plasma en vacío (*Vacuum Plasma*), y una capa intermedia denominada TGO (*Thermally Grown Oxide*), pueden ser removidas por tratamientos químicos o tratamientos de arco eléctrico en lugar de ser removidos por *dry abrasive blasting* (Pawlowski, 2008).

1.5.1.2. *Activación (Roughening).*

Después de la limpieza del sustrato, inducir la rugosidad requerida en la superficie es el paso más importante para asegurar la buena adhesión del recubrimiento. Los principales métodos para generar rugosidad en la superficie del sustrato son (Davis, 2004): *Dry abrasive grit blasting* (Granallado), Maquinado o macrorugosidad, y aplicación de una BC. Regularmente se usan combinaciones de estos métodos para proporcionar las más altas fuerzas de anclaje, como la aplicación de una BC sobre una superficie “granallada”, o un “granallado” sobre una superficie previamente sometida a un proceso de macrorugosidad.

Dry abrasive grit blasting: es la técnica más usada para inducir rugosidad. Partículas abrasivas secas son propulsadas hacia el sustrato a velocidades relativamente altas, generando pequeñas irregularidades en la superficie que proporcionan un anclaje mecánico adecuado, lo que aumenta la fuerza de adhesión del recubrimiento al sustrato como se indica en la Figura 1.5. El material bajo la superficie deformada permanece elástico y trata de volver a su forma original (más corta) presentando esfuerzos de tensión; La capa externa de material presenta esfuerzos residuales de compresión, esto puede reducir la resistencia a la fatiga del material, por lo cual un balance efectivo de esfuerzo de compresión y tensión es importante para mitigar la reducción de dicha cualidad.

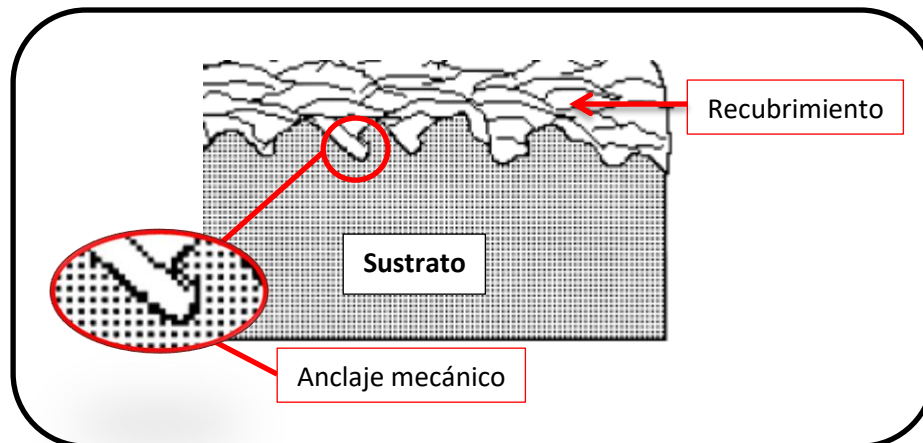


Figura 1.5 Anclaje mecánico recubrimiento-sustrato (Davis, 2004)

Las deformaciones plásticas que sufre el sustrato son función de la forma, tamaño, densidad, dureza, velocidad y ángulo de impacto de las partículas abrasivas (Davis, 2004; Schneider et al, 2006); adicionalmente se debe tener en cuenta las propiedades mecánicas del material como el módulo elástico, dureza y espesor, y parámetros como la duración del proceso y la distancia entre la boquilla y el sustrato (Pawlowski, 2008). La Figura 1.6 resume los tópicos a tener en cuenta de las principales variables en el proceso de *Dry abrasive Grit Blasting*



Figura 1.6 Parámetros de Dry Abrasive Grit Blasting

Entre los principales abrasivos utilizados en *Dry Abrasive Grit Blasting*, se encuentra La arenilla angular de hierro frío (*Angular chilled iron grit*) usado en máquinas de presión en cuartos de *Sand Blasting*. Tiene una dureza de 60 a 62 HRC y puede ser usada para sustratos con durezas entre 40 y 45 HRC. **La alumina (Al_2O_3)** trabaja muy bien en cabinas de *Sand Blasting*. Hay dos grados de alumina (Pawlowski, 2008): C (-2000 + 600 μm grueso) y F (-600 + 180 μm fino), una arenilla para propósitos generales en una cabina de *Sand Blasting* debería comenzar a operar con una proporción grado C y F de 50/50. Puede ser implementada en sustratos con dureza superior a 45 HRC. Se recomienda implementar abrasivo grado C para preparar una superficie a la cual se le aplicara un recubrimiento de espesor superior a 250 μm . Para una superficie a la cual se le aplicará un recubrimiento de espesor inferior a 250 μm se recomienda un abrasivo grado F.

La arena de sílice es ampliamente usada para trabajos en espacio abierto con un buen grado de limpieza. Tiene un bajo costo y amplia disponibilidad. La principal desventaja es el peligro de silicosis, por lo que los operarios y el personal circundante deben portar la debida protección respiratoria. Lo mismo sucede con el granate triturado (*Crushed garnet*) que puede tener sílice libre. **El Carburo de silicio (SiC)** es también usado en *Sand Blasting*, sin embargo su uso no se recomienda para aplicaciones de recubrimientos que operan a altas temperaturas, debido a su reactividad con diferentes sustratos y materiales de los recubrimientos (Davis, 2004).

Luego del proceso de activación de la superficie mediante técnicas abrasivas, se recomienda hacer una limpieza del sustrato mediante ultrasonido con el fin de desprender las partículas abrasivas remanentes del proceso de activación, que pueden afectar el anclaje de los recubrimientos

La inducción de macrorugosidad: es usualmente llevada a cabo por maquinado. Regularmente después de este proceso la superficie es sometida también a un proceso de *Sand Blasting*. El objetivo de generar macrorugosidad es restringir esfuerzos de contracción e interrumpir el patrón laminar de las partículas depositadas con el objetivo de reducir los esfuerzos de corte paralelos al sustrato, esto se requiere especialmente en recubrimientos gruesos.

La aplicación de una *bond coat* (BC): es otro método para obtener una rugosidad determinada. El espesor de esta capa suele encontrarse entre 75 μm y 125 μm . las BC especialmente diseñadas son usualmente de auto-anclaje, ellas se adhieren a superficies lisas reaccionando con el sustrato para formar capas de aleaciones microscópicas que no dependen de anclajes mecánicos; El ANEXO 1 de este trabajo presenta una lista de materiales de BC de auto-anclaje y de auto-anclaje no fiable. Se debe resaltar que los mecanismos de anclaje de estas BC no han sido ampliamente estudiados, y de los mecanismos propuestos solo se ha demostrado la fusión-difusión como mecanismo de auto-anclaje (Davis, 2004). Las BC permiten mejorar el anclaje cuando los sustratos tienen una dureza tal que generar una rugosidad deseada mediante *Sand Blasting* no es sencillo, al igual que protegen al sustrato contra la corrosión a altas temperaturas.

Jet De agua: esta técnica es aplicada para activar superaleaciones de Inconel 718, Rene 80 y Mar-M 509 antes de ser sometidas a la aspersión de una BC generalmente de MCrAlY (Pawlowski, 2008). La morfología de una superficie tratada por Jet de agua es más fina comparada con una superficie sometida a *Sand Blasting*. Sin embargo se debe tener en cuenta si este proceso puede generar corrosión en algunos sustratos.

Ablación laser: ésta técnica usa un láser de pulsos cortos (de décimas hasta centésimas de nanosegundos) que vaporizan la capa superficial del sustrato. Este proceso es comercialmente conocido como PROTAL™. Los costos de este proceso de generación de rugosidad en superficies son altos y no es regularmente usado incluso a nivel industrial (Pawlowski, 2008).

Ataque químico: se implementan ácidos diluidos como el ácido sulfúrico, nítrico, y clorhídrico; sin embargo, incompatibilidades con otros procesos de manufactura en el campo de la aspersión térmica, hacen que esta técnica no sea empleada por algunos industriales (Pawlowski, 2008).

Finalmente se debe medir la rugosidad obtenida después de aplicar alguno de los métodos de activación del sustrato antes mencionados. Se tienen diferentes parámetros para medir la rugosidad de una superficie. una revisión de los parámetros de rugosidad más importantes puede ser encontrada en (Soliman et al, 2002). El indicador usualmente implementado para medir la rugosidad del sustrato después del proceso de preparación de la superficie, es el promedio aritmético R_a . Por ejemplo en (Palacio et al, 2013; Vargas, 2010) se desea alcanzar un R_a de aproximadamente 5 μm , ya que esta rugosidad proporciona un buen anclaje mecánico de los recubrimientos al sustrato.

Para una caracterización fiable de la rugosidad de una superficie, se recomienda como mínimo calcular un parámetro de amplitud y un parámetro de espaciamento.

1.5.2. Pre calentamiento del sustrato.

El pre calentamiento del sustrato proporciona un área caliente y libre de humedad para las primeras partículas que impactan en la superficie; de igual modo, genera una pre-expansión del sustrato tal que después del proceso de aspersión, este se encoge junto con el recubrimiento reduciendo así los esfuerzos residuales generados en el recubrimiento mientras este se enfría (Davis, 2004). Este pre calentamiento generalmente se hace con una antorcha de gas.

Como regla general se realiza un pre calentamiento del sustrato a temperaturas entre 100 y 150°C durante un minuto aproximadamente. Por ejemplo, para el acero inoxidable y las aleaciones base níquel, se recomienda un pre calentamiento a 100 °C; de este modo, cuando las partículas fundidas o semifundidas impactan en la superficie caliente y seca, se enfrían a una tasa menor y se adhieren mejor en comparación con un sustrato que no es sometido a la etapa de pre calentamiento. El proceso de aspersión debe comenzar tan pronto cuando la temperatura de pre calentamiento es alcanzada.

Ciertos materiales durante el proceso de pre calentamiento, presentan un rápido crecimiento de una capa pasivante de óxido que ocasiona defectos en el anclaje del recubrimientos al sustrato. Algunos sustratos que presentan este comportamiento son las aleaciones de cobre, aleaciones de manganeso, aluminio y titanio (Davis, 2004). Este fenómeno resulta dañino para el desempeño del recubrimiento, por lo cual se evita y en su lugar se procede con el proceso de aspersión sobre un sustrato limpio y seco a temperatura ambiente.

En los procesos de aspersión llevados a cabo en atmósferas controladas o cámaras de baja presión, como por ejemplo el VPS o el LPPS, se realizan pre calentamientos a temperaturas de hasta 815°C,

debido a que el efecto nocivo del oxígeno en la atmósfera es minimizado. Realizar un precalentamiento a mayores temperaturas favorece aún más la reducción de esfuerzos residuales que se generan durante el enfriamiento del recubrimiento y el sustrato. En la proyección térmica sobre álabes de turbinas a gas se llevan a cabo procesos de aspersión por plasma bajo atmósfera controlada y de baja presión, así como precalentamientos del sustrato a 815°C.

1.5.3. Proceso de aspersión.

Las propiedades mecánicas de un recubrimiento, y sus características morfológicas y microestructurales están estrechamente relacionadas con los parámetros de aspersión. La influencia de estos parámetros sobre los recubrimientos obtenidos mediante proyección térmica ha sido regularmente estudiada, especialmente en los procesos de proyección térmica por plasma. Por ejemplo en (Aruna et al, 2012) se investiga la influencia de los parámetros críticos del proceso de APS sobre la microestructura, resistencia al desgaste y a la corrosión de recubrimientos de alúmina; de igual modo en (Sampath, Han, & Chen, 2014) se estudia la influencia de la potencia, flujo y contenido de H₂, corriente de antorcha y la boquilla, sobre las velocidades y temperatura de las partículas en vuelo, y su relación con la fragmentación de *splats* y la formación de microgrietas en los recubrimientos.

Los fenómenos físicos que tienen lugar en los procesos de aspersión son complejos, y relacionar mediante modelos matemáticos los cambios microestructurales y las propiedades mecánicas y morfológicas de los recubrimientos con los parámetros de aspersión no es una tarea sencilla. De hecho, muchas de las correlaciones establecidas entre las propiedades y características de los recubrimientos con los parámetros de aspersión se han realizado experimentalmente, llegando (no regularmente) a la implementación de Diseños de Experimentos (DoE) como el realizado por Coddet y colaboradores (Coddet, 2005) para obtener resultados y análisis más rigurosos y confiables estadísticamente.

A pesar de que cada proceso de aspersión descrito en la sección 1.4 de este trabajo, tiene sus propias variables específicas, parámetros como el ángulo de aspersión, la tasa alimentación del material a proyectar y la distancia de la proyección son variables que se aplican a todas las tecnologías y que inciden en la formación del recubrimiento, En el capítulo 2 se presenta una revisión del efecto de los principales parámetros de aspersión sobre los recubrimientos. Esta sección tratará algunos aspectos generales a tener en cuenta en el proceso de aspersión.

1.5.3.1. Patrón de aspersión.

Es especialmente implementado en procesos de aspersión por plasma. Básicamente es una “huella” de un proceso de proyección ejecutado con unos parámetros determinados, cuya geometría puede ofrecer información sobre algunos aspectos de la morfología de los recubrimientos, y sobre la eficiencia que se puede obtener en una aspersión con unos parámetros establecidos.

En (Schneider et al, 2006) se denominan dos tipos de patrones: patrones de diámetro pequeño y patrones de diámetro grande; el tamaño de estos patrones está relacionado con el ancho del *jet* que transporta las partículas. Un patrón de aspersión pequeño indica que la gran mayoría de partículas viaja al interior del *jet* hasta que impacta en la superficie del sustrato. Por otro lado, un patrón de diámetro grande es generado por partículas que viajan en la periferia del *jet*, es decir, comienzan a abandonar el *jet* de plasma poco después de salir de la boquilla de la pistola, la Figura 1.7 esquematiza la trayectoria de las partículas en el *jet* de plasma.

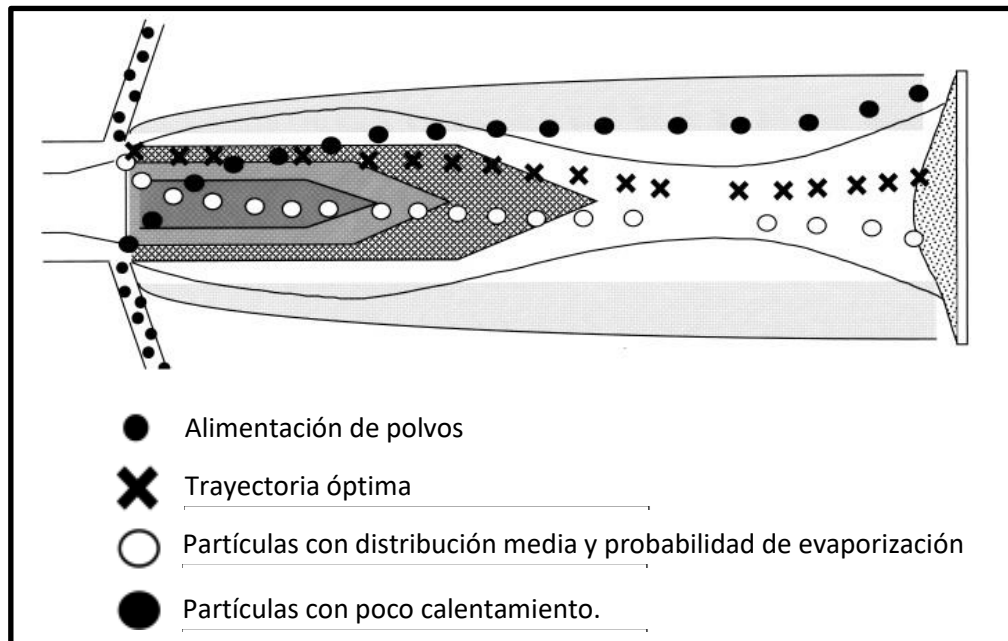


Figura 1.7 Trayectoria de partículas en vuelo en un jet de plasma (Davis, 2004)

Un patrón de spray de diámetro grande consiste en dos regiones: el **área caliente** (área interna) generada por partículas bien fundidas que viajaron al interior del *jet*, y **área externa** o periferia, generada por partículas que abandonan el *jet* de plasma a cierta distancia antes de impactar la superficie del sustrato. La porosidad en el patrón de aspersión tiende a crecer hacia la periferia de la huella, es decir, crece radialmente; de igual modo, las partículas que viajan en la periferia del *jet* de plasma se oxidan al hacer contacto con el aire de la atmosfera, aportando la mayor inclusión de óxido en el recubrimiento depositado (Davis, 2004). Por otro lado, la eficiencia de la aspersión decrece en la periferia del patrón de spray; esto se debe a la temperatura y la energía cinética con las cuales las partículas impactan en la superficie, dado que viajan en la periferia del *jet* de plasma adquiriendo menos velocidad y alcanzando menores temperaturas, ocasionando que algunas reboten en el impacto y no se depositen satisfactoriamente.

Se debe tener en cuenta el tamaño de la pieza a recubrir para seleccionar el tamaño del patrón de aspersión, con el fin de determinar la eficiencia objetivo. Un patrón de diámetro muy grande implica la pérdida de más material. Por otro lado, el diámetro del *jet* de plasma y los requerimientos de velocidad y temperatura que deben alcanzar las partículas en la periferia son importantes; esto se debe a que si cierta reducción de la calidad del recubrimiento es admisible y aceptable, es posible incrementar la tasa de aspersión (Schneider et al, 2006).

1.5.3.2. Formación del recubrimiento.

Las partículas que impactan en el sustrato se transforman en *splats*, en esta transformación tienen lugar procesos de deformación y solidificación que dependen de factores como:

- La velocidad y temperatura de las partículas.
- Propiedades como la viscosidad y la tensión superficial de las partículas.
- Geometría de la partícula.
- Temperatura y rugosidad del sustrato.

La temperatura de la intercara entre la partícula y el sustrato es llamada temperatura de contacto e incide en la adhesión del recubrimiento al sustrato (Pawlowski, 2008). El mecanismo de adhesión más probable que tiene lugar en la formación del recubrimiento es el anclaje mecánico (ver Figura 1.5), seguido de otros mecanismos que tienen lugar con menos probabilidad como la fusión-difusión

La deformación de las partículas y la posterior formación del *splat* dependen de la velocidad y temperatura con la que las partículas impactan en la superficie; es decir, depende del método y los parámetros de aspersión. Por otro lado, las altas velocidades incrementan la fragmentación de *splats* (Sampath et al, 2014), lo que puede ocasionar también la formación de poros y grietas en el recubrimiento.

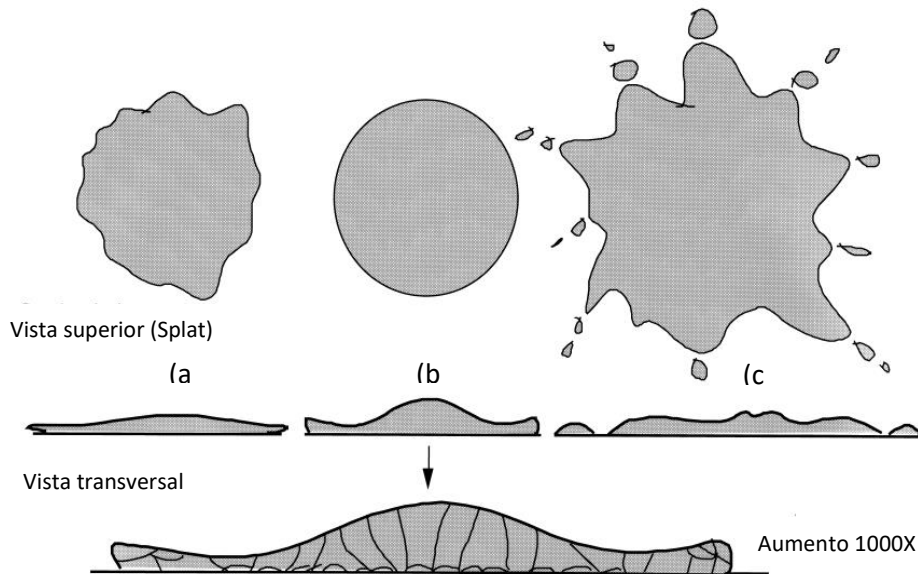


Figura 1.8. Formación de lamela según la temperatura de la partícula. (a) forma de lamela correspondiente a una partícula que presenta procesos de resolidificación durante el vuelo. (b) forma clásica de lamela. (c) forma de lamela correspondiente a una partícula sobrecalentada. (Davis, 2004)

La Figura 1.8-a representa el *splat* formado por una partícula que se solidificó durante el vuelo una vez había sido fundida durante el proceso de aspersión; estas partículas tienen poca probabilidad de ser depositadas debido a que tienden a rebotar contra la superficie. Sin embargo, en caso de ser depositada, aparecerá como una partícula sin fundir presentando una capa de óxido en su superficie.

En la Figura 1.8-b se aprecia un *splat* formado a partir de una partícula que fue fundida o satisfactoriamente ablandada durante el vuelo, además de alcanzar la energía cinética suficiente para superar su límite elástico y así deformarse y anclarse durante su impacto en el sustrato. Para que el recubrimiento sea satisfactoriamente depositado, las partículas deben ser calentadas sobre el 60 – 80% de la temperatura del punto de fusión (Pawlowski, 2008); Sin embargo, si se tiene un sobrecalentamiento de las partículas y estas no se evaporan durante su vuelo en el proceso de aspersión, se observarán salpicaduras durante el impacto de estas en el sustrato como se muestra en la Figura 1.8-c. Estas salpicaduras pueden generar mayor porosidad en el recubrimiento. Además, las partículas que son sobrecalentadas y fundidas completamente, promueven el crecimiento de grietas en los recubrimientos.

El *splat* es la unidad estructural de los recubrimientos depositados por aspersión térmica; la morfología de los mismos y su anclaje al sustrato dependen, como ya se ha visto, de factores como

la rugosidad y temperatura de precalentamiento del sustrato, y de los parámetros de aspersión del proceso. Además de las propiedades mecánicas o térmicas que el material depositado atribuye a un recubrimiento, la forma de los *splats* también tiene un peso importante en las propiedades termomecánicas del mismo, ya que incide en la formación de poros o grietas que pueden contribuir con el aislamiento térmico del sustrato, y con la liberación de esfuerzos del recubrimiento durante condiciones de operación. Debido a esto, métodos de separación de *splats* durante la aspersión se han venido desarrollando con el fin de estudiar las propiedades de cada *splat* individual, tal como su adhesión al sustrato (Balić et al, 2009), y su morfología (Chandra, Dhiman, & McDonald, 2007).

La Figura 1.9 es una micrografía realizada en el estudio de la morfología de un *splat* formado por el impacto de una partícula de aluminio en sustratos precalentados a diferentes temperaturas. Se observa que para un sustrato a temperatura ambiente, las partículas tienden a desintegrarse durante el impacto hasta que solo una pequeña porción con bordes irregulares se solidifica. Por el contrario, para sustratos que son precalentados a temperaturas cercanas a la sugeridas en (Davis, 2004), se aprecia un *splat* de geometría significativamente uniforme con bordes definidos; esto se debe al retardo de la solidificación de la partícula, permaneciendo blanda por más tiempo durante el impacto en el sustrato. Este tipo de *splats* promueve la reducción de poros y grietas en el recubrimiento.

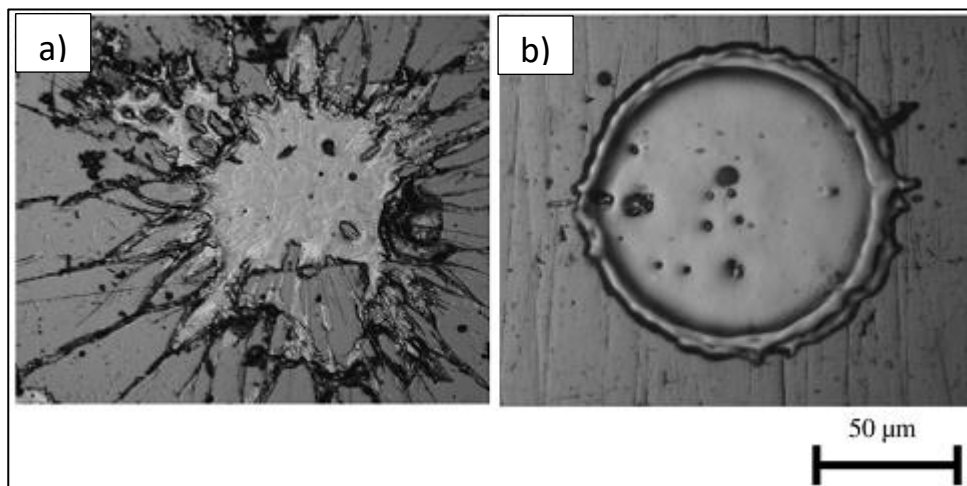


Figura 1.9. Formación de *splat* a partir de una partícula de aluminio. (a) Sustrato a 25°C, (b) Sustrato a 190°C (Chandra et al., 2007).

Es importante entender la relación causa y efecto entre los parámetros de aspersión y los recubrimientos; la variación de estos parámetros modifica aspectos como la temperatura y velocidad del *jet* de plasma, o en caso de ser un proceso de combustión, la pluma. Esto afecta a su vez factores como la energía térmica de las partículas y la velocidad que éstas adquieren en el *Jet* de plasma o pluma donde son impulsadas hacia el sustrato, afectando la formación de los *splats* y por ende la morfología y microestructura del recubrimiento. Una revisión de los efectos de los parámetros de aspersión sobre la microestructura y morfología de recubrimientos depositados por aspersión térmica, es presentada en el capítulo 2 de este trabajo; allí se discutirá con más detalle la formación de los recubrimientos a partir de los trabajos realizados por investigadores del campo de la aspersión térmica.

1.5.4. Proceso de pos-aspersión.

Después del proceso de aspersión, el recubrimiento es tratado para mejorar su microestructura y mitigar algunas deficiencias según las características requeridas por las condiciones de trabajo; algunas de estas mejoras son:

- Aumentar la fuerza de anclaje.
- Liberar esfuerzos residuales.
- Reducir poros.
- Mejorar la homogeneidad del recubrimiento.

Debe resaltarse que las características morfológicas requeridas de un recubrimiento varían de acuerdo a la aplicación a la que este será sometido. Por ejemplo, en barreras térmicas se requiere de cierto porcentaje y morfología de poros para mejorar las propiedades de aislamiento térmico, como es el caso de las barreras térmicas de YSZ implementadas en las turbinas a gas clase F, donde se desea proteger un sustrato de aleación base níquel contra la corrosión a alta temperatura. Por el contrario, es deseable un recubrimiento denso para proteger sustratos contra fenómenos como el desgaste abrasivo.

La Figura 1.10 resume los procesos de post-tratamiento usualmente implementados para mejorar según se requiera las características de los recubrimientos. En los procesos empleados para mejorar el acabado usualmente se busca suavizar la superficie del recubrimiento, el **torneado** es fácilmente llevado a cabo en recubrimientos metálicos, para este proceso se recomienda usar herramientas de carburo ya que estos recubrimientos pueden llegar a ser altamente abrasivos. **Grinding** es empleado con el mismo fin del torneado, sin embargo, este ofrece una mayor precisión dimensional y un mejor acabado. En el *grinding* pueden ser usados discos de alúmina, carburo de silicio y diamante dependiendo de la dureza del recubrimiento, y puede trabajarse en seco o con un agente lubricante, sin embargo, se prefiere trabajar con un agente lubricante para ofrecer un mayor grado de libertad al agente abrasivo en el disco. Por último, si la aplicación lo requiere, se puede realizar un **pulido** para lograr un acabado espejo, estos acabados son posibles solo en recubrimientos muy densos.

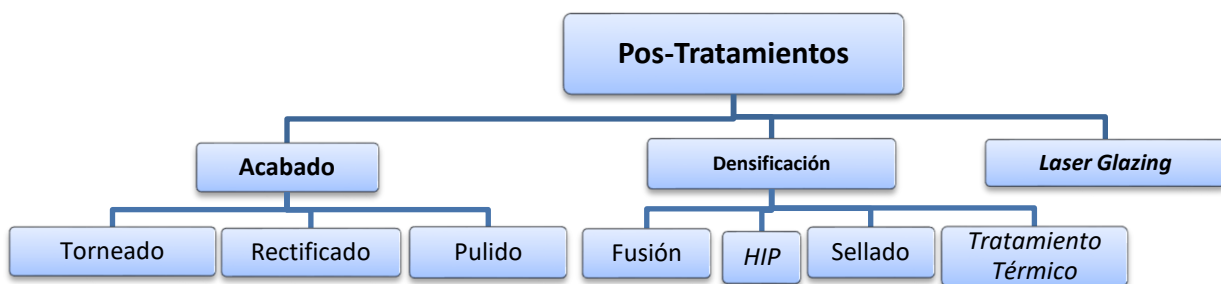


Figura 1.10. Procesos de Pos-tratamiento de recubrimientos

Los procesos de densificación son implementados para obtener mayor dureza y resistencia al desgaste y para mejorar la unión entre partículas. En la **fusión** se pueden obtener recubrimientos totalmente homogéneos. En este proceso el sustrato recubierto es tratado por una antorcha o un horno de calentamiento. En el caso de los recubrimientos auto-fundentes, estos contienen elementos que reaccionan con el oxígeno para formar óxidos de baja densidad que migran a la superficie reduciendo así la porosidad. Estos recubrimientos son en general aleaciones base níquel o base cobalto que contienen también hierro y carbono, así como boro y silicio en un porcentaje

en peso de hasta 1.5% que combinados reducen el punto de fusión de la aleación. A estas aleaciones también se agrega cromo para mejorar la resistencia al desgaste y la corrosión (Davis, 2004). Estos recubrimientos fundidos tienen las siguientes características:

- Recubrimiento metalúrgicamente anclado al sustrato.
- Dureza entre 20 y 70 HRC dependiendo del contenido de boro y carbono.
- Buena resistencia a la corrosión.
- Reducción en la rugosidad de la superficie.

En aplicaciones donde se desea proteger la intercara sustrato recubrimiento, es conveniente realizar procesos de **sellado**. En estos procesos se rellenan los poros que por naturaleza resultan en los procesos de aspersión térmica, con materiales orgánicos como fenólicos, siliconas y poliéster, con el fin de crear una barrera que permite entre otros aspectos:

- Prevenir que agentes corrosivos como gases o líquidos penetren el recubrimiento y ataquen la intercara sustrato-recubrimiento.
- Mejora la cohesión entre partículas.

Los sellantes pueden ser aplicados por cepillado, aspersión o inmersión. El método empleado depende de las propiedades del sellante y el área a tratar.

En el **HIP (*Hot Isostatic Pressing*)** se expone un recubrimiento a altas temperaturas (1100°C para aceros y aproximadamente 975°C para aleaciones base níquel) y presiones del orden de 10 MPa para promover la densificación y mejorar las propiedades físicas de los recubrimientos depositados. Al igual que el proceso de fusión, el calentamiento en HIP aumenta la fuerza de anclaje del recubrimiento al sustrato, mientras que la presión colapsa y estrecha los poros. Una ventaja adicional es el aumento en la tenacidad a la fractura.

El **tratamiento térmico** al igual que la fusión y el HIP permite:

- Mejorar la fuerza de anclaje entre el recubrimiento y el sustrato mediante procesos de difusión.
- Libera esfuerzos residuales.
- Mejora la cohesión entre las partículas.
- Reducir la porosidad.

Además de los resultados mencionados, en el tratamiento térmico tienen lugar procesos de recristalización y cambios estructurales que permiten mejorar las propiedades mecánicas. Este tratamiento pos-aspersión se lleva a cabo a presión atmosférica y a temperaturas por debajo del punto de fusión del recubrimiento.

Por último el *Laser glazing* permite alcanzar un refinamiento de la microestructura que afecta las propiedades mecánicas del recubrimiento, mejorando sus características tribológicas y la resistencia a la corrosión. Su principal ventaja es que una gran cantidad de energía térmica puede ser concentrada y liberada con precisión en términos de posición e intensidad. Esto permite la formación de enlaces metalúrgicos con una mínima dilución del recubrimiento ya que se genera una delgada fase líquida en la superficie.

La Figura 1.11 resume los pasos de un proceso de aspersión. Una vez finaliza este proceso, se procede a realizar las pruebas necesarias para caracterizar el recubrimiento y evaluar el proceso de aspersión llevado a cabo.

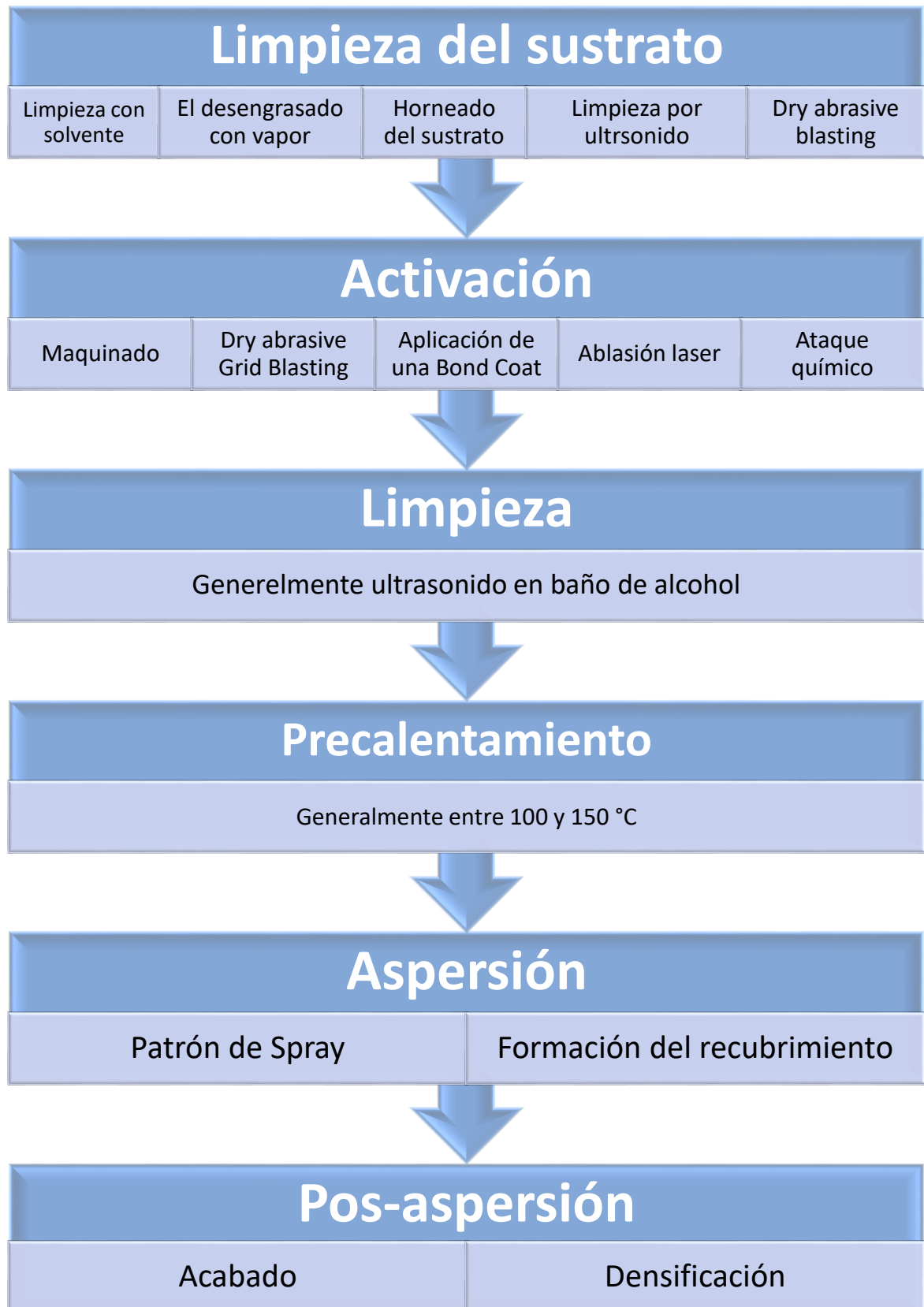


Figura 1.11. Diagrama de un proceso de aspersión.

2. ESTADO DEL ARTE

La caracterización de recubrimientos de barrera térmica y la correlación de sus propiedades morfológicas, mecánicas y químicas con los parámetros de deposición del proceso como la distancia de aspersión, tasa de alimentación y morfología de los polvos se ha venido investigando ampliamente (Liscano & Gil, 2013; Sampath et al., 2014). Sin embargo, en la literatura relacionada con la aspersión térmica por combustión o Flame Spray (FS), el efecto de los parámetros de deposición sobre la formación de los recubrimientos, no ha sido estudiado con la misma regularidad y sistematización de trabajos de investigación efectuados en otras tecnologías de proyección térmica, como *High Velocity Oxy-Fuel* (HVOF) y *Air Plasma Spray* (APS). Esto se debe probablemente a aspectos como la automatización de los procesos de APS y HVOF que permite tener un mayor control sobre los parámetros de deposición, a diferencia de la aspersión térmica por combustión, en la que comúnmente no se tienen sistemas de automatización y control sobre los parámetros del proceso.

La tecnología de proyección térmica es ampliamente usada en la industria, desde la aplicación de barreras térmicas en álabes y *liners* de turbinas a gas usadas para la generación de energía eléctrica, hasta la protección de partes automotrices frente a fenómenos de combustión interna (Coddet et al., 2005). La aplicación de barreras térmicas ha adquirido notable importancia dado que permite obtener una mayor eficiencia en los procesos de generación de energía al tiempo que protege los metales base (sustratos) contra la fatiga térmica y la corrosión a altas temperaturas

En la industria automotriz los recubrimientos de barrera térmica son aplicados para proteger componentes sometidos a condiciones de operación exigentes, como en la cabeza de las válvulas de admisión, colectores de admisión, cámaras de combustión, tubos de escape y anillos de pistones. Estos últimos están sometidos a condiciones de temperatura y presión cercanos a los 450°C y 200 bar respectivamente (Silva, 2006). Generalmente estas partes automotrices sufren daños ocasionados por esfuerzos mecánicos, mecanismos de oxidación y fatiga termomecánica.

Los recubrimientos de barrera térmica son aplicados principalmente por *Air Plasma Spray* (APS) dado que, al ser un proceso de deposición de alta energía, permite depositar materiales cerámicos como estroncio dopado con lantano (LSM) (Sampath et al, 2014), ferritas de manganeso-zinc (MZF) y zirconia estabilizada con itria (YSZ) (Sampath et al, 2011), alcanzando recubrimientos densos y de excelentes propiedades mecánicas. Sin embargo, el APS es un proceso de difícil manejo y altos costos, aspectos que reducen su versatilidad a la hora de aplicar recubrimientos en geometrías relativamente sencillas (Saura et al., 2008).

La aspersión térmica por combustión es una técnica sencilla, económica y adaptable a los procesos de fabricación de reducido número de unidades o recuperación de piezas, aunque los recubrimientos obtenidos por esta técnica presenten estructuras de mayor tamaño de grano y poros comparadas con las estructuras obtenidas por APS y HVOF (Saura et al., 2008). Las nombradas ventajas de la aspersión térmica de combustión frente a los procesos de APS y HVOF, motivan el planteamiento de estrategias que permitan relacionar las características químicas y morfológicas de los recubrimientos obtenidos por esta técnica, con los parámetros de deposición del proceso tales como el flujo de los gases de trabajo, la tasa de alimentación de polvos y la distancia de aspersión.

Mediante la técnica de aspersión térmica por combustión es posible la aplicación de óxidos cerámicos del tipo $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\% \text{TiO}_2$ (AT-13), para regímenes de operación de hasta 550°C, cuyas aplicaciones incluyen recubrimientos en los anillos de pistones y cámaras de combustión en motores de combustión interna a gasolina, permitiendo proteger estos componentes, gracias a la alta tenacidad a la fractura y aislamiento térmico de estos óxidos.

Aunque la aspersión térmica por combustión fue desarrollada en 1910, y procesos de aspersión térmica de mayor tecnología han surgido, sigue siendo ampliamente implementada en la actualidad. En (Putrawan et al, 2013) la deposición de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ es llevada a cabo mediante aspersión térmica de combustión en una aplicación orientada a la reducción de peso y la protección de la boquilla de *rockets*. De igual modo en (Correa et al., 2013) se estudian los efectos de los parámetros de deposición del proceso sobre características como la porosidad del recubrimiento.

2.1. SOBRE LOS PARÁMETROS DE ASPERSIÓN Y LAS PROPIEDADES DE LOS RECUBRIMIENTOS.

La microestructura de los recubrimientos obtenidos mediante aspersión térmica está estrechamente relacionada con los parámetros de deposición del proceso. Estudios que relacionan las propiedades de los recubrimientos con los parámetros de aspersión se vienen desarrollando con el fin de obtener los puntos de operación adecuados para la deposición de determinados materiales. En (Aruna et al., 2012) se evalúa el efecto de los parámetros críticos de aspersión por plasma sobre la microestructura de recubrimientos de alúmina, se definen los parámetros críticos de deposición mediante la expresión 2.1:

$$CPSP = \frac{\text{Potencia de entrada (W)}}{\text{Flujo de gas primario (nLpm)}} \quad (2.1)$$

De la ecuación 2.1 se entiende que las partículas en el proceso de aspersión alcanzarán mayores temperaturas de dos posibles formas:

- Incrementando la potencia de entrada; esto hace que el jet de plasma incremente su temperatura.
- Disminuyendo el flujo del gas primario; esto incrementa el tiempo de vuelo de la partícula, ocasionando que ésta pueda alcanzar mayores temperaturas debido a incrementa en el tiempo de permanencia en el *jet* de plasma

En el trabajo realizado por Aruna et al, se encontró que las proyecciones realizadas con diferentes CPSP tenían una fuerte influencia en la formación de las fases α -alúmina (Estructura romboédrica) y γ -alúmina (cúbico centrado en las caras), sin embargo, no se realiza una cuantificación del porcentaje de fases presentes.

La variación de la composición de los gases, el flujo de los gases, y la distancia de aspersión en un proceso de APS (Air Plasma Spray) es llevada a cabo para estudiar la influencia de estos parámetros en la velocidad y temperatura de partículas en vuelo de Manganese-zinc-ferrita, durante el proceso de aspersión por plasma (Shinoda et al., 2011), encontrando que el incremento de la pérdida de zinc está estrechamente relacionada con la temperatura del jet de plasma y la velocidad que las partículas alcanzan en este. Se resalta que en este trabajo se hace además una clasificación del *jet* de plasma en: plasma de alta entalpía obtenido a partir de N_2 e H_2 como gases de trabajo, plasma de baja entalpía obtenido a partir de Ar e H_2 , y plasma de alta velocidad obtenido con Ar- H_2 y He como gases de trabajo. Sampath y colaboradores (Sampath et al, 2014) realizan también un monitoreo de la velocidad y temperatura de las partículas en vuelo implementadas en la proyección de recubrimientos de $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$ mediante APS, para diferentes

niveles de potencia, flujo de H₂, corriente y boquilla. La densidad del recubrimiento y la formación de grietas para diferentes puntos de operación son expuestas en la Figura 2.1. Se observa que a mayores temperaturas y tiempos de residencia de las partículas en el jet de plasma, se obtienen *splats* completamente fundidos, estos resultados coinciden con los obtenidos por Aruna y colaboradores (Aruna et al., 2012) a partir de su trabajo con los parámetros críticos en proyección por plasma (CPSP), logrando a su vez microestructuras más densas en el recubrimiento. Se resalta además que a menores temperaturas del proceso los recubrimientos exhiben una mayor porosidad, lo cual se asocia a una mayor cantidad de partículas sin fundir.

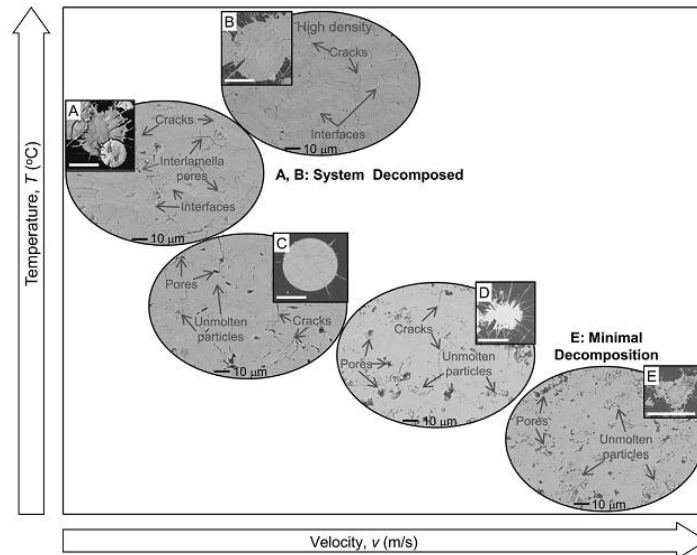


Figura 2.1 Imágenes de SEM de recubrimientos de LSM obtenidos con diferentes velocidades y temperatura de partículas (Sampath et al., 2014)

También se resalta que a una mayor cinética de las partículas incrementa la fragmentación de *splats* en el recubrimiento, mientras que una reducción en su cinética conlleva a la generación de microgrietas en el *splat*. A partir de estos trabajos se observa la fuerte influencia de la velocidad y la temperatura de las partículas al momento de impactar el sustrato y formar un *splat*; el *splat*, como unidad básica estructural en los recubrimientos depositados por aspersión térmica, es responsable de las propiedades termomecánicas del mismo. Debido a esto se han implementado en múltiples trabajos (Coddet et al, 2005; Sampath et al., 2014; Shinoda et al., 2011) dispositivos de medida de la velocidad y temperatura de partículas en vuelo como el DPV 2000 fabricado por Technar, el cual permite medir la temperatura superficial de las partículas en vuelo en un área específica de la pluma o *jet* así como su velocidad. Un ejemplo de los resultados obtenidos mediante el sistema DPV 2000 es presentado en la Figura 2.2

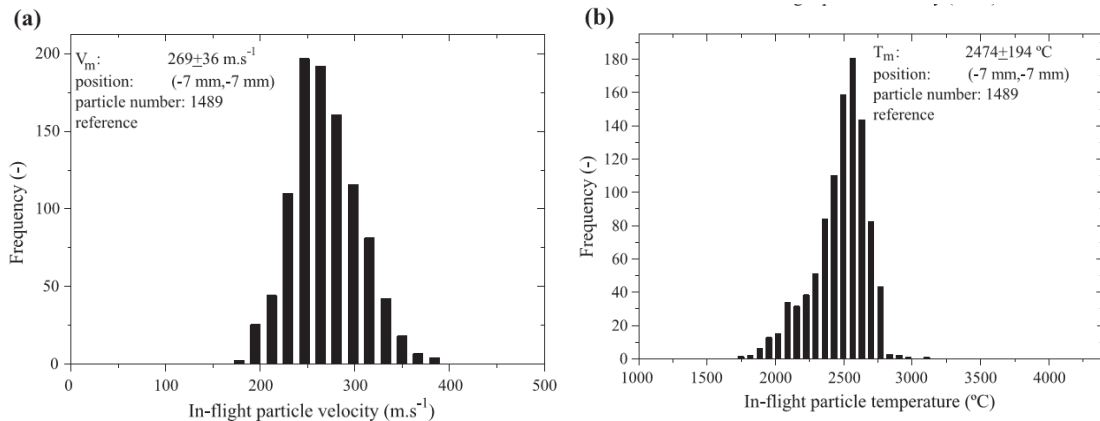


Figura 2.2 Obtención de datos de velocidad y temperatura de partículas en vuelo mediante DPV2000
(Guessasma et al., 2005)

La aplicación de modelos fenomenológicos no es una práctica comúnmente implementada en los procesos de aspersión, con el fin de explicar las microestructuras obtenidas en los recubrimientos en función de la temperatura y velocidad de las partículas; en su lugar, los investigadores recurren al Diseño de Experimentos (DoE por sus siglas en inglés) con el fin de desarrollar modelos empíricos que permiten identificar parámetros que tienen una significativa influencia sobre las propiedades del recubrimiento; En el trabajo de Liscano y Gil (Liscano & Gil, 2013) se lleva a cabo un diseño experimental factorial 2^3 con un punto central correspondiente a las condiciones de operación de la planta, para evaluar el efecto de la corriente del arco eléctrico, el voltaje del arco eléctrico y la tasa de alimentación de los polvos ($\text{ZrO}_2 + 10\% \text{Y}_2\text{O}_3 + 18\% \text{TiO}_2$) sobre la microdureza y la porosidad de los recubrimientos.

Entre las ventajas de llevar a cabo un diseño de experimentos, se encuentra la posibilidad de estimar el error aleatorio a través de uso de elementos de inferencia estadística, que además permiten estimar el nivel de impacto de los parámetros del proceso sobre variables respuesta de interés; sin embargo, para esto se requiere del uso de experimentos replicados que permiten proporcionar los grados de libertad necesarios para la estimación del cuadrado medio del error CM_E , con el fin de llevar a cabo el análisis de varianza ANOVA (Gutierrez & Salazar, 2012). Esto fue tomado en cuenta por Liscano & Gil al realizar una réplica de cada condición de aspersión evaluada, que permiten tener los grados de libertad adecuados para llevar a cabo el análisis estadístico según (Gutierrez & Salazar, 2012).

En el estudio llevado a cabo en (Liscano & Gil, 2013), se encontró que solo la corriente del arco eléctrico y la tasa de alimentación de los polvos tuvieron un efecto significativo en la porosidad del recubrimiento, variando esta entre 14.7% y 26.5%; se encontró que un aumento de la corriente del arco eléctrico de 800 a 900 A, produce un descenso en la porosidad del recubrimiento, teniendo en cuenta que el aumento en la corriente del arco eléctrico representa un aumento en la potencia de entrada del sistema, se produce un aumento en la temperatura de la llama, lo que permite que las partículas alcancen un mayor ablandamiento o fusión produciendo así un recubrimiento de mayor densidad; estos resultados coinciden con los obtenidos en (Sampath et al., 2014) y (Aruna et al., 2012). Por otro lado se encontró que la microdureza del recubrimiento es afectada por las interacciones de los parámetros del proceso evaluados, resaltando que solo el efecto de la corriente del arco eléctrico y la interacción de este parámetro con el voltaje del arco eléctrico, no presentaron un efecto significativo sobre la microdureza de la barrera.

En (Forghani et al., 2013) se evalúa el efecto de la potencia del arco eléctrico, la tasa de alimentación de los polvos, la velocidad de paso y el número de pasos, sobre la microdureza, el espesor, la eficiencia de la deposición y la porosidad de recubrimientos de TiO_2 , a partir de un diseño factorial completo 2^4 . A diferencia de Liscano y Gil (Liscano & Gil, 2013), se encontró

que la potencia del arco eléctrico presentó un efecto significativo sobre la microdureza y la porosidad de los recubrimientos estudiados. Además de un análisis de varianza, se hace uso de los gráficos de Daniel con el fin de visualizar los factores significativos del proceso sobre las variables respuestas. Se resalta que el mayor impacto sobre el espesor del recubrimiento y la eficiencia de la deposición fue generado por la tasa de alimentación de polvos. Este trabajo resalta el compromiso de la potencia de entrada del sistema con la porosidad y la densidad del recubrimiento, teniendo en cuenta el coeficiente de expansión térmica del sustrato. En este punto se enfatiza que debido a la diferencia de los coeficientes de expansión térmica entre el recubrimiento cerámico y el sustrato (siendo mayor en este último), se generan esfuerzos residuales perjudiciales para las propiedades del recubrimiento; es decir, si se desea minimizar estos esfuerzos reduciendo la potencia de entrada, la porosidad del recubrimiento incrementa, mientras que aumentando la densidad del recubrimiento mediante un incremento en la potencia de entrada, se generan mayores esfuerzos residuales (Forghani et al., 2013).

En cuanto al estudio de los efectos de los parámetros de aspersión térmica por combustión sobre la formación de los recubrimientos, estos son más reducidos en la literatura en comparación con los casos de estudios existentes en otras técnicas de aspersión ya mencionadas. En (Correa et al., 2013) se evalúa el efecto de los parámetros de aspersión térmica por combustión, sobre la formación de recubrimientos de biovidrio del sistema $31\% \text{SiO}_2$ - $11\% \text{P}_2\text{O}_5$ - $51\% \text{CaO}$ - $7\% \text{MgO}$. Los parámetros evaluados en este trabajo son la distancia de aspersión y la relación de combustión como sigue:

- Distancia de aspersión [mm]: 80 – 100.
- Relación de combustión [$\text{m}^3:\text{m}^3$]: 1:1.5 – 1:2.

Las variables respuesta estudiadas en este trabajo fueron la adherencia (medida mediante *pull off* bajo la norma ASTM D4541-09), la microdureza, la rugosidad superficial y la porosidad del recubrimiento. Se reporta que los recubrimientos depositados con la relación de combustión 1:2 presentan mejores propiedades físicas y mecánicas, siendo a su vez más densos que los recubrimientos depositados con una relación 1:1.5. De igual modo, se resalta que al reducir la distancia de aspersión mientras se mantiene una relación de combustión 1:1.5 aumenta las salpicaduras, un efecto contrario se observa variando la distancia de aspersión con la relación de combustión 1:2. Es importante resaltar que en el trabajo realizado por Correa y colaboradores, no se hace uso del diseño de experimentos para determinar mediante elementos estadísticos el efecto de los parámetros de aspersión sobre los recubrimientos depositados, lo cual reduce significativamente el nivel de confianza de los resultados del experimento desde el punto de vista estadístico, al no calcular por ejemplo el error aleatorio que tiene lugar la experimentación, debido a la ausencia de réplicas obtenidas aleatoriamente para cada condición de aspersión.

El efecto de los parámetros de aspersión térmica por combustión es evaluado nuevamente por López y colaboradores en (López et al, 2013) con el fin de reducir la porosidad de los recubrimientos, esta vez en la formación de una TC de $\text{Al}_2\text{O}_3 + 43\% \text{TiO}_2$. Dichos recubrimientos tiene aplicaciones en procesos donde se tiene ciclos térmicos a alta temperatura, dado que el porcentaje de dióxido de titanio presente, ofrece la posibilidad de obtener la formación de titanatos Al_2TiO_5 en el recubrimiento, los cuales presentan un bajo coeficiente de expansión térmica. Esto se traduce en la reducción de esfuerzos en los recubrimientos a causa de cambios de temperatura, con respecto a recubrimientos obtenidos a partir de polvos de alúmina con un menor porcentaje de rutilo TiO_2 . En este trabajo, a diferencia del realizado Correa y colaboradores (Correa et al., 2013) se fija la distancia de aspersión, se evalúa el efecto del tipo de Roto-Jet y la presión de aire del mismo, encontrando que el efecto de esta variable (Roto-Jet RPA3) tan solo afecta ligeramente la rugosidad de la superficie. En cuanto a las relaciones de combustión, fueron utilizadas una relación de 1:1.5 y una llama súper-oxidante de relación 1:4.2, utilizando como referencia un flujo

de acetileno de 20 l/min; se reporta una importante disminución de la porosidad y la rugosidad de la superficie. Al igual que en (Correa et al, 2013) no se hace uso de un diseño de experimentos.

La ausencia de una validación estadística de los efectos de los parámetros de aspersión térmica por combustión sobre los recubrimientos es evidenciada nuevamente en (González et al, 2013), donde se realizó la aspersión de $ZrO_2 + 36\%Al_2O_3$ y $ZrO_2 + 17\%CeO_2$ usados como barreras térmicas. La aspersión de este tipo de cerámicos suele realizarse principalmente en procesos de proyección por plasma atmosférico (APS por sus siglas en inglés) generando un *jet* de plasma altamente energético ($T > 10000$ K) que permite fundir y proyectar con mayor facilidad partículas cerámicas como CeO_2 y ZrO_2 .

En el trabajo realizado por Gonzales y colaboradores, se evaluaron tres distancias de aspersión y su efecto sobre la porosidad y microestructura de los recubrimientos, analizados mediante SEM y XRD respectivamente. En dicha investigación no se encontraron variaciones importantes en el espesor y porosidad de los recubrimientos $ZrO_2 + 36\%Al_2O_3$, mientras que en la estructura de los recubrimientos de $ZrO_2 + 17\%CeO_2$ la morfología y espesor mostraron notables variaciones, resaltando que incluso a la mayor distancia de aspersión (125 mm) el recubrimiento no presentó un estructura bien definida, mientras que a una distancia de 100 mm la capa presenta un mayor espesor con partículas sin fundir. Estos resultados evidencian la notable dificultad de obtener barreras térmicas con temperaturas de servicio superiores a los $1000^\circ C$ por medio de la aspersión térmica por combustión, razón por la cual la aspersión de este tipo de recubrimientos se realiza comúnmente por medio de HVOF y APS (González et al., 2013).

Debido a la importancia de la velocidad y temperatura de las partículas (dependientes de los parámetros de deposición) en los procesos de aspersión, dada su influencia en la microestructura de los recubrimientos, modelos fenomenológicos han sido desarrollados con el fin de predecir la dinámica de las partículas durante el proceso, proponiendo relaciones de proporcionalidad en las dinámicas de las partículas en vuelo con algunas de las propiedades de los *jet* de plasma o pluma, tales como fuerza de arrastre y temperatura (Schneider et al, 2006). Suponiendo que el movimiento de cualquier partícula en el proceso no es perturbado por otras, afirmación conocida como aproximación de Lagrange (Pawlowski, 2008), la aceleración de una partícula sólida inyectada en un gas en movimiento resulta de la acción de las siguientes fuerzas:

1. Fuerza de arrastre.
2. Fuerza debido a los gradientes de presión.
3. Fuerzas de Arquímedes.
4. Fuerzas externas cómo: Gravitacional, eléctrica.

Lech Pawlowski en (Pawlowski, 2008) sugiere que en los casos más prácticos en la aspersión térmica, sólo la fuerza de arrastre cuenta y la ecuación de movimiento de la partícula es:

$$\frac{1}{6} \rho_p \pi d_p^3 \frac{dv_p}{dt} = \frac{1}{8} C_D \pi d_p^2 \rho_g (v_g - v_p)^2 \quad (2.2)$$

Siendo:

ρ_p : Densidad de la partícula

ρ_g : Densidad del gas

d_p : Diámetro de la partícula

v_g : Velocidad del gas

v_p : Velocidad de la partícula

El coeficiente de arrastre C_D depende de la velocidad relativa de la partícula y el gas, descrito por el número de Reynold como sigue:

$$Re = \frac{\rho_g d_p (v_g - v_p)}{\eta_g} \quad (2.3)$$

Siendo η_g la viscosidad dinámica del gas.

Luego C_D será entonces:

$$C_D = \frac{24}{Re}, Re < 0.2 \quad (2.4)$$

$$C_D = \frac{24}{Re} \left(1 + \frac{3}{16} Re \right), 0.2 < Re < 2 \quad (2.5)$$

$$C_D = \frac{24}{Re} (1 + 0.11 Re^{0.81}), 2 \leq Re < 21 \quad (2.6)$$

$$C_D = (1 + 0.189 Re^{0.632}), 21 \leq Re < 200 \quad (2.7)$$

La ecuación 2.4 describe el movimiento en el régimen de Stokes, la ecuación 2.5 describe el movimiento en el régimen de Oseen, las ecuaciones 2.6 y 2.7 fueron propuestas por Beard y Pruppacher (Pawlowski, 2008).

En cuanto a la temperatura de las partículas, la transferencia de calor del *jet* de plasma o la pluma hacia las partículas en vuelo varían dependiendo del tamaño de las partículas y la velocidad relativa. La transferencia de calor se dará entonces por:

1. Convección: de mayor contribución de transferencia después de la inyección de la partícula cuando el gas caliente tiene mayor velocidad. Esto podría también ser importante al final del vuelo de las partículas si el gas pasa a ser más frío y lento que la partícula.
2. Conducción: Es importante si la velocidad de la partícula decrece, esto sucede a mediados del vuelo de la partícula.
3. Radiación: que se da del chorro de plasma a la partícula y también pérdidas por radiación de la partícula, son importantes para partículas grandes.

La mayor propiedad del chorro de plasma o la pluma en el caso de los procesos de combustión, que influye en la transferencia de calor es la conductividad térmica (Pawlowski, 2008). Una expresión que permite calcular la temperatura de las partículas viene dada por:

$$\pi d_p^2 h (T_g - T_p) + h_r (T_g) = \frac{1}{6} \pi \rho_p C_p d_p^3 \frac{dT_p}{dt} + \pi d_p^2 \epsilon_p \sigma T_p^4 \quad (2.8)$$

Siendo:

T_g : Temperatura del gas

T_p : temperatura de la partícula

ρ_p : Densidad de la partícula

σ : constante de Stefan – Boltzmann ($\cong 5.67051 \times 10^{-18} \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K}^4)$)

ϵ_p : Coeficiente de emisión de radiación de la partícula

El lado izquierdo de la ecuación 2.8 describe la transferencia de energía desde el plasma por convección siendo $\pi d_p^2 h (T_g - T_p)$ el calor transferido por convección, y $h_r (T_g)$ la transferencia de calor por radiación. El lado derecho de la ecuación 2.8 representa la energía absorbida por las partículas. La energía absorbida es resultado de un incremento de la entalpía de la partícula descrito por $\frac{1}{6} \pi \rho_p C_p d_p^3 \frac{dT_p}{dt}$ y de pérdidas de radiación descritas por $\pi d_p^2 \epsilon_p \sigma T_p^4$

Las ecuaciones 2.2 y 2.8 son aplicables a procesos de aspersión por plasma o por combustión y proporcionan una potencial herramienta para la optimización de los parámetros de los procesos, sin embargo se observa que estas también están en términos de la temperatura del gas y la velocidad del gas, términos que no están en función de los parámetros de deposición.

Si bien la influencia de los parámetros de deposición en los procesos de aspersión térmica viene siendo evaluada ampliamente, este tipo de estudios no se realiza con regularidad en la aspersión térmica por combustión, algunas de las razones pueden ser:

1. Alta automatización del proceso en técnicas como APS y HVOF, a diferencia de los procesos de aspersión térmica por combustión que no suelen ser completamente automatizados.
2. La poca automatización de los procesos de aspersión térmica por combustión limitan el control y la variación de los puntos de operación del proceso de aspersión.

2.2. RECUBRIMIENTOS AT-13

Dentro de sus más notables aplicaciones se encuentra la protección de fundas de termocuplas, ejes de bombas y aislantes eléctricos (Saura et al, 2008). En (Yusoff et al, 2012) de igual modo hacen referencias a sus aplicaciones en la industria textil y algunos componentes de maquinaria industrial. Al igual que en la barreras térmicas, los recubrimientos para las aplicaciones antes mencionadas constan de una primera capa denominada BC, compuesta principalmente por MNiAlY, cuya función es proporcionar un mejor anclaje de la capa cerámica al sustrato que se desea proteger (Yusoff et al, 2013), reduciendo también los esfuerzos residuales ocasionados en la capa cerámica a causa de la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica del recubrimiento cerámico y el sustrato (Davis, 2004). La BC a su vez proporciona al sustrato una protección contra la oxidación. Sobre la BC es depositada la TC cuyo objetivo es proteger el sustrato de las altas temperaturas y contra mecanismos de desgaste como la abrasión y la corrosión. Una micrografía de estos recubrimientos es presentada en la Figura 2.3.

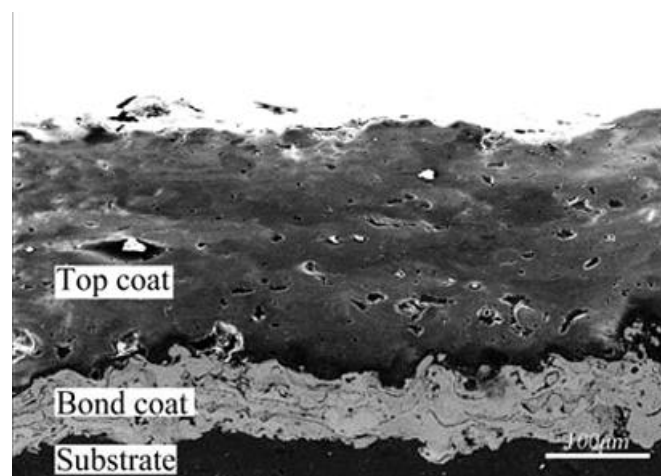


Figura 2.3. Recubrimiento de barrera térmica de $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\% \text{TiO}_2$, obtenida por APS (Jia et al, 2015)

Se tienen diferentes métodos de fabricación para los polvos de AT-13 implementados para la aplicación de los recubrimientos. Son principalmente fabricados por *cladding* o por aglomerado y sinterizado (Góral et al 2014), sin embargo la empresa Saind Gobain realiza también la fabricación de estos materiales mediante fusión y molido mecánico (F. Vargas, 2010). Los polvos fabricados por *cladding* tienen formas irregulares y tamaños de partículas de 10 a 45 μm (Wang et al, 2009), mientras que los polvos aglomerados y sinterizados tienen forma globular y tamaños de partícula de 15 a 45 μm .

Los polvos de geometrías irregulares fabricados por *cladding*, como por ejemplo la referencia Metco 130, son recomendados para proteger materiales contra desgaste por cavitación, erosión y abrasión. Los polvos con forma globular preparados por aglomeración y sinterización son utilizados para las mismas aplicaciones de los polvos de partículas con formas irregulares, sin embargo, sus ventajas son una distribución de fases más homogéneas en el recubrimiento, con un mejor acabado de la superficie. Además, durante el proceso de aspersión, la geometría globular de las partículas de polvo mejora la eficiencia de la deposición incluso a tasas altas de alimentación de polvo, reduciendo la pérdida de material. Las micrografías presentadas en la Figura 2.4 muestran la morfología de las partículas de polvo AT-13 usualmente implementados.

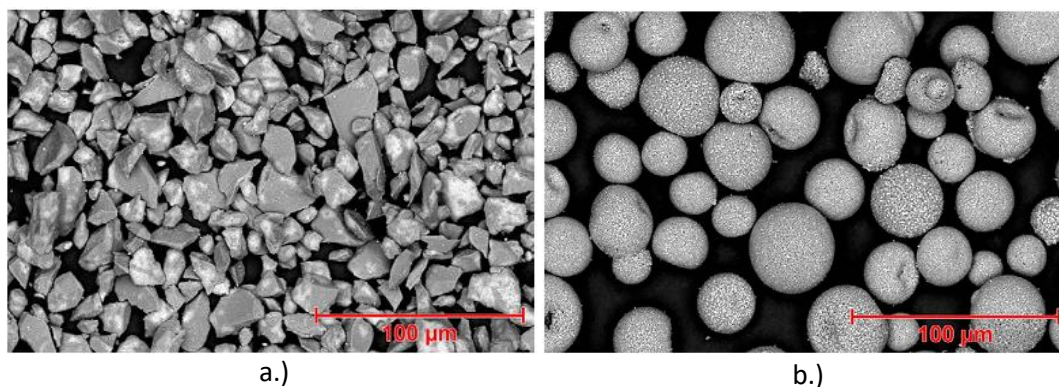


Figura 2.4. Micrografías de partículas de polvo de $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\%\text{TiO}_2$ ©Oerlikon Metco, a) fabricados por Clad mecánico, b) Fabricados por aglomeración y sinterización.

En la literatura se reportan regularmente los titanatos de aluminio Al_2TiO_5 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y TiO_2 en la composición de fases de los polvos de $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\%\text{TiO}_2$. Los titanatos de aluminio Al_2TiO_5 son materiales cerámicos cuyo bajo coeficiente de expansión ($\alpha_{20-100} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} -1,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), baja conductividad térmica ($0,9\text{-}1,5 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$), alto punto de fusión ($1860 \pm 10^\circ\text{C}$) y bajo módulo de Young (10-20 GPa), les permite ser buenos candidatos para aplicaciones de alta temperatura (Papitha et al., 2014). Adicionalmente, debido a su resistencia al choque térmico y buena resistencia a la corrosión, ha sido usado en la industria como recubrimientos resistentes a la corrosión y recubrimientos de barrera térmica sometidos a altas temperatura (Sarkar et al., 2015). Sin embargo, este material presenta ciertas limitantes que comprometen la viabilidad de las aplicaciones mencionadas: su inestabilidad térmica en su forma pura entre 780 y 1300°C (Papitha et al., 2014; Sarkar et al., 2015; Xu et al., 2013), lo cual lleva a su descomposición en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y TiO_2 , incrementado su coeficiente de expansión térmica y deteriorando su resistencia al choque térmico.

La adición de agentes modificadores como SiO_2 , MgO y Fe_2O_3 mejora la estabilidad térmica de los titanatos de aluminio, debido a que pueden formar una solución sólida intersticial que puede

retener la descomposición del material (Xu et al., 2013). De igual modo la formación de mullita $3\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2$ permite reducir el micro-agrietamiento (Sarkar et al., 2015).

Por su parte, El rutilo tiene un punto de fusión de 1855°C y posee excelente resistencia al desgaste y a la corrosión (Li et al., 2015), es una fase termodinámicamente estable a diferencia de las fases brokita y anatasa, que pueden transformarse en rutilo. En (Byun et al, 1997) y (Miszczak & Pietrzyk, 2015) se han reportado rangos de temperaturas de transformación de anatasa a rutilo de 450 a 1100°C y 600 a 800°C respectivamente. La conductividad térmica del rutilo es de $7,40 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ mayor al de los titanatos de aluminio.

La α -alúmina, es una fase estable (F. Vargas, 2010). Los recubrimientos de alúmina poseen buenas propiedades contra el desgaste y la corrosión, además de ser químicamente inerte y tener un punto de fusión de 2054°C . El corindón es capaz de mantener el 90% de su resistencia a temperaturas de 1100°C , sin embargo, al igual que todos los cerámicos, su baja tenacidad a la fractura restringe su aplicación práctica (Yang et al, 2016). La adición de TiO_2 a la materia prima a proyectar, incrementa la tenacidad a la fractura y la resistencia al desgaste y la corrosión, resaltando que al mismo tiempo la dureza y la estabilidad del recubrimiento se ven reducidas con la adición de TiO_2 en la materia prima a proyectar (Yilmaz et al, 2007).

Se han realizado diferentes estudios de los recubrimientos de $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\%\text{TiO}_2$; estos involucran experimentos donde se evalúan características como las propiedades mecánicas, composición de fases, resistencia al desgaste y resistencia a la corrosión. Adicional a esto, se comparan las propiedades de los recubrimientos obtenidos a partir de los polvos convencionales, con las propiedades de los polvos nano-estructurados conseguidos por spray-drying” (Rico et al, 2013).

Los recubrimientos de AT-13 tienen la versatilidad de ser aplicados tanto por APS, como por aspersión térmica de combustión (*flame Spray*). Un estudio de este material depositado por *Flame Spray* es realizado en (Saura et al, 2008). En este estudio el contenido de TiO_2 fue variado mediante la implementación de tres referencias diferentes de polvos de Eutectic Castolin: Metaceram 28020, 28030 y 28060, con contenido en peso de TiO_2 de 3%, 13%, 40% respectivamente. Las condiciones de operación del proceso de aspersión se mantuvieron constantes. Las propiedades evaluadas en los recubrimientos fueron: la proporción de poros haciendo uso de tratamiento digital de imágenes, cambios de fases cristalinas a través de DRX, dureza y tenacidad a la fractura mediante indentación Vickers, y desgaste abrasivo llevado a cabo en un tribómetro multiaxial pin-on-disc.

Los resultados obtenidos por Saura y colaboradores registran una disminución en la dureza del recubrimiento con el aumento de TiO_2 , siendo de $800 \text{ HV}_{200/20}$ en los AT-13, reportando la formación de titanatos de aluminio Al_2TiO_5 en los recubrimientos fabricados a partir de los polvos con 40% de TiO_2 ; se encontró además que la resistencia al desgaste abrasivo es proporcional a la dureza del recubrimiento, lo que sugiere recubrimientos con menor cantidad de TiO_2 para aplicaciones de desgaste. Debe resaltarse que la tenacidad a la fractura de los recubrimientos fabricados con un porcentaje en peso de 13% de TiO_2 es mayor que la de los recubrimientos fabricados con 3% de TiO_2 coincidiendo esto con los resultados reportados en (Yilmaz et al, 2007); sin embargo, la tenacidad a la fractura de los recubrimientos con 40% en peso de TiO_2 es menor a los recubrimientos con 13% de TiO_2 , esto debido a la presencia de carburos de titanio y hierro en los bordes de grano. En cuanto al estudio de las fases, después de realizar DRX en los polvos a depositar, y posterior a la deposición en el recubrimiento, se encontró que la fase α -alúmina estable presente en los polvos antes de la deposición, se transformó en fase γ -alúmina (cúbica) y δ -alúmina (tetragonal). Los autores de este trabajo aseveran que los sistemas AT-13 son muy sensibles a producir tras el proceso de proyección, distintas fases de alúmina y óxidos mixtos dependiendo de las variables del proceso. Adicionalmente la porosidad de los

recubrimientos AT-13 fue considerablemente elevada, registrando un porcentaje de porosidad del 43% (Saura et al., 2008).

Los cambios de fase reportados en la aspersión de AT-13 mediante *flame spray* en (Saura et al., 2008) también son reportados en (Góral et al., 2014). Donde la deposición de este material se llevó a cabo mediante APS, resaltando las altas eficiencias conseguidas por esta técnica de aplicación y su uso a nivel industrial. Los materiales empleados fueron polvos cerámicos de AT-13 convencionales y nano-estructurados, indicando que estos últimos ofrecen propiedades mecánicas mejoradas comparadas con las propiedades de los recubrimientos fabricados a partir de polvos convencionales. Los estudios microestructurales usualmente realizados por medio de DRX, fueron complementados con caracterización por TEM (Transmission Electron Microscopy).

Entre los resultados obtenidos en (Góral et al., 2014) se encuentra en el análisis DRX que los polvos convencionales están compuestos solo de alúmina y óxido de titanio, mientras que en los polvos nano-estructurados se reportaron pequeñas cantidades de óxido de circonio (8% ZrO_2) y de cerio (5% CeO_2) además de alúmina y óxido de titanio. Estos aditivos son utilizados principalmente para reducir la temperatura de sinterización y acelerar el proceso de densificación. Góral resalta que a pesar del activo interés de producir estos recubrimientos por numerosos investigadores, existe un déficit de información sobre cambios en la composición química y la caracterización microestructural a escala micro y macro, este hecho imparte la motivación de evaluar los recubrimientos por medio de TEM, encontrando que los granos de γ - Al_2O_3 son la fase dominante del recubrimiento obtenido.

Al igual que Saura y colaboradores, el trabajo realizado en (Jia et al., 2015) estudia el efecto del contenido de TiO_2 esta vez para evaluar la resistencia a la corrosión, el aislamiento térmico obtenido con el recubrimiento y la composición de fases. Como en (Góral et al., 2014; Saura et al., 2008) se reportan cambios de fases durante el proceso de aspersión por APS, obteniendo un recubrimiento con un porcentaje de fase γ - Al_2O_3 de 27.88 % y un 57.30 % de fase α - Al_2O_3 . Estos resultados difieren de los obtenidos en (Góral et al., 2014) donde se afirma que la fase γ - Al_2O_3 es la fase dominante en el recubrimiento.

En (Jia et al., 2015) se emplea una BC NiAl, esta posee un espesor de 60 μm , las TC depositadas son de un espesor aproximado de 160 μm . Los materiales depositados para la fabricación de la TC fueron Al_2O_3 , $Al_2O_3 + 3\%TiO_2$, $Al_2O_3 + 13\%TiO_2$. Los recubrimientos fueron sometidos a corrosión electroquímica a 25 °C con una solución de 3.5% de NaCl como medio corrosivo.

Para el test de aislamiento térmico se implementó el montaje presentado en la Figura 2.5. Los sustratos con el recubrimiento fueron calentados por la cara del sustrato en una placa, y las temperaturas fueron medidas tanto en este como en el recubrimiento. Una vez se alcanzaba el estado de equilibrio, los autores midieron la diferencia de temperatura y se tomaba como el aislamiento térmico. En este estudio se reportó, además de la existencia de cambios de fases durante el proceso de aspersión, que con el incremento del contenido de TiO_2 en los polvos a depositar se incrementa la resistencia a la corrosión. Las posibles razones de este comportamiento son el punto de fusión del TiO_2 y su fragilidad más bajas que el de la alúmina, por lo que es más fácil para el TiO_2 dispersarse en el sustrato y sellar agujeros y reducir grietas en el recubrimiento (Jia et al., 2015). En cuanto al aislamiento térmico, teniendo en cuenta que los recubrimientos tenían el mismo espesor, dicha capacidad de aislamiento disminuye con el incremento de TiO_2 en los polvos. La posible razón para este comportamiento es la conductividad térmica del TiO_2 , la cual es mayor que la del Al_2O_3 , al igual que con el incremento de TiO_2 se tienen recubrimientos con menos poros, lo cual facilita la conducción de calor. El aislamiento térmico de los recubrimientos AT-13 fue de 55°C

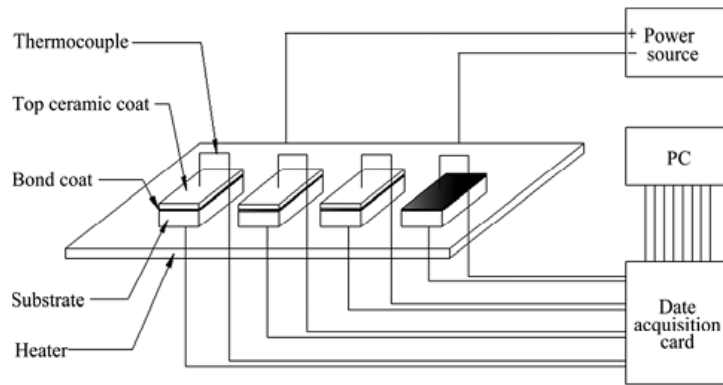


Figura 2.5. Diagrama de prueba de aislamiento térmico (Jia et al., 2015).

La optimización de los parámetros de aspersión por plasma en las propiedades mecánicas de recubrimientos de AT-13 obtenidos a partir de polvos aglomerados, y el efecto del tamaño de las partículas sobre el comportamiento contra la corrosión de estos recubrimientos depositados por la misma técnica, han sido estudiados por Yusoff, Ghazali y colaboradores en dos diferentes trabajos:

Uno de los factores que más influye en la morfología de un recubrimiento es el tamaño de las partículas del polvo utilizado. Este factor es estudiado en (Yusoff et al, 2013), donde se hizo uso de polvos microparticulados con tamaño de 10 a 25 μm fabricados por *cladding*, y polvos de nanopartículas aglomeradas con un tamaño de 20 a 60 μm . Se observa que el tamaño de los *splats* del recubrimiento fabricado a partir de micropartículas, es ligeramente más pequeño que el tamaño de los *splats* del recubrimiento fabricado a partir de nanopartículas, esto debido a la materia prima más densa de las micropartículas de los polvos convencionales; Sin embargo, los autores resaltan que debido a los *splats* más pequeños formados por las micropartículas el recubrimiento exhibe un incremento de poros apareciendo desde los límites de los *splats*. En cuanto a los recubrimientos obtenidos a partir de nanopartículas, estos exhiben una menor porosidad, esto se debe probablemente a la forma esférica de estas partículas, cuya geometría permite la formación de *splats* más homogéneos

Yusoff y colaboradores evaluaron el comportamiento contra la corrosión según el tamaño de partículas y la presencia de una capa de anclaje en el mismo trabajo, siendo este el foco central de la investigación. Para esto, se sometieron al estudio electroquímico los sustratos recubiertos solo con TC de $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\% \text{TiO}_2$ y otros sustratos donde también se realizó la aplicación de una BC de NiAl, para evaluar el efecto de esta última capa en el comportamiento anticorrosivo del sistema. El comportamiento electroquímico de los sustratos fue evaluado por la técnica de extrapolación de Tafel para medir la tasa de corrosión. Se encontró que los recubrimientos obtenidos con nanopartículas presentan una menor tasa de corrosión, siendo esta de 1.9×10^{-6} mmpy, mientras que la tasa de corrosión de los recubrimientos fabricados con micropartículas es de 3.05×10^{-6} mmpy. Esto se debe a la baja porosidad y una mejor fuerza de anclaje al sustrato del primer recubrimiento. Un importante resultado expuesto en el trabajo realizado es el aumento en la tasa de corrosión resultante de corrosión galvánica de ambos recubrimientos cuando es depositada la BC de NiAl.

En (Yusoff et al, 2012) se discute el efecto de los parámetros de aspersión sobre los recubrimientos de $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\% \text{TiO}_2$, obtenidos a partir de polvos nano-aglomerados. En este trabajo se implementó un diseño de experimentos factorial de dos niveles con el fin de optimizar la presión de gas primario, la presión del gas portador y la alimentación de polvos en un proceso de APS. En este trabajo hacen referencia a la estructura bi-modal usualmente obtenida en estos

recubrimientos, la cual provee mejores propiedades mecánicas en términos de resistencia al desgaste, fuerza de adhesión y módulo elástico. La utilización de un diseño de experimentos permite medir el efecto principal de cada parámetro del proceso, así como las interacciones entre los parámetros. Esta es una ventaja sobre los métodos convencionales para estudiar el efecto de los parámetros de deposición, los cuales se llevan a cabo variando un parámetro a la vez manteniendo los demás parámetros constantes. Por esta razón, los diseños de experimentos comienzan a ser usados con regularidad en los procesos de aspersión térmica para determinar las mejores condiciones de operación.

La dureza del recubrimiento de AT-13 depositados mediante APS en (Yusoff et al., 2012) fue evaluada con un test de microdureza Vickers, aplicando una carga de 300 g en la sección transversal de las muestras durante 15 s. Se encontró que la dureza del recubrimiento disminuye con un incremento en la presión del gas primario.

Al igual que la microdureza, también se aprecia una reducción en la tasa de desgaste cuando aumenta la presión del gas primario. La tasa de desgaste fue evaluada con una prueba Pin on Disc, ubicando las muestras recubiertas contra un papel de lija 120 de SiC bajo una carga de 5 N. Después de la prueba, las muestras fueron limpiadas por ultrasonido en etanol y secadas para posteriormente registrar su pérdida de peso. La rugosidad de la superficie fue evaluada con una estación de rugosidad SV-SC3100 de Mitutoyo, a lo largo 15 mm de longitud y una velocidad de 2 mm/s. Se detectó que la interacción entre la presión del gas primario con la presión del gas portador y la tasa de alimentación, tiene una fuerte influencia en la rugosidad de la superficie. Los resultados sugieren que para obtener la más baja rugosidad, se debe usar el nivel más bajo de la presión de gas primario combinado con el nivel más bajo del gas portador. Esto se debe a que la presión más baja de gas primario utilizada en el experimento, conduce a una zona de plasma más caliente que puede fundir un mayor número de partículas de polvo, lo que produce un recubrimiento más denso con una menor rugosidad en la superficie. De igual modo, la rugosidad puede ser reducida combinando el nivel alto de la tasa de alimentación de polvos con una baja presión del gas portador, Ghazali y Yusoff sostienen que se debe a que con una tasa alta de deposición es necesario un mayor tiempo de permanencia para fundir una fracción apropiada de partículas de polvo y producir un recubrimiento más denso con una baja rugosidad en la superficie.

Una de las aplicaciones de los recubrimientos de AT-13, es su utilización como barrera térmica; si bien no es una óptima aplicación para estos recubrimientos, esta puede ser viable para sistemas donde no se presenten temperaturas superiores a 700°C, como en la corona de los pistones de aluminio en motores de combustión interna a gasolina, donde se tienen condiciones de temperatura y presión cercanos a los 450°C y 200 bar respectivamente (Silva, 2006). Los daños en los pistones tienen diferentes orígenes: esfuerzos mecánicos, esfuerzos térmicos, mecanismos de desgaste, degradación debido a la temperatura y a mecanismos de oxidación. La Figura 2.6 presenta algunas áreas críticas en la estructura de un pistón, pueden apreciarse las temperaturas en la corona del mismo debido a las condiciones de operación.

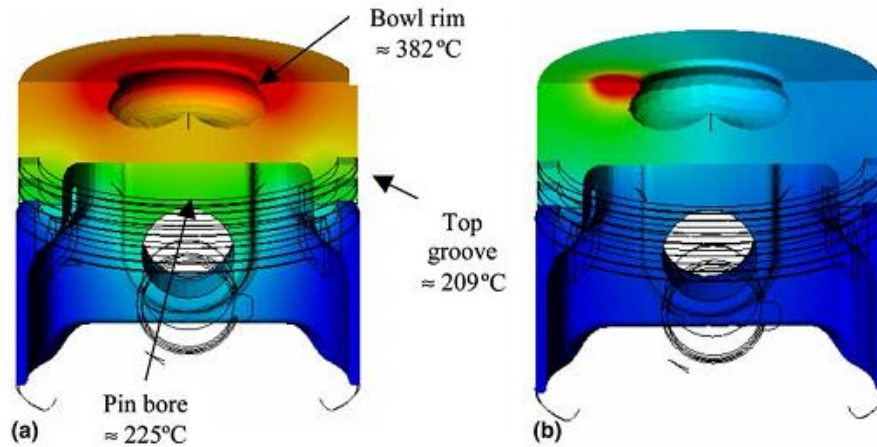


Figura 2.6 Esquema de distribución de temperatura en un pistón, a) homogéneo, b) localizado (Silva, 2006)

La fatiga térmica está relacionada con los esfuerzos en el material inducidos por gradientes térmicos en el componente. Estos tienen cierta complejidad a la hora de ser simulados, debido a que se presentan dos tipos de esfuerzos (Silva, 2006): esfuerzos debido a la distribución vertical de la temperatura lo largo del pistón, y esfuerzos térmicos ocasionados por las diferencias de temperaturas en la corona del pistón (ver Figura 2.6). Estos esfuerzos pueden ocasionar fallas como agrietamiento radial en la cabeza del pistón. Se tienen diferentes métodos para estudiar la resistencia al choque térmico de los recubrimientos depositados, entre ellos se encuentran las pruebas de ciclos térmicos en horno, pruebas mediante antorcha de combustión de gas natural y oxígeno, pruebas en plataforma de quemador de gas y pruebas en motores (Wang et al., 2009).

Debido a que es de interés proteger los sustratos contra la oxidación a altas temperaturas, los recubrimientos de AT-13 son aplicados en aleaciones base níquel mediante LVOF (Low-Velocity Oxy Fuel) para luego ser sometidos a 50 ciclos de oxidación en el trabajo realizado por Mishra y colaboradores (Mishra et al, 2014). Dicha investigación consistió en un pulido previo con el fin de mantener superficies similares para las muestras durante las pruebas de ciclos térmicos de 800 °C de calentamiento durante 60 min para luego ser enfriadas al aire durante 20 min. Posterior a esto se midió el cambio de peso de las muestras para establecer la cinética de oxidación de los sustratos recubiertos con AT-13 y aquellos sustratos que no fueron recubiertos. Se mantuvieron parámetros de deposición constantes para realizar la aspersión de los recubrimientos, sin embargo a diferencia de (Jia et al, 2015; Yusoff et al, 2013), se implementó una BC de Ni+20%Cr, resaltando que se mantuvo una buena adherencia de la TC al sistema con el uso de esta BC.

A diferencia de otros trabajos donde se evaluaron las fases del recubrimiento de AT-13 (Góral et al., 2014; Saura et al., 2008), en (Mishra et al, 2014) mediante un análisis DRX se detectó en la muestra recién depositada la presencia de fases Al_2O_3 , TiO_2 y $\text{Al}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$, sosteniendo que la fase predominante fue TiO_2 , mientras que en los recubrimientos sometidos a los ciclos de oxidación, se detectaron fases Al_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , NiCr_2O_4 y $\text{Al}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$ observando que no se tuvo una fase dominante de TiO_2 . Los sustratos recubiertos presentaron una menor oxidación debido a que la fase Al_2O_3 reduce la difusión de oxígeno hacia el sustrato.

La investigación numérica y experimental de los modos de falla de los recubrimientos de AT-13 bajo choques térmicos son estudiados en (Wang et al, 2009) como continuación de trabajos realizados en (Yang et al, 2007), resaltando que hasta el 2009 el modelamiento de esfuerzos en recubrimientos durante ciclos térmicos venía siendo restringido a barreras térmicas de ZrO_2 , teniendo pocos reportes de este tipo de estudios en recubrimientos de alúmina y rutilo a pesar de ser muy usados a alta temperatura. Los autores de este trabajo sometieron a pruebas de choque térmico recubrimientos obtenidos a partir de tres tipos de polvos: Metco 130, polvos nano-estructurados densificados, polvos nano-estructurados no densificados. El método de choque

térmico fue llevado a cabo mediante templado en agua, calentando las muestras a 650 u 800°C durante 10 min en un horno, para posteriormente ser introducidas en agua a 20°C. Una vez era detectada una falla visible, el número de choques térmicos fue reportado como el número de ciclos de falla.

Wang y colaboradores en (Wang et al., 2009) reporta una mayor resistencia al choque térmico por parte de los recubrimientos obtenidos a partir de los polvos densificados nano-estructurados, mientras los recubrimientos obtenidos mediante los polvos Metco 130 presentaron la menor resistencia al choque térmico siendo 69 y 41 ciclos respectivamente a 650°C, y de 6 y 3 ciclos a 850°C. Estos resultados se deben a que los granos en los recubrimientos nano-estructurados son más finos y mejor integrados que el recubrimiento convencional obtenido a partir de los polvos Metco 130, los cuales son formados por lamelas compuestas por granos columnares. Durante el choque térmico, las grietas se propagan a lo largo de los granos columnares y límites de *splats*, locaciones que ofrecen una baja resistencia a la propagación de grietas. Por el contrario, los recubrimientos nano-estructurados son densos y uniformes, lo que puede proveer una mayor resistencia al crecimiento de grietas (Wang et al., 2009).

En (Yang et al., 2007) se reportan fallas en pruebas de choque térmico a 650 °C de los recubrimientos por *chipping* y *spalling* siendo mayores en los recubrimientos convencionales. Sin embargo, a temperaturas de 850 °C los modos de fallas son diferentes, presentando daños a los pocos ciclos de evaluación, como macrogrietas en los bordes de los recubrimientos hasta presentar finalmente una completa delaminación interfacial a lo largo de las grietas. Se sostiene además que la morfología de los poros influye en la resistencia al choque térmico; Los poros de los recubrimientos convencionales son irregulares, mientras que en los recubrimientos nano-estructurados estos son esféricos y se encuentran uniformemente distribuidos, teniendo un papel importante en la liberación de esfuerzos de tensión y en la restricción de propagación de grietas. Además, la existencia de microgrietas en las capas recién depositadas de los recubrimientos nano-estructurados, permiten una mayor liberación de esfuerzos térmicos.

Las propiedades mecánicas y tribológicas de estos recubrimientos han sido estudiadas por Vargas y colaboradores en (Palacio et al., 2013; F. Vargas et al., 2010):

Se realizan estudios de recubrimientos de AT-13 y AT-40 depositados por aspersión térmica por combustión y APS, encontrando que la resistencia al desgaste en los recubrimientos con AT-13 es mayor a la de los recubrimientos obtenidos con AT-40 (F. Vargas et al, 2010). Es importante mencionar que en este último trabajo se explica que la dureza de los recubrimientos obtenidos a partir de los polvos con 13% de TiO₂ (11.2 GPa) es atribuida a la prevalencia de las fases α - Al₂O₃ y γ - Al₂O₃, cuyas durezas son de 1600 HV_(1N) y 1400 HV_(1N) respectivamente, mientras que en los recubrimientos obtenidos con los polvos con un porcentaje de 40% de TiO₂ la fase obtenida Al₂TiO₅ tiene una dureza de 700 HV_(1N). Experimentos llevados a cabo en (Palacio et al., 2013) demuestran incluso una mayor resistencia a la perforación por parte de los recubrimientos de alúmina con 13% de TiO₂. Respecto las durezas de los recubrimientos alcanzadas mediante aspersión térmica por combustión (9.9 GPa), estas son menores respecto los recubrimientos depositados por APS, debido a la menor cohesión inter-lamelar y más alta porosidad obtenida mediante esta técnica, producto de las bajas entalpías alcanzadas con respecto al APS .

3. OBJETIVOS.

El presente trabajo de investigación en el área de recubrimientos proyectados mediante aspersión térmica tiene como:

OBJETIVO GENERAL

Determinar la influencia de algunos parámetros de aspersión sobre la microestructura de recubrimientos de $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\%\text{TiO}_2$ depositados por aspersión térmica por combustión.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Implementar un procedimiento para depositar barreras térmicas cerámicas de $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\%\text{TiO}_2$ por medio de la tecnología de aspersión térmica por combustión controlando parámetros de operación del proceso.
- Identificar las principales características microestructurales y químicas de las barreras térmicas depositadas.
- Correlacionar la microestructura y composición química de las capas cerámicas depositadas con los parámetros de aspersión.

4. METODOLOGÍA

La Figura 4.1 resume la metodología implementada en este trabajo. Se comenzó por una caracterización de los polvos utilizados para la proyección de la BC y TC. Posteriormente se realizó un experimento de dos factores evaluados en dos niveles con tres réplicas, con el fin de establecer cuatro condiciones de operación en el proceso de aspersión térmica por combustión, y evaluar los efectos de los parámetros de proyección sobre la microestructura de los recubrimientos de AT-13. Después de realizar la proyección térmica de los recubrimientos, se procedió a realizar una caracterización morfológica y microestructural de éstos, con el fin de correlacionar los resultados obtenidos con las variaciones en los niveles de los parámetros de aspersión evaluados.



Figura 4.1 Metodología general de trabajo.

4.1 CARACTERIZACIÓN DE MATERIA PRIMA

Se realizó la caracterización de los polvos Amdry 510 y Metco 6221 utilizados para la aspersión de la BC y TC respectivamente. Se implementó una aleación de aluminio 7075-T6 como sustrato. Los polvos utilizados para la proyección de la BC son constituidos NiCrAlY, y los polvos cerámicos utilizados para la proyección de la TC son compuestos por una mezcla 87% Al₂O₃ + 13%TiO₂. Las técnicas y protocolos utilizados para la caracterización del sustrato y de los polvos se exponen a continuación:

4.1.1. Caracterización de polvos Amdry 510 y Metco 6221

4.1.1.1. Preparación de muestras para EDS - SEM

Para el análisis químico se realizó una preparación de los polvos con resina acrílica autopolimerizable, para luego llevar a cabo un montaje en caliente de la mezcla. La proporción de la mezcla, así como las condiciones de temperatura, presión y tiempo del proceso de montaje en caliente se exponen en la Tabla 4.1

Tabla 4.1. Preparación de muestras para análisis químico

Polvos	Volumen de polvo	Volumen de resina	Temperatura de calentamiento	Tiempo de calentamiento	Tiempo de enfriamiento	Presión
Amdry 510 y Metco 6221	8 ml	7 ml	180°C	1 min	6 min	300 bar

Luego de tener las muestras de polvo montadas en caliente de un diámetro de 30 mm, se realizó un pulido a mano. La Tabla 4.2 indica el protocolo de pulido implementado.

Tabla 4.2 Protocolo de pulido de muestras para análisis químico

Abrasivo	Tiempo de pulido (min)
Lija 400	3
Lija 600	3
Lija 1200	2
Paño diamante 9 µm	5
Paño diamante 6 µm	5
Paño diamante 3 µm	5
Paño diamante 1 µm	5

Con el fin de evaluar la morfología de los polvos, estos fueron dispersados en una cinta de doble cara de dimensiones 5 mm X 7 mm, que posteriormente fue recubierta con oro. Tanto la morfología como la composición química fueron evaluadas usando un microscopio electrónico de barrido Jeol 6701 ubicado en las instalaciones de la Universidad Nacional.

4.1.1.2. Distribución de tamaño de partícula DTP

Los polvos Amdry 510 y Metco 6221 fueron sometidos a un análisis DTP (distribución de tamaño de partículas). Este análisis se realizó a partir de 3 g del polvo Metco 6221 y 6 g de polvo Amdry 510, usando agua como dispersante de las muestras. El análisis DTP se llevó a cabo en un sistema *Mastersizer 2000* ubicado en las instalaciones de la Universidad Nacional de Colombia.

4.1.1.3. Caracterización mediante DRX

Se llevó a cabo un análisis DRX con el fin de identificar las fases presentes en la materia prima. Con base en una revisión bibliográfica se realizó un barrido en un ángulo 2θ de 20° - 80° para ambas referencias de polvos (Daroonparvar, 2015; Prakash, 2015; Fabio Vargas, 2010) teniendo en cuenta que en dicho barrido los principales picos fueran debidamente identificados. Este ensayo se realizó en un equipo X'Pert Pro MPD ubicado en las instalaciones de la Universidad Nacional. Los parámetros para este ensayo fueron:

- Barrido 2θ : 20° - 80°
- Tamaño de paso: 0.013°
- Tiempo por paso: 59 segundos
- Radiación $K\alpha_1/K\alpha_2$ de cobre
- Voltaje de generación: 45 kV

Debido a que el principal interés en este trabajo fue caracterizar la capa AT-13 y a que usualmente estos recubrimientos poseen un ruido considerable, se realizó un patrón de difracción adicional para llevar a cabo una cuantificación de fases mediante refinamiento *Rietveld* en los polvos Metco 6221. Para esto se usó un equipo X'Pert PANalytical Empyrean serie III – Alpha1 modelo 2012 ubicado en las instalaciones de la Universidad de Antioquia. Los parámetros para este ensayo fueron los siguientes:

- Barrido 2θ : 20° - 80°
- Tamaño de paso: 0.013°
- Tiempo por paso: 70.7 segundos
- Radiación $K\alpha_1/K\alpha_2$ de cobre
- Voltaje de generación: 45 kV

Los archivos .CIF implementados para la identificación de las fases fueron:

- α - Al_2O_3 : COD 96-230-0449
- γ - Al_2O_3 : COD 96-101-0462
- TiO_2 rutilo: COD 96-900-7433
- Al_2TiO_5 : COD 96-100-0061

El refinamiento *Rietveld* fue realizado en el software X'Pert HighScore Plus®. Los pasos llevados a cabo en dicho refinamiento son reportados en el Anexo 5

4.2. PROCESO DE ASPERSIÓN.

Las aspersiones fueron llevadas a cabo en la cámara de proyección térmica ARESTE 1 del Grupo de Investigaciones Pirometalúrgicas y de Materiales GIPIMME de la Universidad de Antioquia. La cámara de proyección térmica está equipada con una antorcha Terodyn 2000 y cuenta con la automatización e instrumentación necesaria para controlar parámetros de aspersión como la velocidad de rotación del portamuestras, la velocidad de los pases de la antorcha, el número de pases de la antorcha y la tasa de alimentación de los polvos. Los detalles del proceso se exponen en las siguientes secciones.

4.2.1 Preparación del sustrato

El sustrato utilizado en este trabajo fue aluminio 7075-T6, cortado en muestras de un diámetro de 25.4 mm y un espesor de 5 mm. Las muestras fueron limpiadas manualmente con alcohol

isopropílico y posteriormente activadas mediante un proceso de *SandBlasting* usando como abrasivo corindón de un tamaño medio de partículas de 0.7 mm. Se realizó un control de la rugosidad mediante el uso de un rugosímetro portátil Mitutoyo SJ-201. Los parámetros de rugosidad obtenidos son reportados en la Tabla 4.3. Después de esto las muestras fueron limpiadas mediante ultrasonido en un baño de alcohol isopropílico y luego pesadas en una balanza de precisión para posteriormente ser almacenadas en un desecador hasta ser llevadas al proceso de aspersión.

Tabla 4.3. Parámetros de rugosidad sustrato.

Parámetro	Promedio	Desv. estándar
Ra ¹	6.328	0.843
Rt ²	53.860	10.104
Rpc ³	72.424	8.841
1. Altura media aritmética [μm]. 2. Máxima altura del perfil [μm]. 3. Densidad de picos [1/cm].		

4.2.1. Aspersión de la BC.

Si bien esta capa de anclaje se deposita en sustratos duros y difíciles de activar mediante *SandBlasting* con el fin de mejorar la adhesión de una capa cerámica, un aporte adicional es la mitigación de la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica del sustrato y la capa cerámica (CTE), reduciendo la probabilidad de delaminación de la TC debido a esfuerzos ocasionados por la diferencia de CTE. Los parámetros utilizados para la aspersión de la BC de NiCrAlY son reportados en la Tabla 4.4

Tabla 4.4. Parámetros de aspersión de la BC

Parámetro	Punto de operación
Distancia aspersión (mm)	150
Rotación portamuestras (rpm)	116
Velocidad antorcha (cm/s)	0,72
Pases de Pre calentamiento	1
Pases de proyección	4
Flujo acetileno (L/min)	22
Flujo oxígeno (L/min)	37.4
Presión acetileno (psi)	12
Presión oxígeno (psi)	50
Alimentación polvos (g/min)	25
Relación acetileno-oxígeno [$\text{m}^3:\text{m}^3$]	1:1.7

4.2.2. Aspersión de la TC

Se llevó a cabo un experimentos que involucra dos factores: distancia de aspersión y relación de combustión, cada uno con dos niveles, para obtener una combinatoria que como resultado ofrece cuatro condiciones de aspersión. La relación de combustión modifica la entalpía de la llama y la energía calorífica que absorben las partículas durante el proceso; a su vez, la distancia incide en el tiempo de vuelo y el perfil de velocidades alcanzado por las partículas durante el proceso de aspersión. Se hizo uso de tres réplicas por cada condición de aspersión con el fin de verificar la repetibilidad de los experimentos efectuados. Las variables respuesta evaluadas fueron la rugosidad superficial, el espesor del recubrimiento, el porcentaje de fases, la porosidad y la dureza del recubrimiento. Los niveles de los factores son reportados en la Figura 4.2, estos fueron seleccionados con base en aspersiones previas y en una revisión bibliográfica. La Tabla 4.5 reporta los parámetros implementadas para realizar la aspersión de la TC.

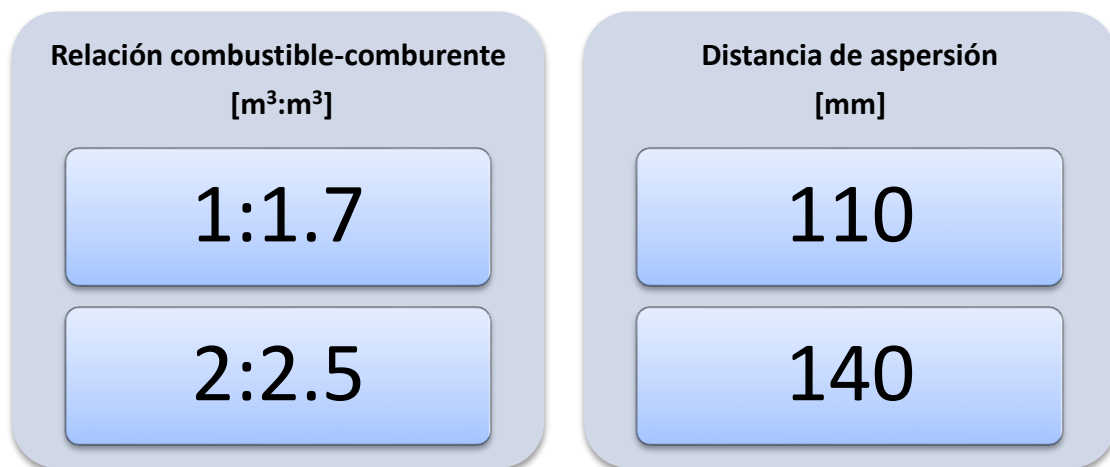


Figura 4.2 Factores y niveles para el proceso de aspersión de la TC

Al variar la distancia de aspersión, se modifica el tiempo de vuelo de las partículas en el proceso, lo que lleva a que éstas impacten el sustrato con diferente velocidad y temperatura. Se han realizado aspersiones de AT-13 con distancias que van desde los 75 mm (F. Vargas, 2010), hasta 150 mm (Kusoglu et al., 2005).

Se eligió el nivel bajo de la distancia de aspersión con base en resultados satisfactorios obtenidos por López y colaboradores (López et al., 2013), quienes realizaron la aspersión de polvos SG-109 de AT-43 a una distancia de 90 mm. Los polvos SG-109 son fabricados por fusión y molienda mecánica, siendo estos menos porosos que los polvos Metco-6221 utilizados en este trabajo. Teniendo en cuenta este aspecto, es posible que estos últimos tengan una tasa de absorción de calor menor debido a su porosidad y por consiguiente, se fundan con menor facilidad. Se resalta además que el tamaño de partícula de los polvos Metco 6221 es mayor (ver sección 5.2.2) con respecto al tamaño de partícula de los polvos SG-109 reportado por Lopez ($d_{10}=8.85$ $d_{90}=22.35$), requiriendo mayor energía para su ablandamiento durante el proceso. Por ello, se eligió para el nivel bajo una distancia de 110 mm, con el fin de aumentar el tiempo de vuelo de la partícula y su tiempo de permanencia en la llama para así favorecer la absorción de calor de las partículas. El criterio para la elección del nivel alto (140 mm) es obtener un rango experimental donde se observen efectos significativos sobre las variables respuesta, y a la vez acercarse a obtener resultados que permitan realizar conjeturas sobre puntos de operación intermedios en la región experimental.

A partir de la Figura 1.4 de la sección 1.4.1 se sabe que la mayor temperatura que puede obtenerse en la combustión oxiacetilénica es de alrededor de 3160°C con una relación combustible-oxígeno

de aproximadamente 1:1.7, por lo cual se eligió esta razón como nivel bajo para el factor **relación de gases de combustión**. Buscando obtener cambios significativos en la microestructura de los recubrimientos con respecto a la relación $C_2H_2:O_2$ 1:1.7, se eligió la relación 1:2.5 como nivel alto del factor relación combustible-comburente que ofrece una temperatura aproximada de 3070°C.

El flujo volumétrico de acetileno que sirvió como referencia para obtener la relación combustible-comburente fue de 24 L/min para cada punto de operación. Al variar la relación de combustión también se genera una variación en la entalpía de la llama, por lo cual se realizó una aproximación de los valores de entalpías de reacción que podían obtenerse, a partir de la estequiometría de la combustión oxy-acetilénica, estos fueron:

$$\text{Relación 1:1.7: } \overline{h_{RP}} = -414.060 \text{ Kj (4.1)}$$

$$\text{Relación 1:2.5: } \overline{h_{RP}} = -354.618 \text{ Kj (4.2)}$$

Para revisar los detalles de los cálculos el lector puede dirigirse al ANEXO 2 de este trabajo.

Tabla 4.5. Parámetros de aspersión para TC

Parámetro		Nivel de operación	
Tasa de alimentación de polvos [g/min]		13	
Rotación porta muestras [rpm]		115	
Velocidad de avance [cm/seg]		0.72	
Tipo de Roto-Jet		RPA3	
Presión de aire [PSI]		30	
Pases de precalentamiento		1	
Pases de proyección		5	
Distancia de aspersión [mm]		110 – 140	
Presión de acetileno [psi]		12	
Presión de oxígeno [psi]		50	
Razón de combustión 1:1.7		Razón de combustión 1:2.5	
Flujo de Acetileno [L/min]	Flujo de Oxígeno [L/min]	Flujo de Acetileno [L/min]	Flujo de Oxígeno [L/min]
24	40.8	24	60

La presión de aire acelera las partículas fundidas hacia el sustrato además de ajustar el perfil térmico de la llama (Davis, 2004). Para esto se hace uso del Roto-Jet RPA3 cuyo jet de aire recubre en forma cilíndrica la pluma, permitiendo que el calor se distribuya mejor a lo largo de toda su longitud. Por el contrario, otros roto-Jet como el RPAF producen un jet de aire que constriñe la llama para concentrar la mayor parte del calor en los primeros 4 cm de la boquilla a la antorcha (López et al, 2013).

Se eligió el Roto-Jet RPA3, ya que permite reducir la turbulencia de las partículas proyectadas con respecto al Roto-Jet RPAF, al igual que permite distribuir el calor disponible en la combustión a lo largo de la longitud de la pluma, haciendo posible que las partículas absorban mayor energía calorífica durante la distancia de vuelo en el proceso de aspersión, facilitando así el ablandamiento o fusión de las mismas. Se seleccionó una presión de aire en el Roto-Jet de 30 PSI con base en los parámetros de aspersión de $Al_2O_3 + 43\%TiO_2$ implementados por López y colaboradores (López et al, 2013) y en trabajos de aspersión de biovidrios realizados por Correa y otros (Correa et al, 2013). Se decidió fijar la presión del Roto-jet debido a que variaciones en este parámetro tan sólo generaron ligeros cambios en la rugosidad superficial del recubrimiento de los autores citados.

La velocidad de rotación del portamuestras y la velocidad de desplazamiento de la antorcha se seleccionaron a partir de aspersiones previas, para lo cual se trabajó con base en resultados satisfactorios obtenidos en el trabajo de (López et al, 2013), donde fueron proyectados recubrimientos AT-43.

La Tabla 4.6 presenta el plan experimental implementado para estudiar el efecto de la distancia de aspersión y la relación de combustión sobre la microestructura de los recubrimientos de AT-13. Se resalta que las corridas experimentales se ejecutaron aleatoriamente, de esta manera el error inducido por factores no controlados o por parte del investigador se distribuye de manera homogénea en todos los tratamientos.

Tabla 4.6. Plan experimental aspersión de TC

ORDEN ESTANDAR	ORDEN EXPERIMENTAL	CÓDIGO	R. COMBUSTIÓN [m ³ :m ³]	DISTANCIA (mm)
6	1	51-I	1:2.5	110
7	2	74-II	1:1.7	140
5	3	71-III	1:1.7	110
11	4	74-IV	1:1.7	140
9	5	71-V	1:1.7	110
12	6	54-VI	1:2.5	140
8	7	54-VII	1:2.5	140
2	8	51-VIII	1:2.5	110
3	9	74-IX	1:1.7	140
4	10	54-X	1:2.5	140
1	11	71-XI	1:1.7	110
10	12	51-X	1:2.5	110

4.3. Caracterización de los recubrimientos.

Después del proceso de aspersión se obtuvieron en total 12 muestras, tres réplicas por cada condición de aspersión. Se realizó una caracterización morfológica, química y microestructural de los recubrimientos manufacturados. A continuación se presenta una descripción de la caracterización realizada.

4.3.1. Medición de la rugosidad.

La medición de la rugosidad se llevó a cabo en una estación Mitutoyo SurfTest SV-3000. Se realizaron dos mediciones de rugosidad por cada muestra. La medición se lleva a cabo en 5 longitudes de muestreo de 2.5 mm cada una, para obtener una longitud evaluada de 12.5 mm. Estas mediciones se realizaron tanto en la BC (antes de la deposición de la TC) y en la TC, manteniendo siempre las mismas condiciones de medición (número de muestreos y longitud de muestreo), con el fin de mantener un control durante el proceso de aspersión de todas las superficies de trabajo. Las mediciones de la rugosidad en la superficie ofrecieron una primera información sobre la fusión de las partículas que tuvo lugar durante la aspersión, y por lo tanto, un primer acercamiento cualitativo a la porosidad de los recubrimientos.

Adicionalmente se hizo uso de la densidad espectral de potencia (PSD por sus siglas en inglés) para obtener una descripción más detallada de la superficie de los recubrimientos de AT-13. Para esto se realizaron mediciones del diámetro de partículas semi-fundidas y sin fundir a partir de micrografías obtenidas mediante SEM. Los espectros de densidad de potencia fueron obtenidos en el software Origin®

4.3.2. DRX de los recubrimientos.

Se realizó una difracción de rayos X tanto de la BC (antes de la aspersión de la TC) como de la TC, con el fin de identificar las fases presentes en los recubrimientos. Con base en una revisión bibliográfica se eligió el barrido 2θ de 20° a 80° para realizar una primera identificación de las fases presentes y los picos principales en los recubrimientos, haciendo uso del difractómetro X'Pert Pro MPD. Este procedimiento se realizó en una muestra para la BC, y en las doce muestras obtenidas para la TC. Los difractogramas de cada condición de aspersión de los recubrimientos AT-13 fueron superpuestos para verificar la repetibilidad de los experimentos. Una vez fue verificado esto, se eligió una muestra por cada condición de aspersión para efectuar un refinamiento Rietveld en el software X'Pert, con el fin de realizar una cuantificación de las fases presentes en los recubrimientos. Las condiciones para este ensayo, y los archivos .CIF utilizados para identificar y cuantificar las fases fueron los mismos utilizados para llevar a cabo la cuantificación de las fases de los polvos Metco 6221 (ver sección 4.1.1.3); los patrones de difracción grado Rietveld fueron obtenidos en el difractómetro X'Pert PANalytical Empyrean serie III – Alpha1 modelo 2012.

4.3.3. SEM para evaluación morfológica de la superficie de los recubrimientos.

Los recubrimientos manufacturados fueron inspeccionados en un Jeol 5901V para evaluar la superficie de los recubrimientos. Se tomaron micrografías para identificar la morfología de *splats* y de partículas semifundidas y sin fundir. Esta información complementó los resultados obtenidos mediante la medición de la rugosidad como herramienta para inferir el grado de fusión de las partículas.

4.3.4. Microscopía óptica de la sección transversal y tratamiento digital de imágenes.

Las muestras fueron montadas en frío mediante un equipo de impregnación al vacío y la utilización de resina poliéster ortoftálica insaturada en estireno. La resina fue preparada con un 10% en peso del solvente estireno para aumentar su fluidez. Dicha preparación minimiza los daños ocasionados por el proceso de pulido. Luego del tiempo de polimerización, las muestras fueron cortadas sometiendo los recubrimientos a compresión, en una cortadora de precisión Buheler ISOMET-5000 haciendo uso de un disco con recubrimiento de diamante. El corte se realizó a una velocidad de avance de 1.2 mm/min y una velocidad de rotación del disco de 4000 rpm.

Posteriormente se realizó el pulido de la sección transversal pasando por lijas 240, 320, 400, 600. Luego se llevó a cabo un pulido en paños, comenzando en paño con suspensión de diamante de 9 μm durante 7 min, y paños de 6, 3, y 1 μm cada uno durante 10 min. Después de cada etapa de pulido la muestra fue limpiada con agua desmineralizada y secada con aire caliente.

El espesor de los recubrimientos fue medido a través de microscopía óptica, obteniendo micrografías de la sección transversal a lo largo de todo el perfil.

Teniendo en cuenta el estándar internacional ASTM E2109-01, el cual ofrece recomendaciones sobre la medición de porosidad mediante tratamiento digital de imágenes, se realizó una toma de 25 a 30 micrografías a 400 aumentos; se trató de mantener las mismas condiciones de iluminación para las micrografías correspondientes a cada muestra.

Una vez fueron obtenidas las micrografías, se hizo uso del software ImageJ para llevar a cabo el tratamiento digital de imágenes necesario para realizar una estimación de la porosidad. Las micrografías tomadas a color (Figura 4.4a) primero fueron convertidas a un formato de 8 bits (Figura 4.4b), para luego realizar una normalización del histograma de escala de grises saturando el 0.4% de los píxeles de la imagen. El histograma normalizado de uno de los stack de imágenes de trabajo es presentado en la Figura 4.3.

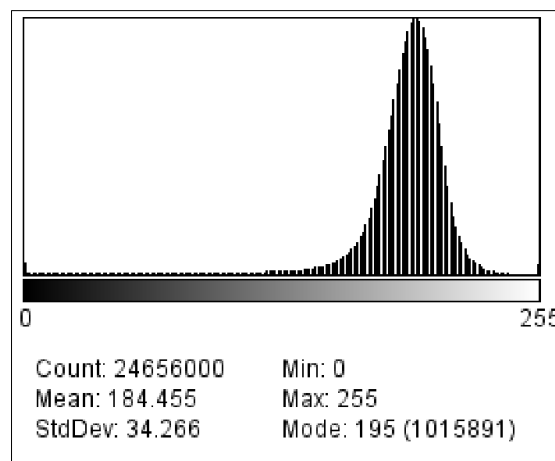


Figura 4.3. Histograma normalizado del stack de imágenes

La normalización del histograma permitió mejorar el contraste de la imagen, lo que facilitó el procesamiento mediante el cual fueron identificados los poros del recubrimiento (Figura 4.4c). Una vez fue realizada la normalización, se realizó la identificación de poros resaltados en color rojo en la Figura 4.4d, mediante la función Treshold en un rango de 0 a 145 en el histograma del stack, rango en el cual a través de la inspección visual de cada micrografía, se realizó una correcta identificación de poros en los recubrimientos. Posteriormente se llevó a cabo una binarización de

la imagen en la cual las áreas de color negro son los poros identificados en el proceso (Figura 4.4e). Estos fueron cuantificados mediante la herramienta *analyze particles* de ImageJ.

Para el análisis estadístico de los resultados de acuerdo a la norma ASTM E2109-01, se calculó un intervalo de confianza del 95% a partir de la desviación estándar obtenida en las mediciones como sigue:

$$IC95\% = \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}} \quad (4.16)$$

Donde:

S: Desviación estándar

t: multiplicador para intervalo de confianza del 95% (Ver Norma ASTM E2109 – 01)

n: número de micrografías a analizar

Una vez calculado el intervalo de confianza, se procedió a calcular el porcentaje de precisión relativa como sigue:

$$\%PR = \frac{IC95\%}{\bar{X}} \cdot 100 \quad (4.17)$$

Donde \bar{X} es el promedio de las mediciones de porosidad obtenidas para cada grupo de micrografías. Por regla general se considera que un $\%PR < 10\%$ es un porcentaje de precisión relativa aceptable.

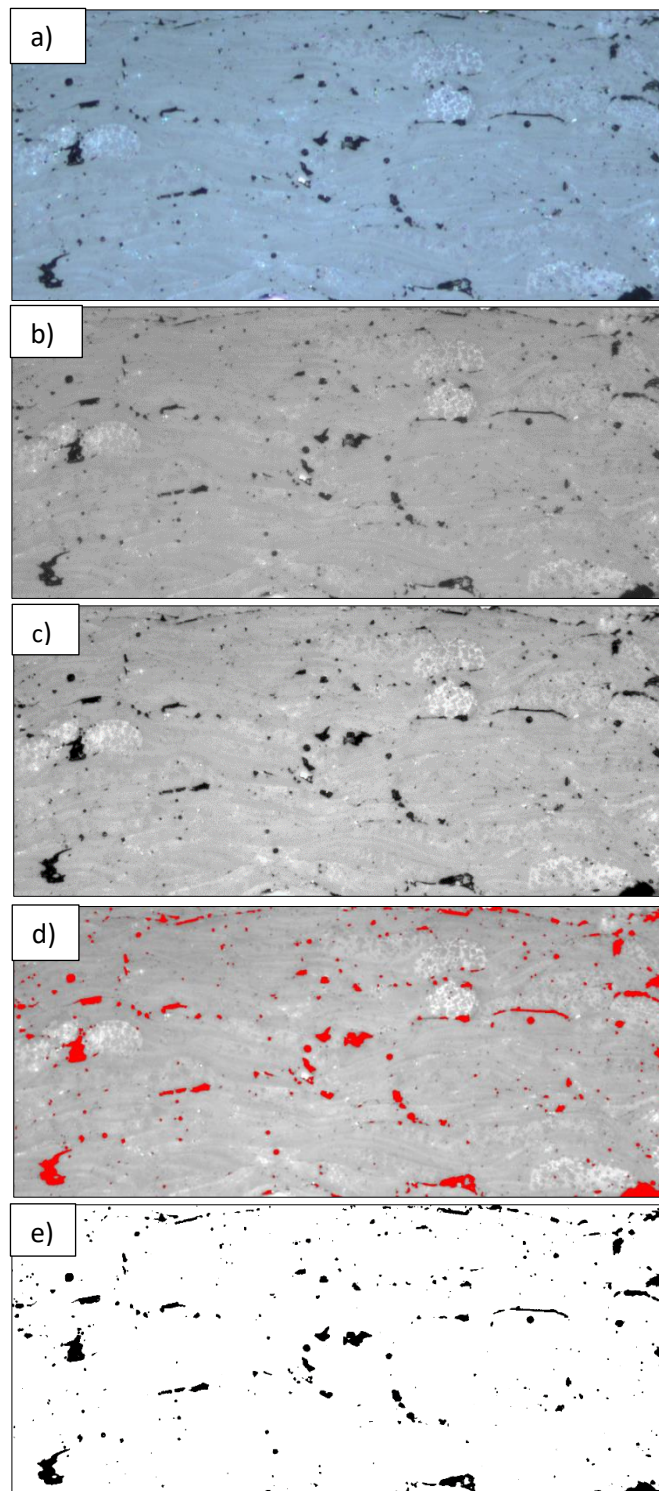


Figura 4.4 Procesamiento de imagen para estimación de la porosidad, a) microscopía original, b) imagen en formato de 8 bits, c) imagen con histograma normalizado, d) Identificación de poros mediante Treshold, e) imagen binarizada final

4.3.5. Medición de la dureza de los recubrimientos

Se realizaron 20 a 25 mediciones de dureza en la sección transversal de los recubrimientos, con el fin de determinar el efecto que tienen los parámetros de aspersion sobre esta característica mecánica. La prueba realizada fue la dureza Vickers, a una carga de 1N y 10 s de sostenimiento. Solo se tomaron las mediciones de las huellas que fueron debidamente generadas en el proceso. El microdurómetro implementado fue el Zwick/Roel indentec ZHμ

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

5.1. CARACTERIZACIÓN DE POLVOS AMDRY 510.

5.1.1. SEM y EDS polvos Amdry 510.

La Figura 5.1 presenta las micrografías de los polvos Amdry 510 implementados para la proyección de la BC. Se observó una morfología esférica de las partículas con algunas protuberancias en la superficie. Dicha morfología es característica del proceso de atomización por gas mediante el cual fueron sintetizados estos polvos. El proceso de atomización por gas es utilizado para fabricar una amplia variedad de polvos de aleaciones metálicas regularmente usados para la proyección de la BC. La morfología esférica de estas partículas favorece la alimentación de estos polvos durante el proceso de aspersión.

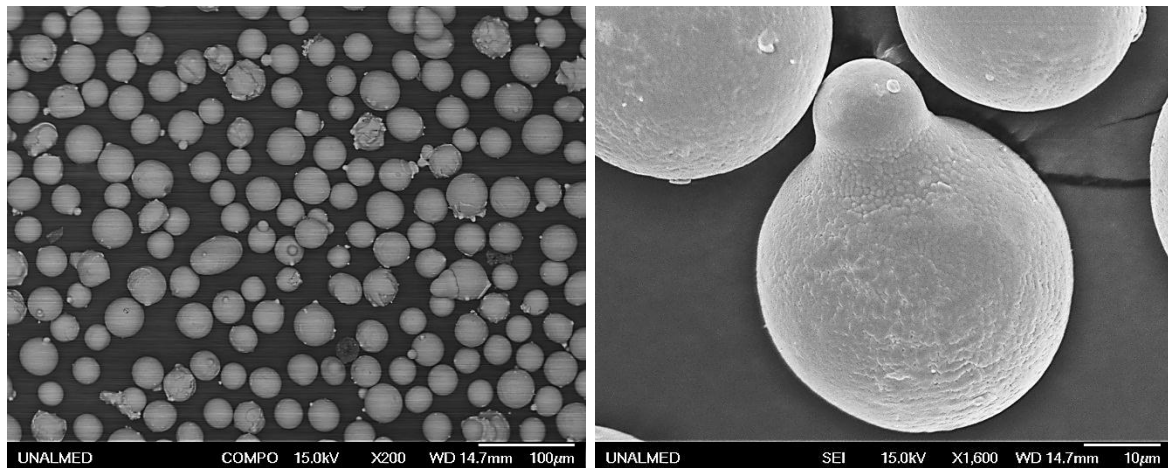


Figura 5.1 Polvos Amdry 510, NiCrAlY

Mediante un mapeo por EDS, se obtuvo la distribución de los elementos que conforman las partículas de los polvos Amdry 510. En la Figura 5.2 se observa una distribución uniforme de níquel, cromo, aluminio e itrio en la partícula; esto se debe a que en la fabricación, los materiales son fundidos formando una colada, para luego ser ingresada en el proceso de atomización por gas, formando gotas que se enfrían para dar lugar a partículas esféricas con los elementos distribuidos de forma homogénea en su volumen.

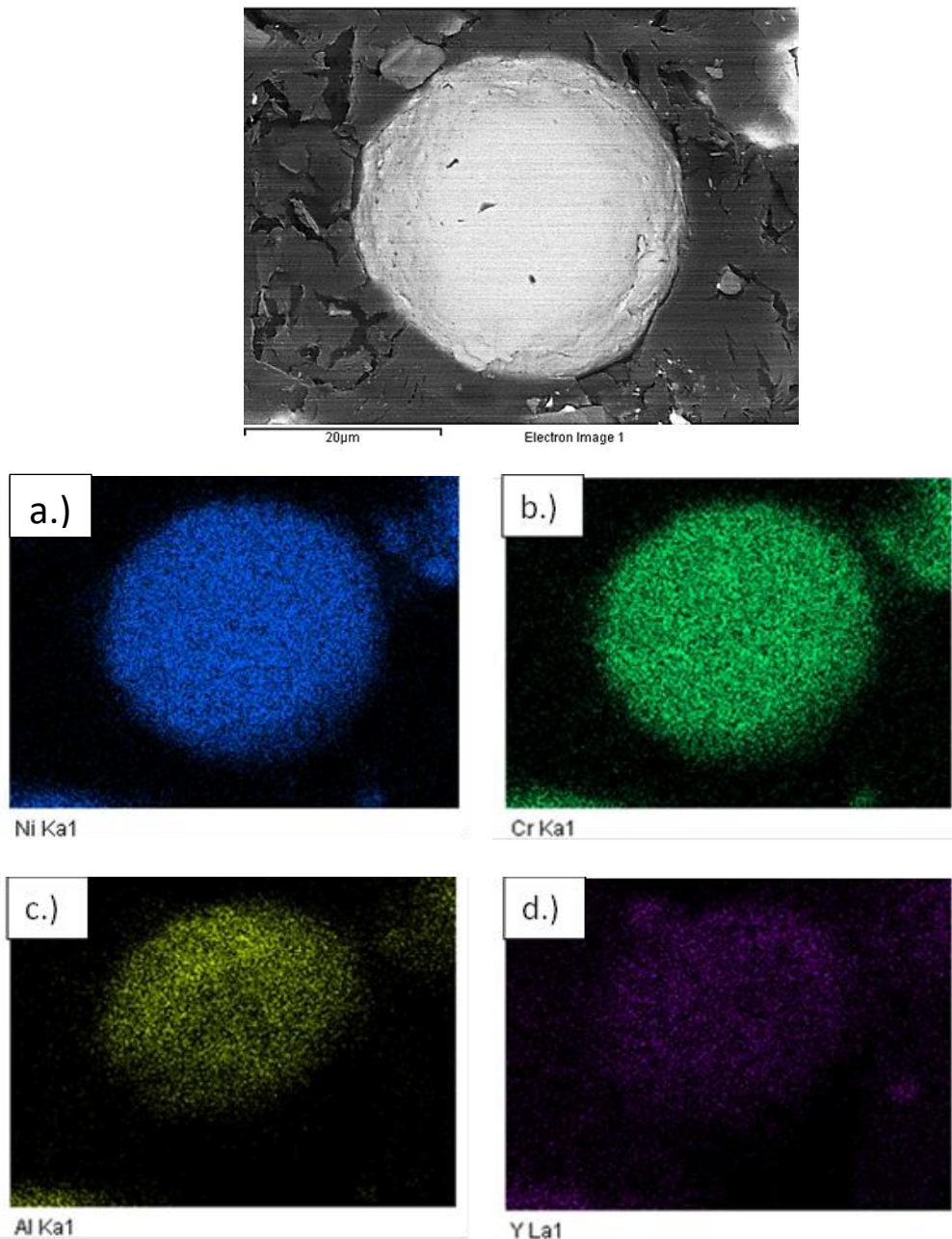


Figura 5.2 Mapeo por EDS de partícula de polvo Amdry 510, a.) Distribución de contenido de Níquel, b.) Distribución de contenido de cromo, c.) Distribución de contenido de aluminio, d.) Distribución de contenido de Itrio

5.1.2. DTP polvos Amdry 510.

El análisis DTP realizado con un nivel de oscuración de 11.40% y un residual de 0.759% en los resultados, indicó que el diámetro de masa media $d(0.5)$ de las partículas de polvo Amdry 510 es de alrededor de 36.905 μm ; Además los diámetros derivados $d(0.1)$ y $d(0.9)$ de 27.001 y 50.169 μm respectivamente, indican un rango de tamaños característicos de las partículas entre 27 y 50 μm . Por otro lado, en la Figura 5.3, el pico de la curva de frecuencia indicó que el diámetro de partícula más recurrente se encuentra entre 35 y 45 μm aproximadamente.

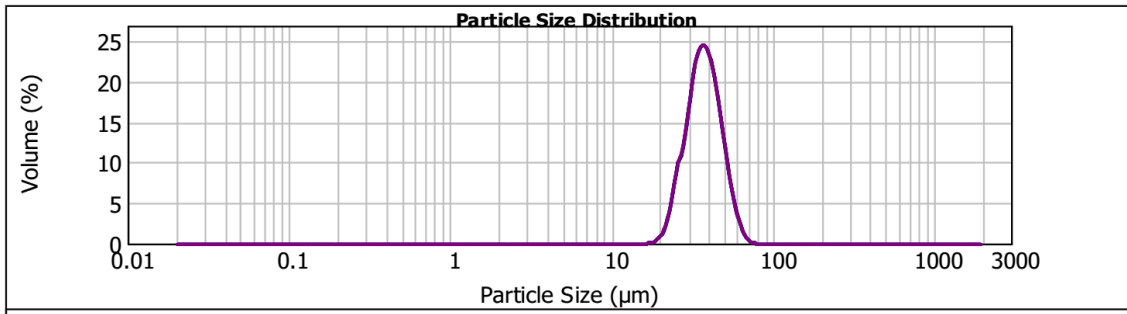


Figura 5.3 Curva de frecuencia para análisis DTP de polvos Amdry 510

5.1.3. DRX polvos Amdry 510.

La Figura 5.4 presenta el patrón de difracción de los polvos Amdry 510. Estos polvos están compuestos principalmente por las fases Ni,Cr (γ), Ni₃Al (γ') y AlNi (β), dichas fases son ampliamente reportadas en la literatura de aspersión térmica (Daroonparvar et al., 2015; Múnez et al., 2012; Rana et al., 2015) . Los recubrimientos de NiCrAlY poseen una baja resistencia a la sulfuración comparados con recubrimientos de CoCrAlY, sin embargo su resistencia mecánica es mayor a la de estos últimos.

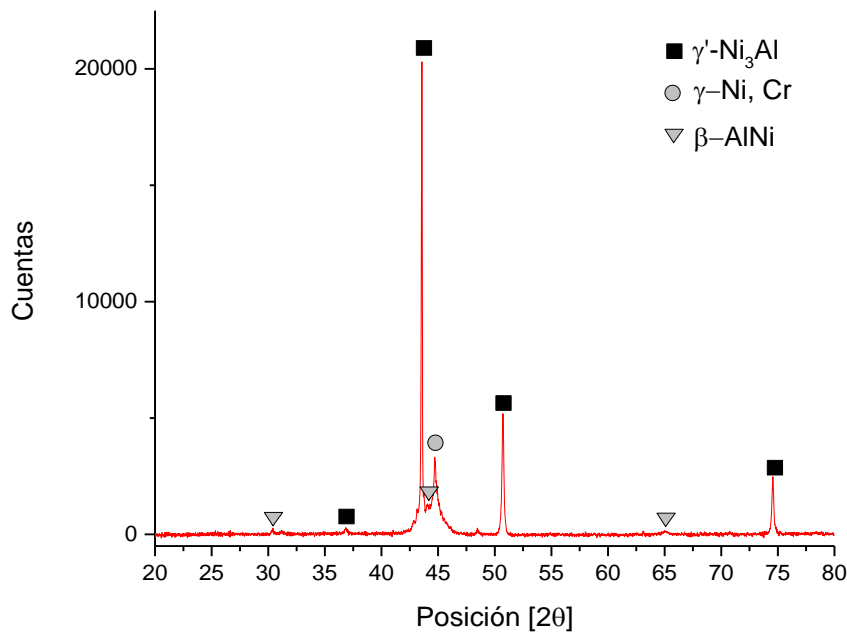


Figura 5.4. Patrón de difracción de polvos Amdry 510.

La BC ofrece protección contra la oxidación del sustrato mediante la formación de una capa densa de óxido de tipo Al₂O₃ o de Cr₂O₃. Esta capa se forma con mayor facilidad en los recubrimientos de FeCrAl, seguidos por los recubrimientos de NiCrAlY y CoCrAl. Si el contenido de Al en los polvos es menor al 5%, es poco probable que se forme una capa de Al₂O₃ durante operación en aplicaciones de alta temperatura, provocando que se forme una capa predominantemente de Cr₂O₃ (Verbeek, 1992). En el caso de los polvos Amdry 510, el fabricante reporta un contenido de Al entre el 8% y el 12%, por lo cual son normalmente usados en la proyección de BC con aplicaciones

en sistemas de barrera térmica, ya que es posible la formación de la capa de Al_2O_3 que protege al sustrato contra la oxidación a alta temperatura.

5.2. CARACTERIZACIÓN DE POLVOS METCO 6221.

5.2.1. SEM y EDS polvos Metco 6221

La Figura 5.5 Presenta las micrográficas de los polvos implementados para la aspersión de la TC. Se apreció una morfología globular de las partículas de AT-13, conformadas por partículas submicrométricas de forma irregular que son aglomeradas con ayuda de un aglutinante orgánico (Pawlowski, 2008), para posteriormente ser sometidos a un proceso de sinterizado.

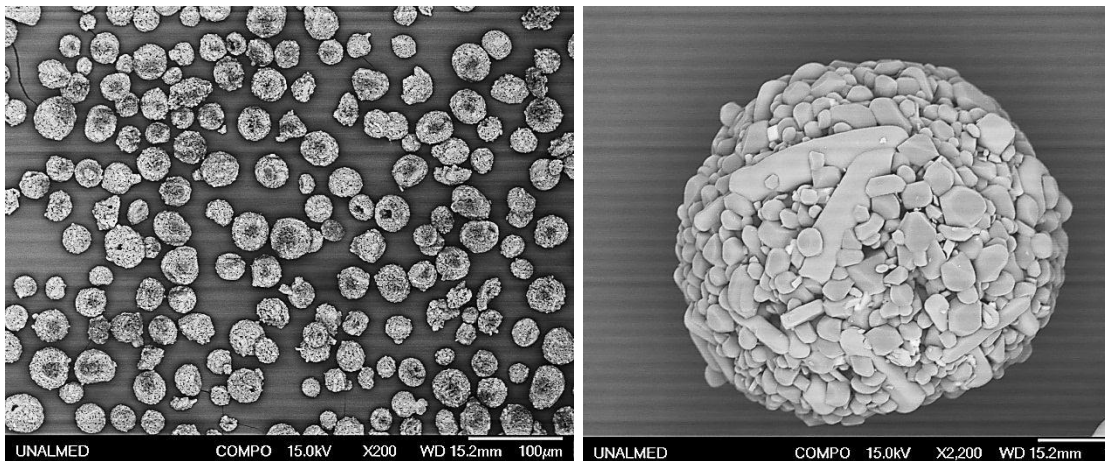


Figura 5.5 Polvos Metco 6221, $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\%\text{TiO}_2$

Aunque el fabricante reporta como parte de fabricación de este material un proceso de sinterización, la morfología de las partículas sugiere que este es realizado de forma parcial; su principal propósito es densificar y ayudar a mejorar la cohesión entre las partículas aglomeradas, para mantener la integridad de la partícula de AT-13. Esto se muestra en la Figura 5.6, donde se observó un “acoplamiento” entre partículas aglomeradas sin la aparición de los cuellos bien formados característicos de un proceso de densificación por sinterización.

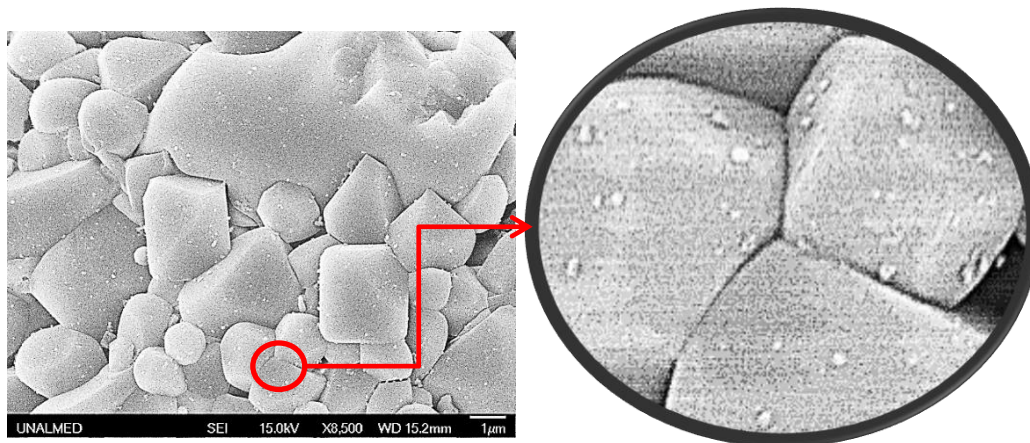


Figura 5.6. Sinterización parcial de polvos Metco 6221

El mapeo EDS presentado en la Figura 5.7 muestra una distribución uniforme del aluminio y el oxígeno en la partícula evaluada. Se puede afirmar que las partículas están compuestas principalmente por óxidos de titanio y titanatos de aluminio (ligeramente más brillantes en la Figura 5.7a) y óxidos de aluminio.

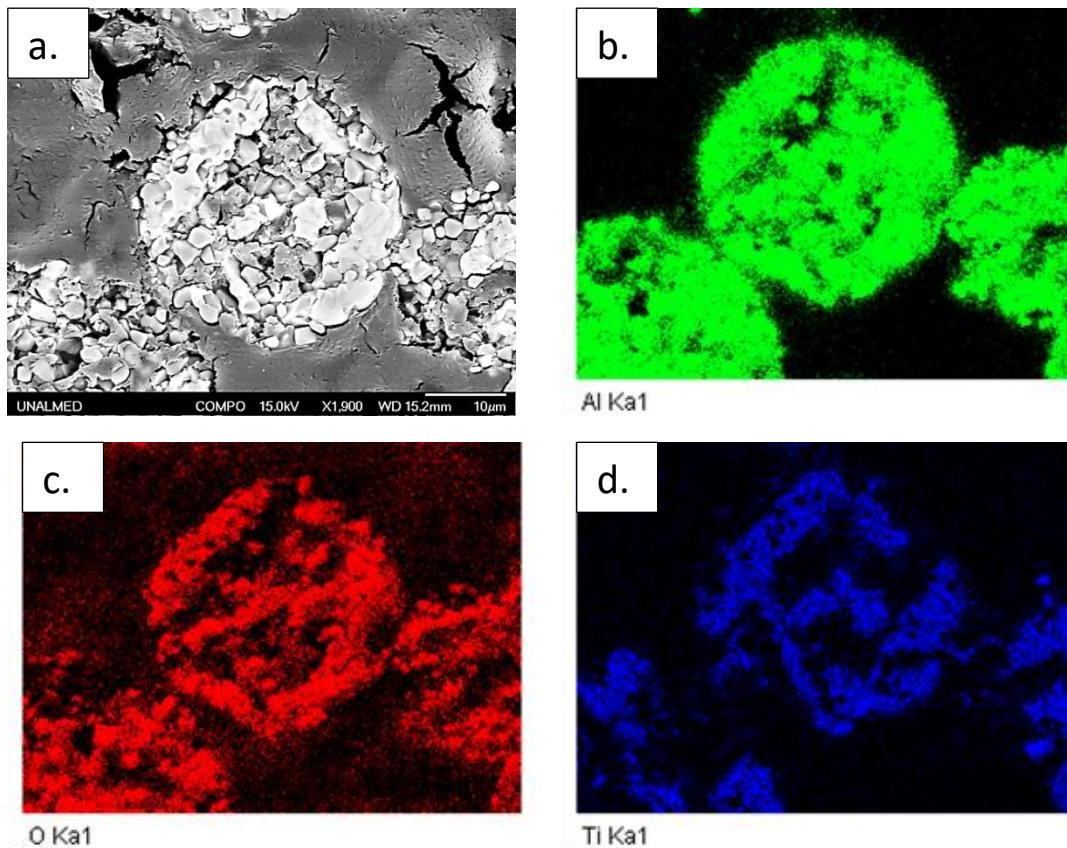


Figura 5.7 Mapeo por EDS de partícula de polvo Metco 6221, a.) Partícula evaluada, b.) Distribución de aluminio, c.) Distribución de oxígeno, d.) Distribución de titanio

5.2.2. DTP.

El análisis DTP realizado con un nivel de oscuración de 11.06% y un residual de 0.3249% en los resultados, indicó que el diámetro de masa media $d(0.5)$ de las partículas de polvo Metco 6221 es de 34.965 μm ; Además los diámetros derivados $d(0.1)$ y $d(0.9)$ de 25.400 y 48.400 μm respectivamente, indicaron un rango de tamaños de las partículas entre 27 y 50 μm . Por otro lado, en la Figura 5.8, el pico de la curva de frecuencia indicó que el diámetro de partícula más recurrente se encuentra entre 35 y 45 μm aproximadamente.

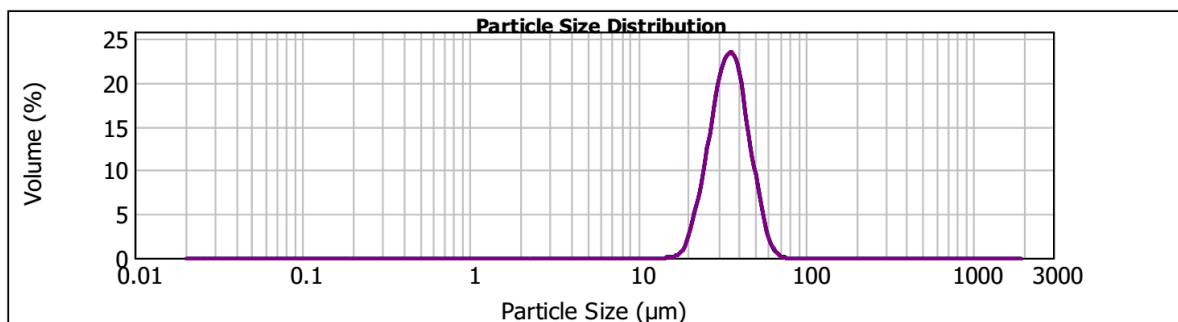


Figura 5.8. Distribución de tamaño de partículas Metco 6221

5.2.3. DRX.

La Figura 5.9 muestra el patrón de difracción de los polvos Metco 6221. Se tuvo una clara identificación de las fases principales rutilo de sistema cristalino tetragonal, y α -alúmina. Se resalta adicionalmente la presencia de titanatos de aluminio Al_2TiO_5 de sistema cristalino ortorrómbico.

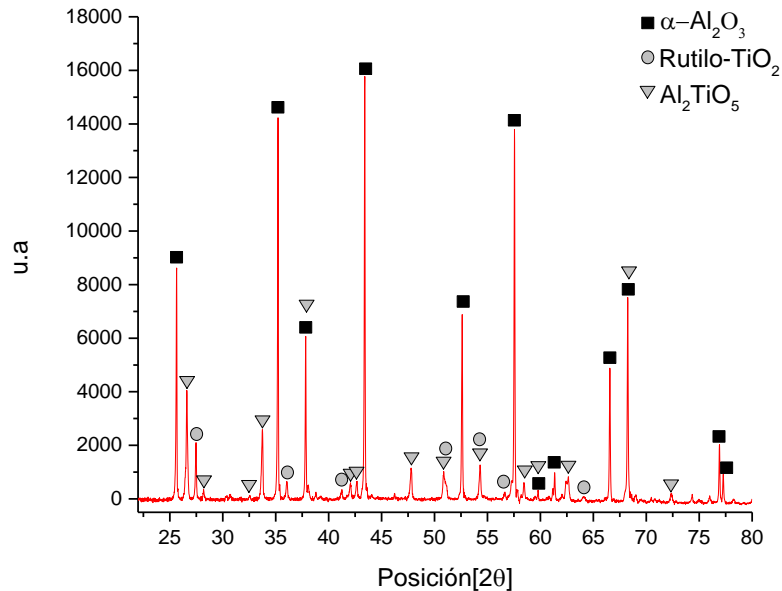


Figura 5.9. Patrón de difracción polvos Metco 6221

En la literatura se encontró cierta discrepancia en cuanto a la forma en que es reportado el sistema cristalino de la α -alúmina. Autores como Saura (Saura et al., 2008) aseguran que posee un sistema cristalino romboédrico, mientras que autores como Vargas (Vargas, 2010) reportan una estructura cristalina hexagonal. Respecto a esto es importante resaltar que la teoría de cristalografía indica que una estructura romboédrica, también conocida como trigonal, puede ser reportada como una estructura hexagonal. Por lo tanto, se tiene una forma de probar si una estructura reportada como hexagonal es en realidad romboédrica como sigue (B. D Cullity & S. R Stock, 2001):

$$-H + K + L = 3c \quad (5.1)$$

Donde H, K y L son los índices de Miller de los planos cristalográficos de la estructura. Si al sustituir estos índices en la expresión 5.1 el resultado es un múltiplo entero de tres, la estructura en mención es romboédrica, de lo contrario es hexagonal. En este orden de ideas, en la Figura 5.10 es presentado el refinamiento Rietveld en el cual los picos de mayor intensidad de α -alúmina presentan su correspondiente plano cristalográfico. Al sustituir los índices reportados en la Figura 5.10 en la expresión 5.1 se obtuvo un múltiplo entero de tres, lo cual evidencia que la α -alúmina posee una estructura cristalina romboédrica.

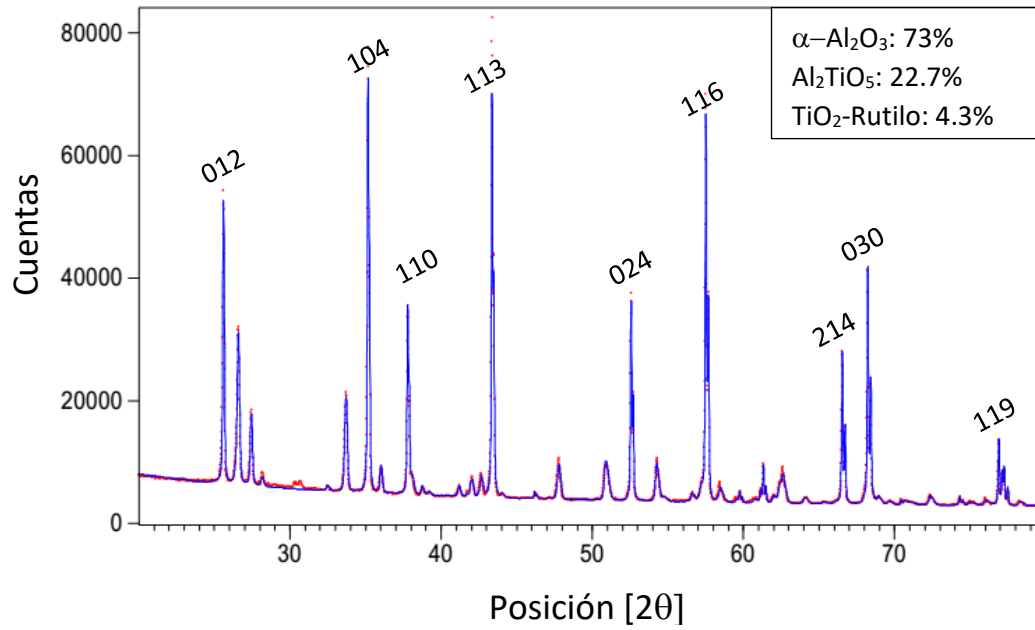


Figura 5.10 Refinamiento Rietveld Polvos Metco 6221

Los resultados de la cuantificación de las fases mediante refinamiento Rietveld con un error ponderado del 5.86% son reportados también en la Figura 5.10. Los porcentajes de fase α -alúmina y Al_2TiO_5 son similares a los reportados por Vargas y colaboradores en (F. Vargas et al., 2010), quienes calcularon porcentajes de fase α -alúmina y Al_2TiO_5 de 73.5% y 22.9% respectivamente para la referencia de polvos SG-107 fabricados por fusión y molido mecánico, los cuales, cabe mencionar, no presentan la fase rutilo-TiO₂; sin embargo, a diferencia de los polvos SG-107, la presencia de titanatos de aluminio $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ no fue encontrada en los polvos Metco 6221.

5.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS.

La Figura 5.11 presenta los recubrimientos obtenidos en este trabajo. El espesor promedio de la capa de anclaje fue de $164.38 \mu\text{m}$. Se observó que los recubrimientos de AT-13 manufacturados mediante la relación de combustión 1:2,5 (a y b) exhibieron menor porosidad, siendo esto un indicador de una mayor absorción de calor por parte de las partículas durante el proceso de aspersión.

Los recubrimientos de AT-13 obtenidos con una relación de combustión 1:1,7 exhibieron una mayor cantidad de partículas semi-fundidas y sin fundir, lo cual se ve reflejado en recubrimientos altamente porosos con una baja cohesión entre partículas (

Figura 5.11 c y d). Si bien la relación de combustión 1:1,7 ofrece una mayor temperatura de la llama (ver Figura 1.4) las partículas no absorbieron suficiente calor para fundirse apropiadamente; lo contrario sucede con la relación 1:2,5 que ofrece una menor temperatura de la combustión. A continuación se trata detalladamente las características de los recubrimientos depositados y su relación con los parámetros de aspersión implementados.

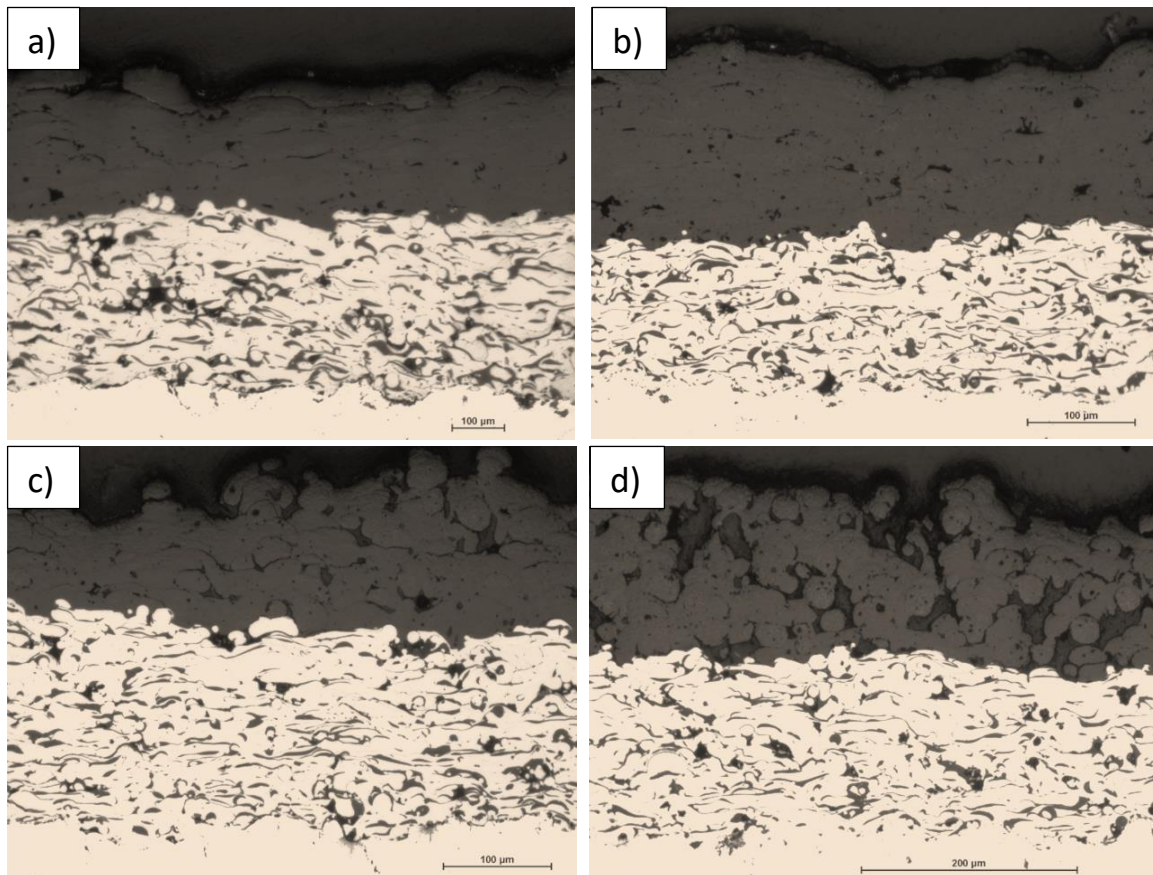


Figura 5.11. Recubrimientos depositados; a) relación 1:2,5 a 110 mm de distancia, b) relación 1:2,5 a 140 mm de distancia, c) relación 1:1,7 a 110 mm de distancia, d) relación 1:1,7 a 140 mm de distancia.

5.3.1. Caracterización de la bond coat

5.3.1.1. SEM de la superficie de la Bond Coat

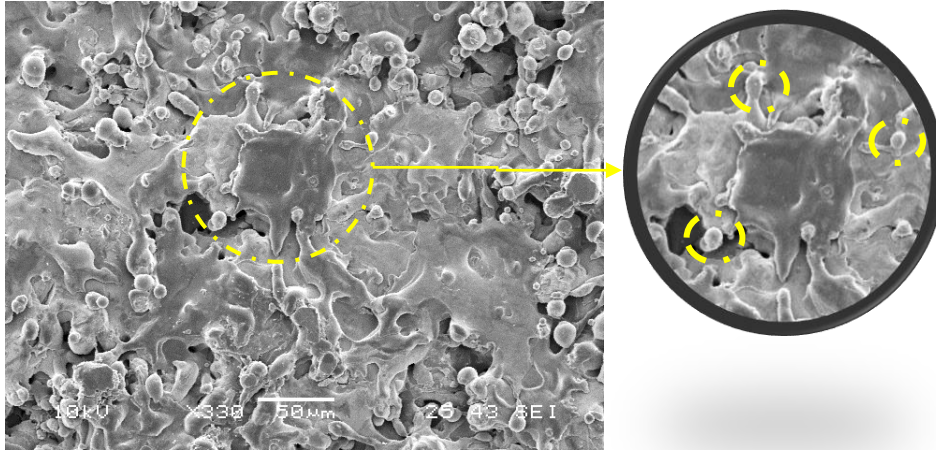


Figura 5.12. Micrografía de la superficie de la Capa de anclaje de NiCrAlY

La micrografía de la

Figura 5.12 presenta la morfología superficial de la capa de anclaje. Las salpicaduras alrededor de los *splats* sugieren un sobrecalentamiento de las partículas durante el proceso de aspersión; esto, sumado a las bajas velocidades del proceso de aspersión térmica por combustión, puede traducirse en la obtención de una capa de anclaje relativamente porosa respecto a la densidad obtenida en capas de anclaje depositadas mediante HVOF, que puede alcanzar niveles porosidad menores al 1.5 % (Patnaik et al, 2008).

5.3.1.2. Rugosidad

Se llevó un control sobre todo el proceso de aspersión, la rugosidad de la capa de anclaje fue medida en las 12 muestras depositadas. Los resultados son resumidos en la Tabla 5.1. La superficie de la capa de anclaje mostró una densidad de picos de 28.881 cm^{-1} , y una altura máxima de pico a valle de $78.2 \mu\text{m}$. Estas características sumadas a un R_a de $9.433 \mu\text{m}$, sugieren una superficie que ofrece un anclaje mecánico adecuado del recubrimiento de AT-13. Sin embargo, estos valores de rugosidad pueden generar esfuerzos residuales elevados, los cuales pueden comprometer la integridad de la capa cerámica.

Tabla 5.1. Resultados de medición de la rugosidad

Parámetro	Promedio	Desv. estandar
R_a^1	9.433	1.7863
R_t^2	78.2	14.535
R_{pc}^3	28.881	4.377
R_{sm}^4	0.3562	0.0622
1...Altura media aritmetica [μm].		2... Máxima altura del perfil [μm].
3... Densidad de picos [$1/\text{cm}$].		4...Espaciamento medio [μm]

5.3.1.3. DRX BC NiCrAlY

En la Figura 5.13 se muestran los patrones de difracción de la BC y los polvos de NiCrAlY. Se observa un corrimiento de los picos de las fases γ y γ' de aproximadamente 0.0479° , 0.2452° y 0.1726° . Esto se atribuye principalmente a esfuerzos generados durante el proceso de aspersión. El corrimiento encontrado en los picos en mención corresponden a un aumento en el ángulo 2θ (corrimiento hacia la derecha), este tipo de corrimientos corresponden a esfuerzos de compresión hidrostáticos generados durante el enfriamiento y solidificación de las partículas al momento de impactar el sustrato.

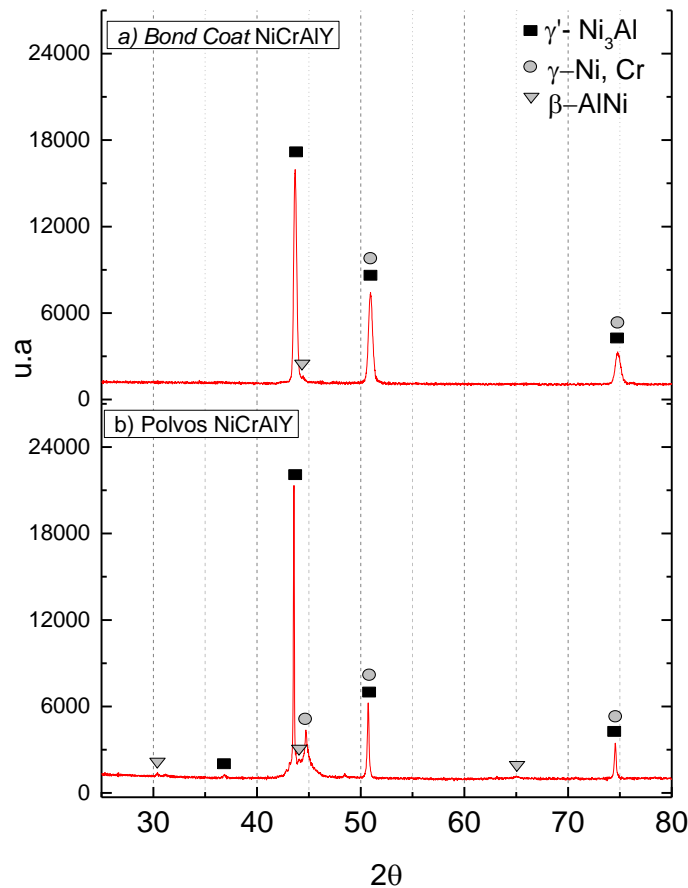


Figura 5.13. Patrón de difracción de NiCrAlY, a) Recubrimiento, b) Polvos

En (Rana et al., 2015) se han reportado corrimientos de estos picos de aproximadamente 1.1° , 1.3° y 1.5° , para una BC depositada mediante aspersión térmica por combustión, donde adicionalmente, a diferencia de este trabajo, se reportó la formación de alúmina durante el proceso de proyección debido a las bajas velocidades alcanzadas por las partículas en este proceso. Los autores sostienen que la formación de esta fase, junto a los esfuerzos generados durante el enfriamiento debido a la diferencia de coeficientes de expansión térmica entre el sustrato y el recubrimiento, genera un mayor corrimiento de los picos en el patrón de difracción.

La tasa de alimentación de polvos en el trabajo realizado por Rana y colaboradores fue de 8 g/min, mientras que en este trabajo la tasa de alimentación fue de 25 g/min. Al utilizar una mayor tasa

de alimentación, se tiene una mayor cantidad de partículas en vuelo durante la proyección, lo cual ocasiona que estas absorban menor energía, limitando así la formación de alúmina.

5.3.1.4. Medición de la porosidad.

La Figura 5.14 muestra el resultado de la binarización por tratamiento digital de imágenes de las micrografías de la BC llevado a cabo en este trabajo.

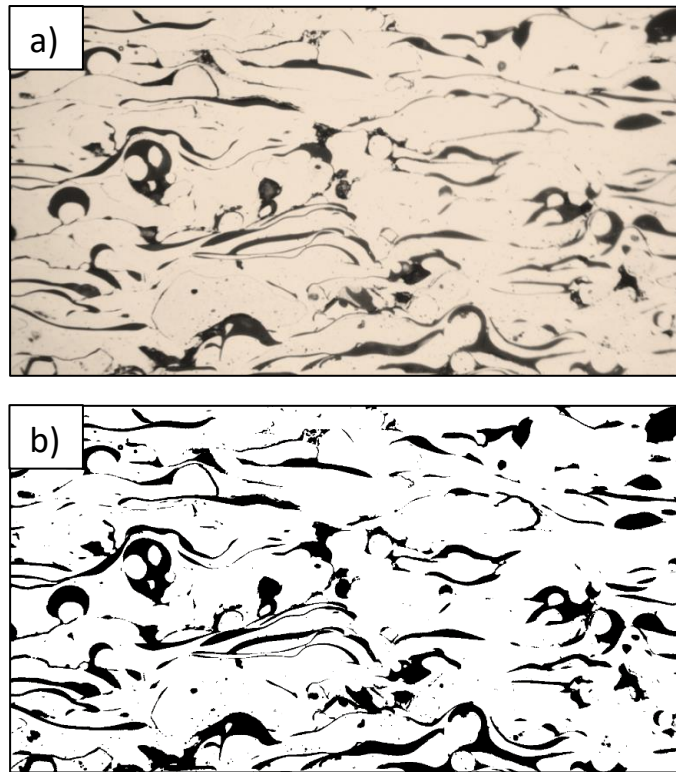


Figura 5.14 Binarización por tratamiento digital de imágenes de micrografía de la *bond coat*

La porosidad de la capa de anclaje medida mediante tratamiento digital de imágenes fue de $18.2\% \pm 1.4\%$. El porcentaje de precisión relativa (%RA) fue de 3.33%. La porosidad obtenida se encontró dentro de los rangos habitualmente alcanzados mediante esta técnica, sin embargo la presencia de óxidos en esta capa afecta las mediciones realizadas incrementando la porosidad observada, esto se debe a que una binarización en escala de grises no permite hacer una clara identificación y por ende una cuantificación de estos óxidos. Si bien las partículas alcanzaron temperaturas superiores al punto de ablandamiento de las mismas (entre 60 y 80% de su punto de fusión), las bajas velocidades desarrolladas por las partículas durante el proceso de aspersión por combustión (ver sección 1.4.1) pueden ocasionar una densidad inferior a la obtenida mediante la técnica de HVOF. Otro factor que incide en la porosidad de la capa depositada son las “salpicaduras” resaltadas en la

Figura 5.12, las cuales hicieron que las partículas que posteriormente impactaron sobre estos sectores no ocupen todo el espacio bajo el *splat* formado. Esto puede visualizarse en la Figura 5.15 en los sectores resaltados.

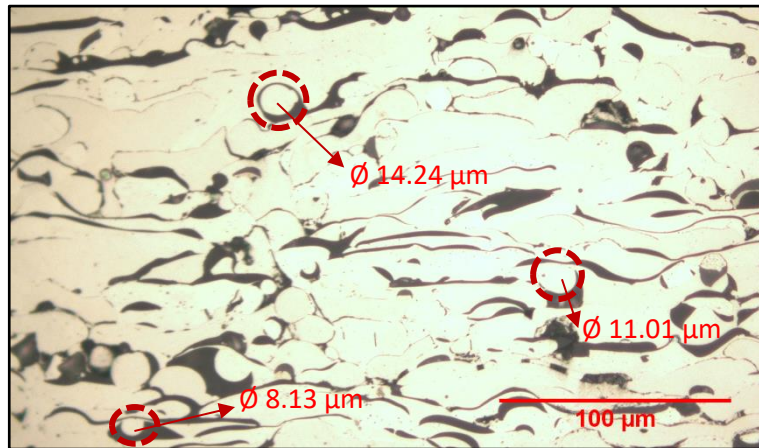


Figura 5.15. Micrografía tomada a 50X de la sección transversal de la capa de anclaje.

Si bien la porosidad de la capa de anclaje depositada en este trabajo se encontró dentro del rango habitual en la aspersión por combustión, es posible obtener porosidades aun menores mediante esta técnica. Un ejemplo de esto puede encontrarse en el trabajo realizado por Rana y otros (Rana et al., 2015), donde se reporta una porosidad de la capa de anclaje del 5%, obtenida con una alimentación de polvos de 8 g/min, una relación de combustión de 1:1.2 y un flujo de acetileno de 30 L/min; la distancia de aspersión fue, al igual que en este trabajo, de 150 mm. La relación de gases de combustión utilizada por Rana y colaboradores posee probablemente una llama de menor entalpía a la utilizada en este trabajo, haciendo que las partículas alcancen un grado de ablandamiento menor por lo cual la cantidad de salpicaduras se vio reducida; adicionalmente, al implementarse un mayor flujo de estos gases, probablemente la velocidad alcanzada por las partículas fue mayor, haciendo que éstas presentaran mayor grado de deformación plástica al momento de impactar en el sustrato; esto, sumado a una menor generación de salpicaduras, son razones por las cuales la porosidad de la capa de anclaje depositada por Rana y colaboradores fue menor a la de este trabajo.

5.3.2. Caracterización de recubrimientos Metco 6221.

5.3.2.1. Medición de la rugosidad

En el anexo 3 se puede encontrar la tabla resumen de las mediciones de rugosidad llevadas a cabo en la superficie de la TC. Los recubrimientos depositados con la relación de combustión 1:2.5 a 110 mm presentaron una distancia máxima pico-valle (R_t) de 84.78 μm y una densidad de picos (R_{pc}) de 27.99 picos $\cdot\text{cm}^{-1}$. La distancia media entre picos (R_{sm}) fue de 0.450 μm y la altura media de los mismos de 11.004 μm . una superficie similar se encontró en los recubrimientos depositados con la misma relación de combustión a una distancia de 140 mm.

Por su parte, los recubrimientos depositados con la relación de combustión 1:1.7 a 110 mm de distancia presentaron una distancia máxima aproximada pico-valle (R_t) de 130 μm y una densidad de picos 37.138 picos $\cdot\text{cm}^{-1}$. La distancia media entre picos fue 0.341 μm y la altura media de los mismos es de 18.33 μm . características similares se encontraron en los recubrimientos depositados con esta relación de combustión a 140 mm de distancia.

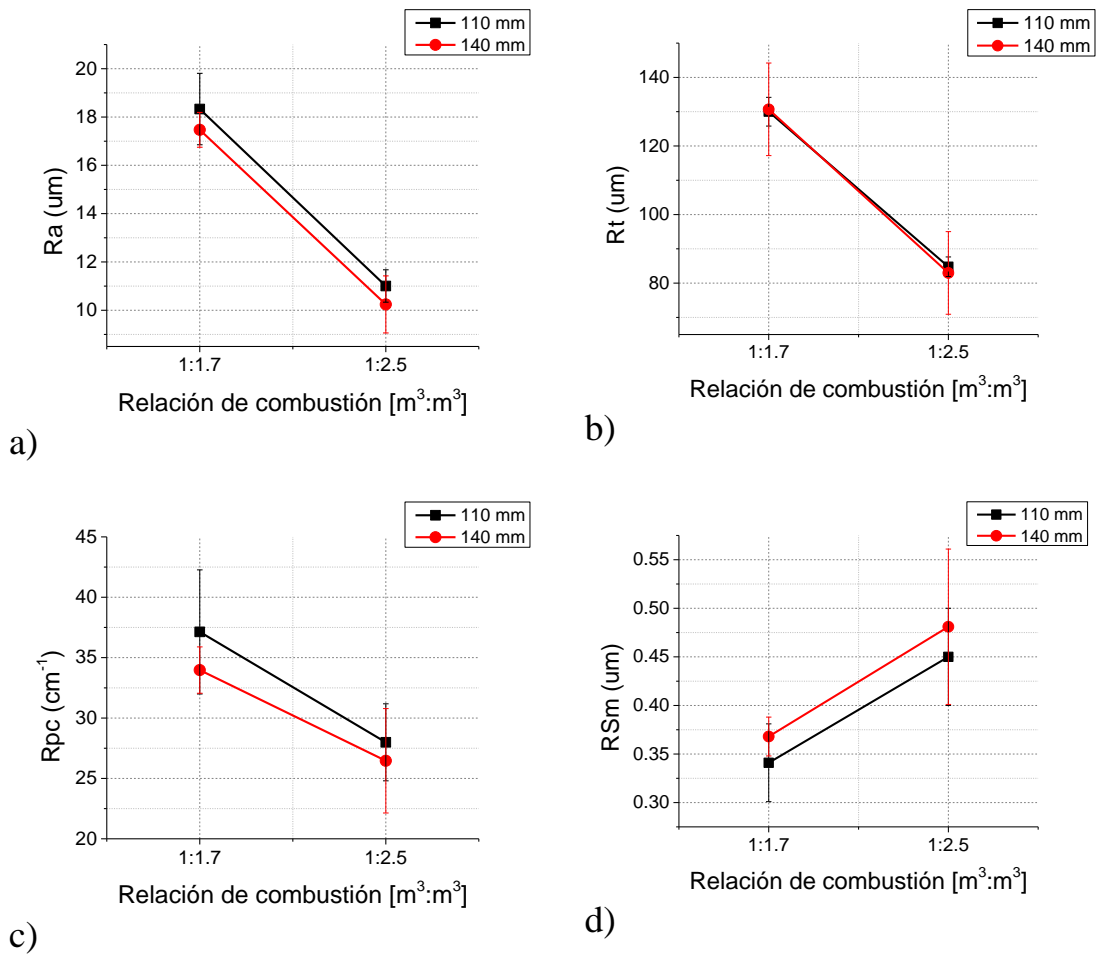


Figura 5.16. Efectos de los parámetros de aspersión sobre la rugosidad del recubrimiento.

Los gráficos de efectos reportados en la Figura 5.16 mostraron que la variación en la relación de combustión presentó un mayor efecto sobre la rugosidad de los recubrimientos, siendo esta mayor en la relación de combustión 1:1.7, donde los parámetros Rpc (Figura 5.16c) y RSm (Figura 5.16d) indicaron un aumento en la cantidad de picos y por lo tanto una disminución en la distancia media entre los mismos. Estos resultados sugieren que los recubrimientos depositados con la relación de combustión 1:1.7 presentaron una mayor cantidad de partículas sin fundir. El análisis de las muestras mediante microscopio electrónico de barrido comprobó este hecho. La Figura 5.17 presenta las micrografías obtenidas de la superficie de los recubrimientos. Puede observarse claramente que las partículas de AT-13 fueron mejor fundidas en la relación de combustión 1:2.5 (Figura 5.17a y 5.17b), formando *splats* planos, proporcionando una estructura densa. En cuanto a la relación de combustión 1:1.7, se observó una mayor cantidad de partículas parcialmente fundidas y sin fundir (Figura 5.17c y 5.17d).

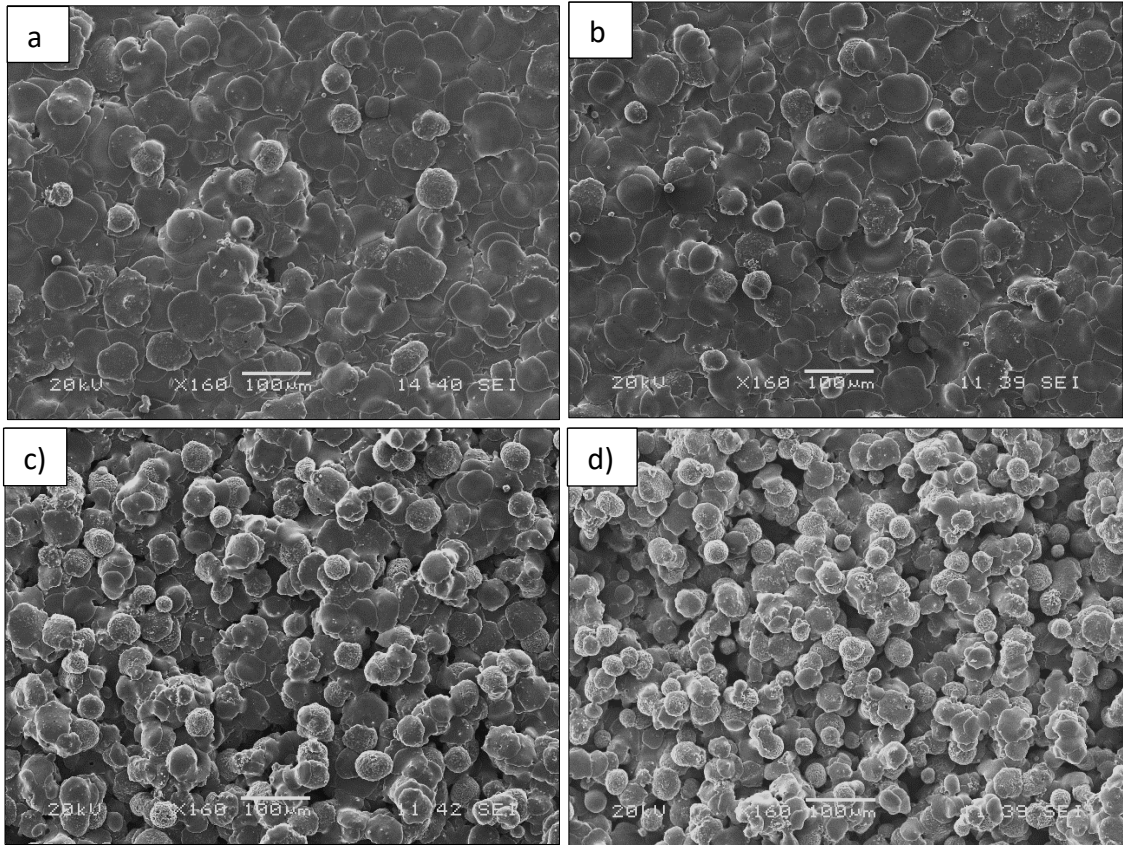


Figura 5.17 Micrografías de la superficie de los recubrimientos, a) relación de combustión de 1:2.5 a 110 mm de distancia, b) relación de combustión de 1:2.5 a 140 mm de distancia, c) relación de combustión de 1:1.7 a 110 mm de distancia, d) relación de combustión de 1:1.7 a 140 mm de distancia

Los resultados de PSD son consistentes con las características apreciadas en la Figura 5.17. Los tamaños de las partículas semi-fundidas y sin fundir se tomaron a partir de las micrografías obtenidas mediante SEM (ver Figura 5.18) y los rangos de frecuencia espacial de ocurrencia de estas partículas en la superficie (Tabla 5.2) fueron identificados en los espectros de potencia de la Figura 5.19.

Tabla 5.2. Rango de tamaño de atributos, *Splat*, partícula sin fundir, Partícula semi-fundida

Atributo	Diámetro mínimo (μm)	Frecuencia espacial (mm ⁻¹)	Diámetro máximo (μm)	Frecuencia espacial (mm ⁻¹)
Splats	54.83	18.23	82.81	12.07
Partículas semi-fundidas	42.74	22.39	56.46	17.71
Partículas sin fundir	30.44	32.85	45	21.37

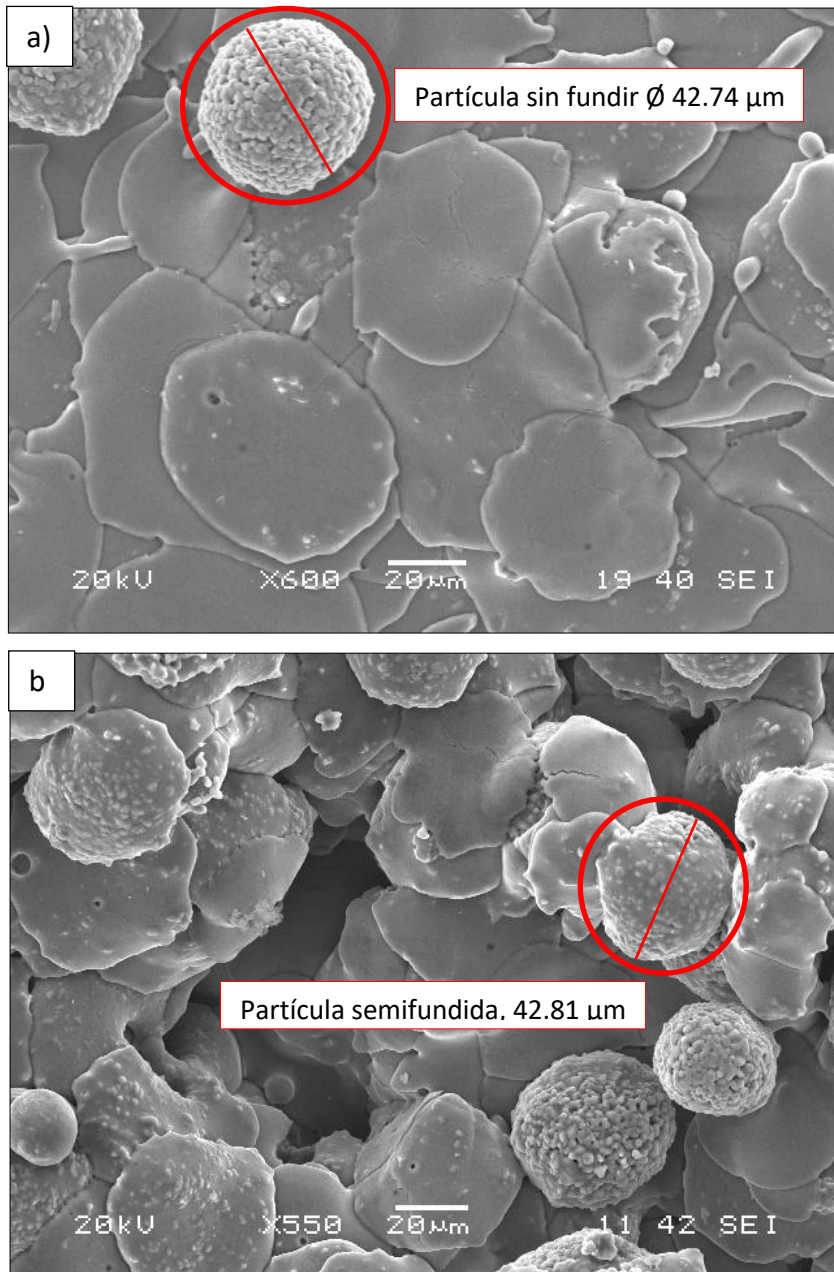


Figura 5.18. Medición de tamaños de partículas semi-fundidas y sin fundir. a) Proyección con relación de combustión 1:2.5, b) Proyección con relación de combustión 1:1.7

El espectro de densidad de potencia mostró una mayor intensidad en el rango de frecuencias de 17 a 23 mm^{-1} en los espectros correspondientes a los recubrimientos depositados con la relación de combustión 1:1.7 con respecto a los depositados con una relación 1:2.5. Esto indica que a lo largo del perfil de rugosidad medido, un mayor número de partículas semifundidas con tamaños entre 43.47 y 58.82 μm pueden encontrarse en estos recubrimientos. Para un rango de frecuencias entre 25 y 33 mm^{-1} la intensidad del espectro fue menor en los recubrimientos depositados con la relación de combustión 1:2.5, lo cual indica que en estos recubrimientos se tiene una menor cantidad de partículas sin fundir con tamaños de 30.3 a 45.5 μm . De igual modo, se observó que en general para los 4 tipos de recubrimientos obtenidos, la cantidad de partículas semifundidas (tamaños entre 43.47 y 58.82 μm) fue mayor que la cantidad de partículas sin fundir (tamaños entre 30.3 y 45.5 μm).

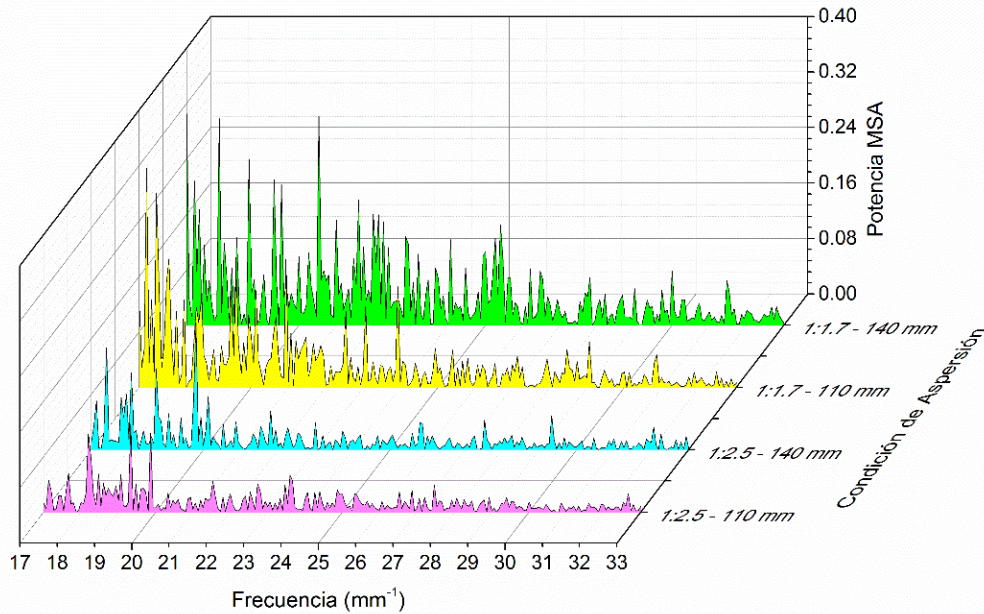


Figura 5.19. PSD de la superficie de los recubrimientos obtenidos

En términos generales la relación de combustión 1:2.5 permitió obtener una menor rugosidad con respecto a la relación de combustión 1:1.7, debido a la acción diluyente que tiene el exceso de oxígeno sobre los productos de la combustión, lo cual, a pesar de reducir la entalpía de reacción, como se mostró en la sección 4.2.2, aumenta la longitud de la zona donde se concentra la mayor energía de la pluma, permitiendo a las partículas aumentar el tiempo de permanencia en la zona de mayor temperatura de la llama y así aumentar su grado de ablandamiento. El cambio en el perfil de temperaturas de la llama con la relación de combustión es reportado en el trabajo realizado por López y colaboradores (López et al., 2013), donde se obtuvo una disminución de la rugosidad y porosidad de los recubrimientos de AT-43 con una relación de combustión súper oxidante 1:4.2, presentando valores de altura media de picos (Ra) de 5.86%.

Los gráficos de efectos reportados en la Figura 5.16 muestran además que un aumento en la distancia de aplicación conlleva a una disminución en la rugosidad de la superficie. Esto se debe a que las partículas tienen un mayor tiempo de permanencia en la pluma antes de impactar el sustrato, lo que permite que estas absorban una mayor cantidad de energía y alcancen un mayor grado de ablandamiento. Fenómenos similares han sido reportados en la aplicación de recubrimientos AT-13 mediante APS (Yusoff et al., 2012), donde un aumento en el tiempo de permanencia de las partículas en el *jet* de plasma mediante la disminución de la presión del gas portador, permitió la reducción en la rugosidad del recubrimiento. La misma influencia del tiempo de permanencia de las partículas en una zona de alta energía fue resaltada por López y colaboradores (López et al., 2013), quienes mediante el aumento en el flujo de oxígeno en la aspersión por combustión de recubrimientos AT-43 lograron disminuir la rugosidad de los recubrimientos, debido a que esta acción aumentó la longitud de la zona caliente de la pluma.

5.3.2.2. Espesor de los recubrimientos

Los resultados de la medición del espesor se resumen en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Espesor de los recubrimientos

Aspersión	1:2,5 – 110 mm	1:2,5 – 140 mm	1:1,7 – 110 mm	1:1,7 – 140 mm
Espesor promedio [μm]	130.7011	163.6401	124.2284	164.3893
D. Est [μm]	18.22	12.65	18.72	16.35

La evaluación de la sección transversal reveló que la distancia de aplicación incide en el espesor de los recubrimientos, siendo mayores los espesores de los recubrimientos depositados a una distancia de 140 mm respecto a los depositados a una distancia de 110 mm manteniendo fija la relación de combustión como se visualiza en la Figura 5.20. La incidencia de la distancia de aspersión sobre el espesor de los recubrimientos AT-13 no es usualmente reportada. Otros trabajos, como el realizado por Aruna y colaboradores en aspersión de recubrimientos de TiO_2 por APS (Aruna et al., 2012), sostienen que el parámetro que mayor efecto tiene sobre el espesor de los recubrimientos es la tasa de alimentación de polvos durante el proceso de aspersión; sin embargo, un efecto similar al encontrado en este trabajo fue reportado en la proyección por combustión de recubrimientos de biovidrios elaborada por Correa y colaboradores (Correa et al., 2013), donde se registraron incrementos en los espesores de los recubrimientos de hasta 165 μm , con un aumento de 20 mm en la distancia de aspersión.

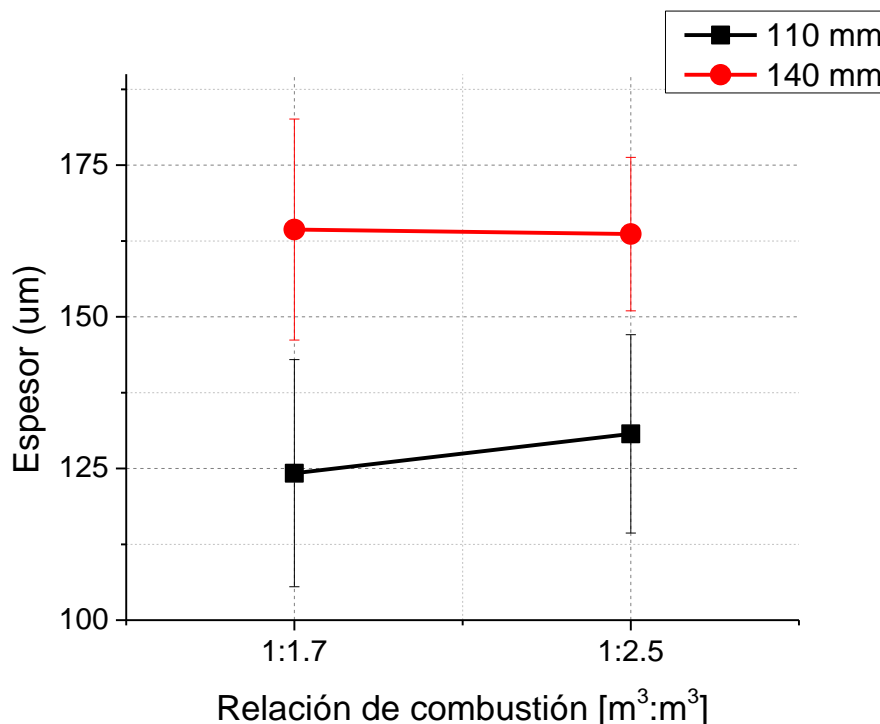


Figura 5.20. Efecto de los parámetros de aspersión sobre el espesor de los recubrimientos

El aumento en el espesor de los recubrimientos obtenidos en las aspersiones a una distancia mayor 140 mm se debió probablemente a que las partículas desaceleraron durante la distancia de vuelo

e impactaron el sustrato a una menor velocidad, ocasionando una formación de *splats* menos planos, lo cual disminuye la densidad del recubrimiento y aumenta su espesor. Esto es consistente con las mediciones de porosidad que se presentan en detalle más adelante en la sección 5.3.2.4. La Figura 5.21 presenta las micrografías de la sección transversal de los recubrimientos depositados con la relación de combustión 1:2.5, donde se pueden observar, en los sectores resaltados, *lamellas* que cumplen con la descripción de *splats* mencionada. Se observó que el recubrimiento depositado a una distancia de 140 mm (Figura 5.21b) exhibió una mayor cantidad de estas *lamellas*.

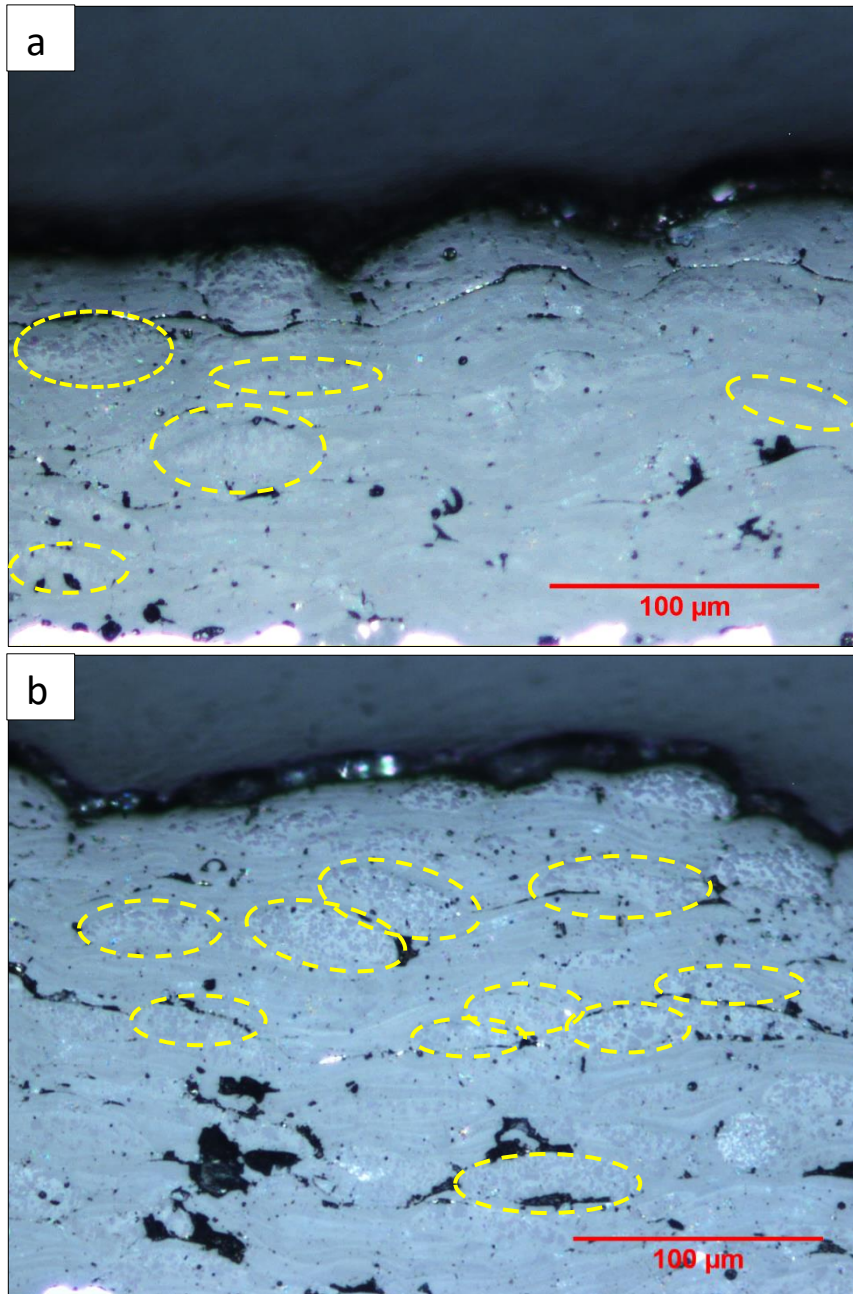


Figura 5.21. Micrografía de la sección transversal de recubrimientos depositados con una relación de combustión 1:2.5, a) aspersión a 110 mm de distancia, b) aspersión a 140 mm de distancia

Se resalta además que un cambio en el nivel de la relación de combustión manteniendo fija la distancia de aspersión, no afectó significativamente el espesor de los recubrimientos, mostrando que la distancia de aspersión es el principal factor que afecta esta característica.

5.3.2.3. Análisis de difracción de rayos-X de la Top Coat

La Figura 5.22 presenta los patrones de difracción de los recubrimientos depositados. Cada gráfica está compuesta por la superposición de los patrones de difracción correspondientes a las tres réplicas obtenidas para cada condición de aspersión, con el fin de mostrar al lector la reproducibilidad de las aspersiones efectuadas en este trabajo. Las Figura 5.22 a y b revelaron la formación de γ - Al_2O_3 de sistema cristalino cúbico para las condiciones de aspersión correspondiente a una relación de combustión 1:2.5 a 110 y 140 mm de distancia de aplicación. Los dióxidos de titanio y los titanatos de aluminio identificados en el difractograma efectuado en los polvos Metco 6221 no se apreciaron en estos recubrimientos, compuestos en su totalidad por las fases α y γ alúmina.

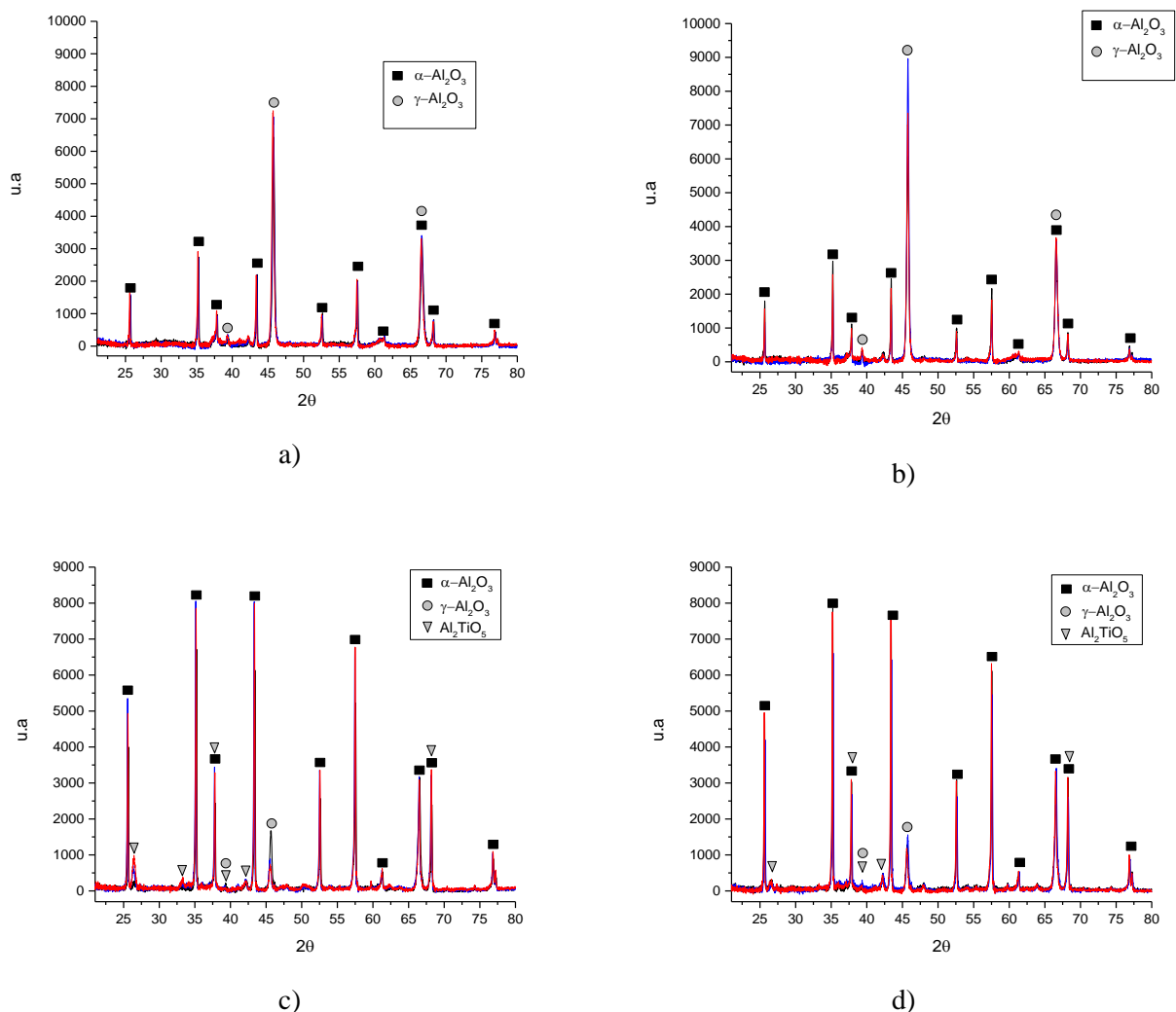


Figura 5.22. Difractogramas de rayos X de los recubrimientos depositados: a) relación 1:2,5 a 110 mm de distancia, b) relación 1:2,5 a 140 mm de distancia, c) relación 1:1,7 a 110 mm de distancia, d) relación 1:1,7 a 140 mm de distancia.

Por su parte, los difractogramas presentados en las Figura 5.22 c y d corresponden a las aspersiones realizadas con una relación de combustión 1:1.7. Se identificó la presencia de titanatos de aluminio y las fases α -Al₂O₃ y γ -Al₂O₃. Los difractogramas no revelaron la presencia de dióxidos de titanio en los recubrimientos. Al igual que las aspersiones realizadas con la relación de combustión 1:2.5, la variación en la distancia no tuvo un efecto apreciable en la composición de fases de los recubrimientos depositados con la relación de combustión 1:1.7, cuyos cambios más significativos respecto a las fases encontradas en los polvos Metco 6221, fue la formación de la fase γ -Al₂O₃ y la ausencia de dióxidos de titanio (TiO₂).

La Tabla 5.4 resume los porcentajes de fases de los recubrimientos obtenidos mediante el refinamiento Rietveld llevado a cabo y su respectivo error ponderado:

Tabla 5.4. Porcentaje de fases de los recubrimientos

Condición de aspersión	α -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃	TiO ₂ -rutilo	Al ₂ TiO ₅	error
1:2.5 110 mm	26.2%	73.8%	0%	0%	6.18%
1:2.5 140 mm	23%	77%	0%	0%	7.19%
1:1.7 110 mm	64.8%	22.2%	0%	13.%	6.51%
1:1.7 140 mm	64.7%	26.3%	0%	9.1%	6.97%

A diferencia de lo reportado por Vargas y colaboradores (F. Vargas et al., 2010), fue posible obtener recubrimientos constituidos solo por γ -Al₂O₃ y α -Al₂O₃, con la relación de combustión 1:2.5, indicando que los niveles de temperatura alcanzados por las partículas fueron suficientes para generar una descomposición de los titanatos de aluminio. Dicho nivel energético probablemente no fue alcanzado en el trabajo realizado por Habib y otros (Habib et al., 2006), quienes incluso identificaron la presencia de dióxidos de titanio TiO₂ en los recubrimientos de AT-13 elaborados mediante aspersión por combustión.

Los gráficos de efectos presentados en la Figura 5.23 indicaron que la distancia de aplicación no tiene un efecto significativo en la formación de las fases del recubrimiento; se puede apreciar que el mayor efecto de este parámetro en la formación de fases se registró en la disminución del 3.9% de los titanatos de aluminio Al₂TiO₅ con el aumento de la distancia manteniendo fija la relación de combustión 1:1.7.

La ausencia de TiO₂ en los recubrimientos se debió probablemente a que éste se solubilizó en la formación de la fase γ -Al₂O₃ como fue reportado por Vargas y colaboradores (F. Vargas et al., 2010), aunque otros autores como Jia y colaboradores (Jia et al., 2015) han reportado la transformación de la fase rutilo-TiO₂ en anatasa, durante la aspersión de recubrimientos de AT-13. Éste último escenario, sin embargo, no se identificó en este trabajo

La formación de la fase γ -Al₂O₃ ocurre a partir de la fase α -Al₂O₃ durante las altas tasas de enfriamiento de 10⁶ a 10⁸ K/seg que se dan durante el proceso de aspersión. El gráfico de efectos de la Figura 5.23b indica que un aumento en la distancia manteniendo fija la relación de combustión incrementó ligeramente la formación de la fase γ -Al₂O₃; adicionalmente el gráfico mostró el alto impacto de la relación de combustión en la formación de esta fase, obteniendo para la relación 1:2.5 porcentajes de 73.8% y 77% para las distancias de aspersión de 110 mm y 140 mm respectivamente. El incremento en la formación de la fase γ -Al₂O₃ en la relación de combustión 1:2.5 con respecto a la relación 1:1.7, se debió a que las partículas tuvieron un mayor

tiempo de permanencia en una zona de la llama de alta entalpía, gracias a la acción diluyente del oxígeno excedente de la reacción combustión que permitió un aumento en la longitud de dicha zona a lo largo de la llama, comparada con la relación de combustión 1:1.7.

La disminución en los porcentajes de titanatos de aluminio en los recubrimientos con respecto a los polvos Metco 6221, se debe a que esta fase no es estable en un rango de temperaturas que va desde los 800°C hasta los 1200°C donde ocurre una reacción eutéctide y se descompone en α - Al_2O_3 y rutilo TiO_2 (Papitha et al, 2014). Esta última fase, como se mencionó antes, se solubiliza en la fase γ - Al_2O_3 .

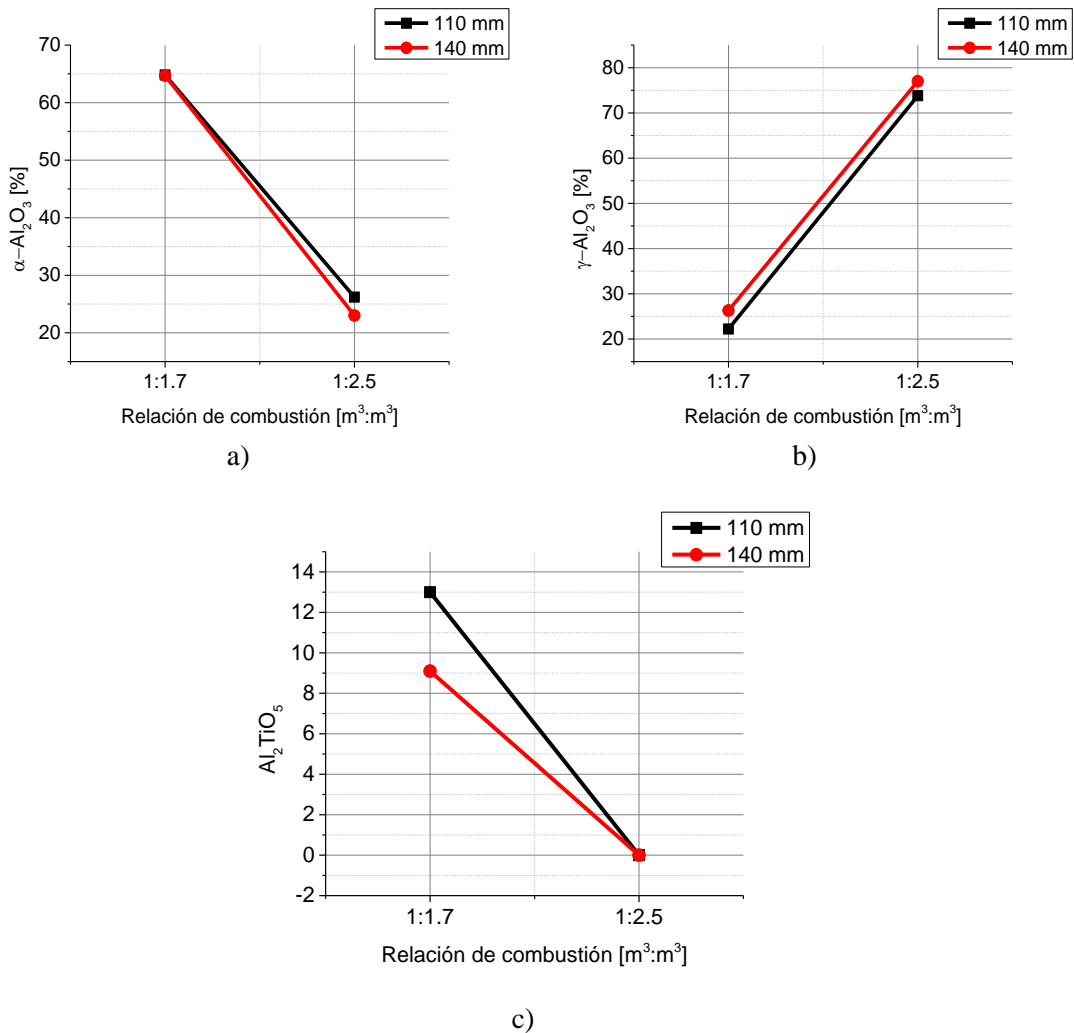


Figura 5.23. Efectos de los parámetros de aspersión sobre la formación de fases de los recubrimientos, a) γ - Al_2O_3 formación de α - Al_2O_3 , b) formación de γ - Al_2O_3 , c) formación de Al_2TiO_5 .

5.3.2.4. Medición de la porosidad

La Tabla 5.5 resume los resultados de las mediciones de porosidad efectuadas con base en el estándar ASTM E 2109-01.

Tabla 5.5. Resultados de medición de porosidad en la sección transversal mediante tratamiento digital de imágenes.

RESUMEN				
	1:2.5 - 110	1:2.5 - 140	1:1.7 - 110	1:1.7 - 140
POROSIDAD PROMEDIO	5.082714	5.631567	14.81445	24.5065
D. ESTANDAR	1.413193	1.477893	3.162854	3.664281
MÍNIMO MEDIDO	2.635	3.131	9.503	17.791
MÁXIMO MEDIDO	6.936	8.653	18.711	31.03
95%CI¹	0.549093	0.551792	1.480244	1.714916
%RA²	10.80314	9.798201	9.991894	6.997802

1...INTERVALO DE CONFIANZA DEL 95% 2...PORCENTAJE DE PRECISIÓN RELATIVA

La Figura 5.24 muestra el gráfico de efectos de los parámetros de aspersión sobre la porosidad de los recubrimientos. Se observó que los recubrimientos manufacturados con una relación de combustión de 1:2.5 fueron más densos que aquellos fabricados con una relación de combustión de 1:1.7. Este resultado es consecuente con los obtenidos en las mediciones de rugosidad de la superficie de los recubrimientos, y con los resultados de difracción de rayos X, los cuales sugerían una menor fusión de las partículas durante el proceso de aspersión con una relación de combustión 1:1.7. Adicionalmente se observó que la porosidad de los recubrimientos tiene una menor variación cuando se modifica la distancia de aspersión manteniendo fija una relación de combustión 1:2.5

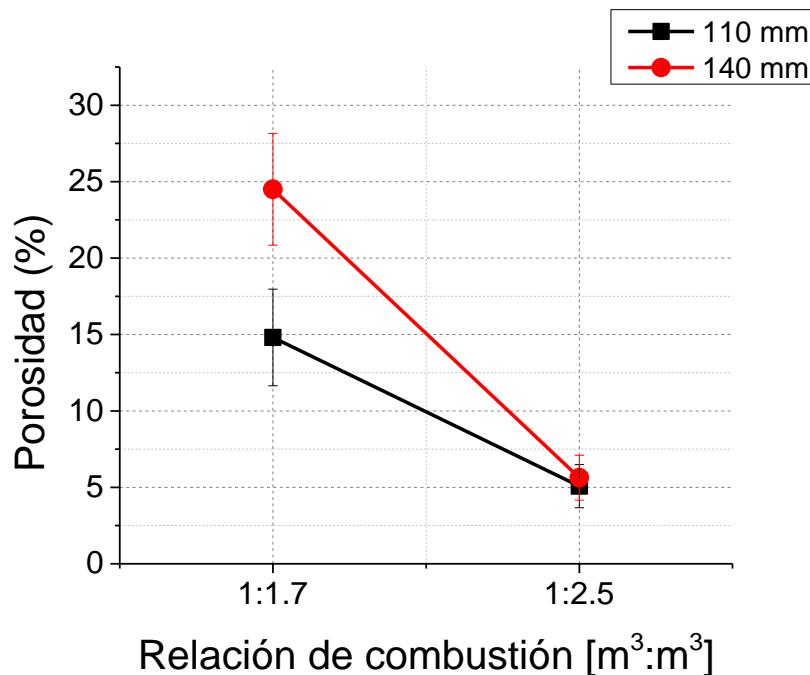


Figura 5.24. Efecto de los parámetros de aspersión sobre la porosidad

Las Figura 5.25, Figura 5.26, Figura 5.27 y Figura 5.28 muestran el aspecto de la microestructura de la sección transversal y la imagen binaria correspondiente mediante la cual se realiza la identificación de poros en el recubrimiento; se observó una adecuada identificación de poros mediante el tratamiento digital de imágenes efectuado en este trabajo. Con el fin de describir la morfología de los poros, algunos poros globulares son resaltados mediante una circunferencia de color rojo, los poros alargados intralamelares son resaltados con circunferencias de color azul, y los poros alargados interlamelares son resaltados con la circunferencia de color verde

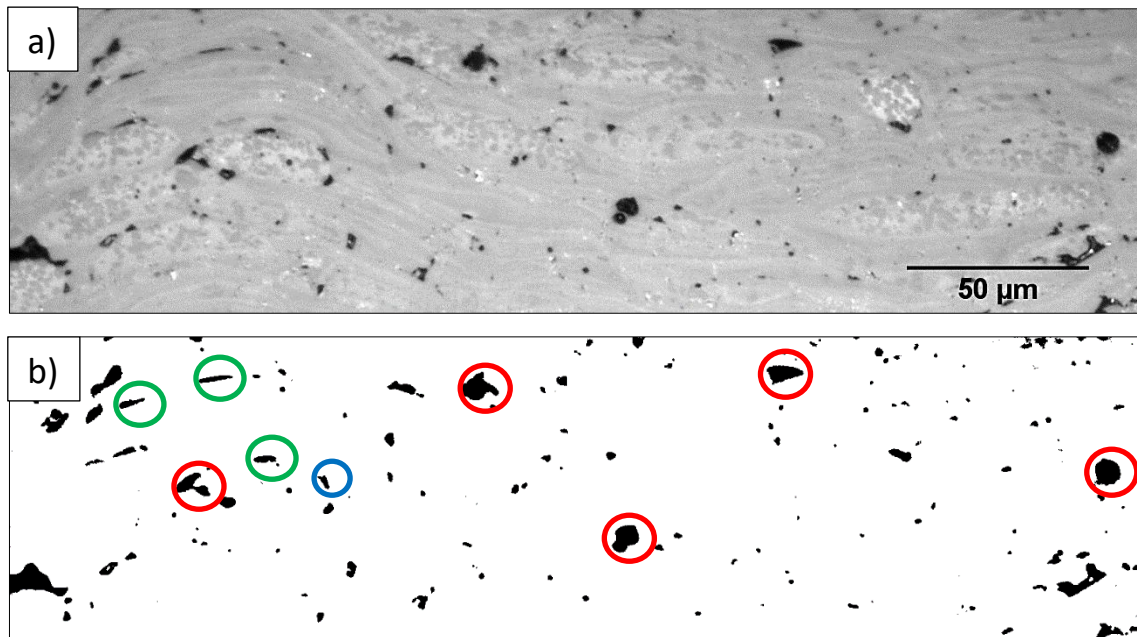


Figura 5.25. Porosidad sección transversal de recubrimientos depositados con relación de combustión 1:2,5 a 110 mm de distancia, a) micrografía en escala de grises, b) imagen binarizada.

La Figura 5.25 presenta la sección transversal del recubrimiento de AT-13 depositado con una relación de combustión 1:2.5 a una distancia de aspersión de 110 mm. Los poros globulares, algunos de ellos señalados en circunferencias de color rojo en la Figura 5.25b, son formados debido al no llenado de espacios alrededor de la *lamella*; también se dan por la presencia de partículas parcialmente fundidas depositadas en el recubrimiento. Los poros alargados interlamelares, se forman por la fragmentación de partículas que causa una baja mojabilidad y adhesión de las *lamellas*, algunos de estos poros son resaltados por las circunferencias verdes. Los poros alargados intralamelares nacen de la liberación de esfuerzos residuales que fueron generados durante el encogimiento debido a la solidificación de la *lamella*. En estos recubrimientos la presencia de poros intralamelares identificados con circunferencias de color azul en las figuras, es reducida. El aporte a la porosidad total de este recubrimiento reportada en la Tabla 5.5, por parte de poros alargados inter e intralamellas es tan sólo del 0.17%.

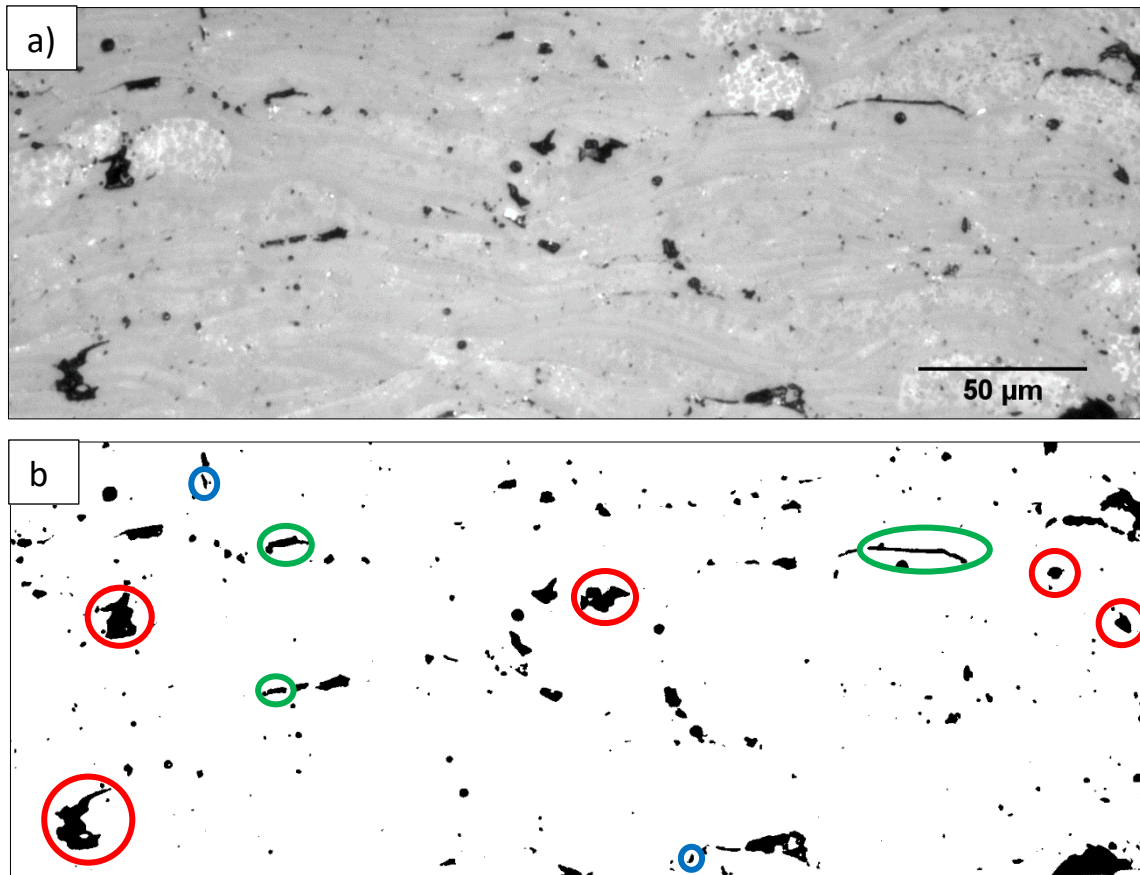


Figura 5.26 Porosidad sección transversal de recubrimientos depositados con relación de combustión 1:2,5 a 140 mm de distancia, a) micrografía en escala de grises, b) imagen binarizada.

Los recubrimientos depositados con una relación de combustión 1:2.5 a una distancia de aspersión de 140 mm (Figura 5.26) exhibieron un grado de porosidad similar al obtenido con la misma relación de combustión a 110 mm de distancia. Esto, al igual que los resultados obtenidos en DRX y en las mediciones de rugosidad en la superficie, sugieren que una variación en la distancia manteniendo fija la relación de combustión 1:2.5, no afectó de forma apreciable la morfología del recubrimiento. El aporte al de cambio de porosidad total de este recubrimiento por parte de poros alargados fue de tan sólo 0.082%.

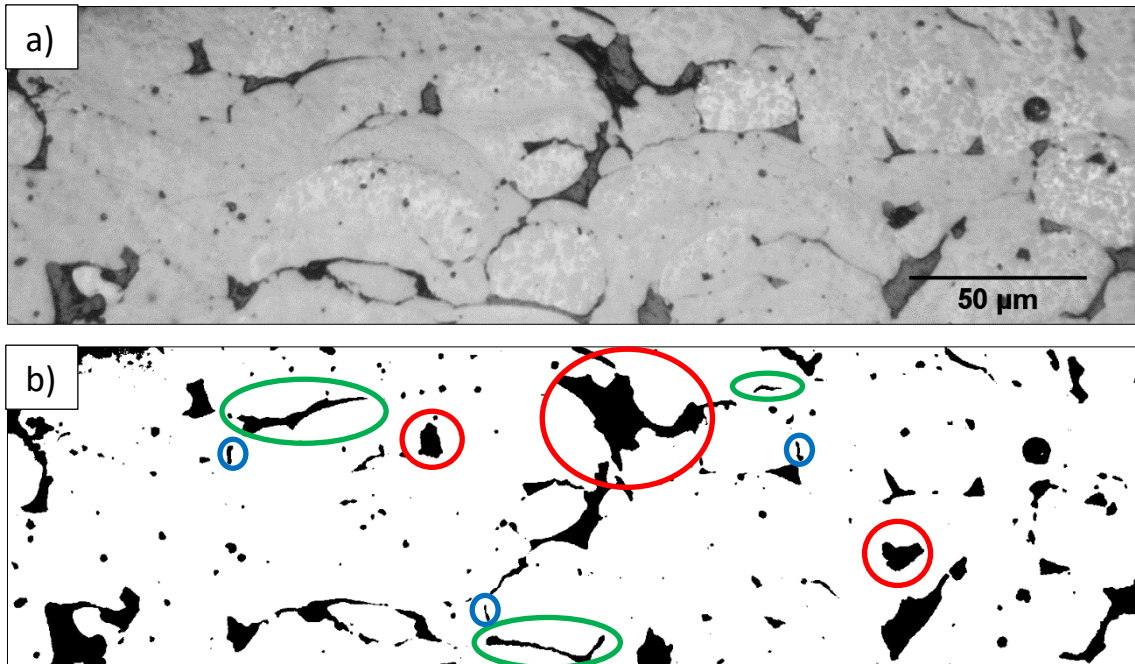


Figura 5.27 Porosidad sección transversal de recubrimientos depositados con relación de combustión 1:1.7 a 110 mm de distancia, a) micrografía en escala de grises, b) imagen binarizada.

La (Figura 5.27) corresponde a la sección transversal de los recubrimientos depositados con la relación de combustión 1:1.7 a 110 mm de distancia. Los recubrimientos depositados con estos parámetros de aspersión exhiben mayor cantidad de partículas semifundidas y sin fundir, lo cual ocasiona un incremento en el tamaño de poros globulares. El aporte a la porosidad total por parte de poros alargados es del 0.16%.

A diferencia de los recubrimientos depositados con una relación de combustión 1:2.5, la variación de la distancia de aspersión de 110 a 140 mm manteniendo fija la relación de combustión 1:1.7, produjo cambios más evidentes en la porosidad de los recubrimientos como puede observarse en la (Figura 5.28). Este efecto se debe al incremento del tamaño de poros globulares y a la interconexión de los mismos, producto de una mayor cantidad de partículas sin fundir. Se resalta además que la porosidad debida a poros alargados fue sólo del 0.09% del porcentaje total reportado en la Tabla 5.5, para la aspersión realizada con la relación de combustión 1:1.7 a 140 mm de distancia.

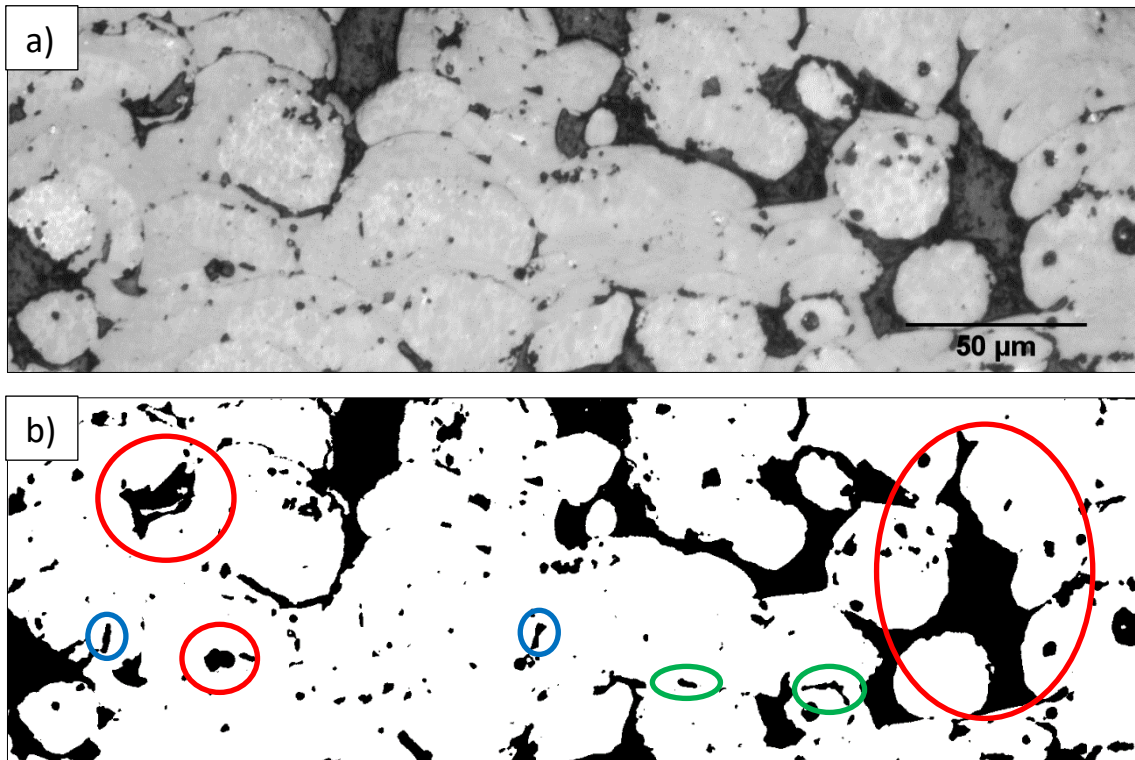


Figura 5.28 Porosidad sección transversal de recubrimientos depositados con relación de combustión 1:1.7 a 140 mm de distancia, a) micrografía en escala de grises, b) imagen binarizada.

Los porcentajes de porosidad obtenidos mediante la relación de combustión 1:2.5 se encuentran dentro del rango obtenido en el trabajo realizado por Palacio y colaboradores (Palacio et al., 2013), quienes manufacturaron recubrimientos de AT-13 a partir de polvos SG-106 con un tamaño de partícula entre 13 µm y 41.2 µm, y polvos SG-107 con un tamaño de partícula entre 6.3 µm y 22.1 µm, proyectados mediante APS. La porosidad registrada en los recubrimientos obtenidos con los polvos SG-106 fue de 10.6%, mientras que la porosidad obtenida en los recubrimientos proyectados a partir de los polvos SG-107 fue de 5.2%. El desempeño de los polvos Metco 6221 durante la aspersión realizada con la relación de combustión 1:2.5 fue satisfactorio, ya que a pesar de tener un tamaño de partícula mayor a los polvos SG (ver sección 5.2.2) y además de ser porosos, ofrece recubrimientos con densidades aproximadas a las obtenidas mediante APS con polvos de menor tamaño de partícula.

Por otro lado, en trabajos como el realizado por Habib y colaboradores (Habib et al., 2006), se llevó a cabo la aplicación de recubrimientos de AT-13 a partir de polvos Metaceram 28030 de Eutectic Castoline mediante aspersión térmica por combustión, obteniendo porosidades del orden del 43%, encontrándose muy por fuera del rango de porosidad habitualmente obtenido mediante esta técnica de proyección. Sin embargo, Lopez y otros (López et al., 2013) realizaron la proyección de recubrimientos AT-43 mediante la misma técnica, resaltando la obtención de porosidades del orden de 12% para una relación de combustión de 1:1.5, y del 8.5% para una relación de combustión 1:4.2.

Si se tiene en cuenta la Figura 1.4 de temperaturas de combustión oxi-acetilénica, se entiende que una vez se ha alcanzado la combustión completa donde se obtiene la máxima temperatura de la llama, se aprecia una tendencia a la disminución de la temperatura de la misma a medida que aumenta el flujo de oxígeno suministrado en el proceso, lo que también reduce la entalpía de la combustión. Sin embargo, este aumento de flujo de oxígeno en el proceso también diluye los

productos de la combustión, lo cual genera un cambio en el perfil de temperaturas de la llama. Estos factores producen que la energía disponible para fundir las partículas, a pesar de ser menor para las llamas oxidantes, se distribuya a lo largo de una mayor longitud, aumentando el tiempo de permanencia de las partículas en una zona de alta energía, permitiéndoles alcanzar mayores temperaturas y por tanto un mayor grado de ablandamiento. Lo anterior produce a su vez recubrimientos más densos, como lo demuestran los resultados de este trabajo.

5.3.2.5. Dureza de los recubrimientos

La Tabla 5.6 resume los resultados de dureza obtenidos junto con sus respectivas desviaciones estándar. La mayor dureza registrada en los recubrimientos fue la correspondiente a la aspersión a una distancia de 110 mm y una relación de combustión 1:2.5. La Tabla 5.6 resume los resultados de dureza obtenidos, junto con sus respectivas desviaciones estándar.

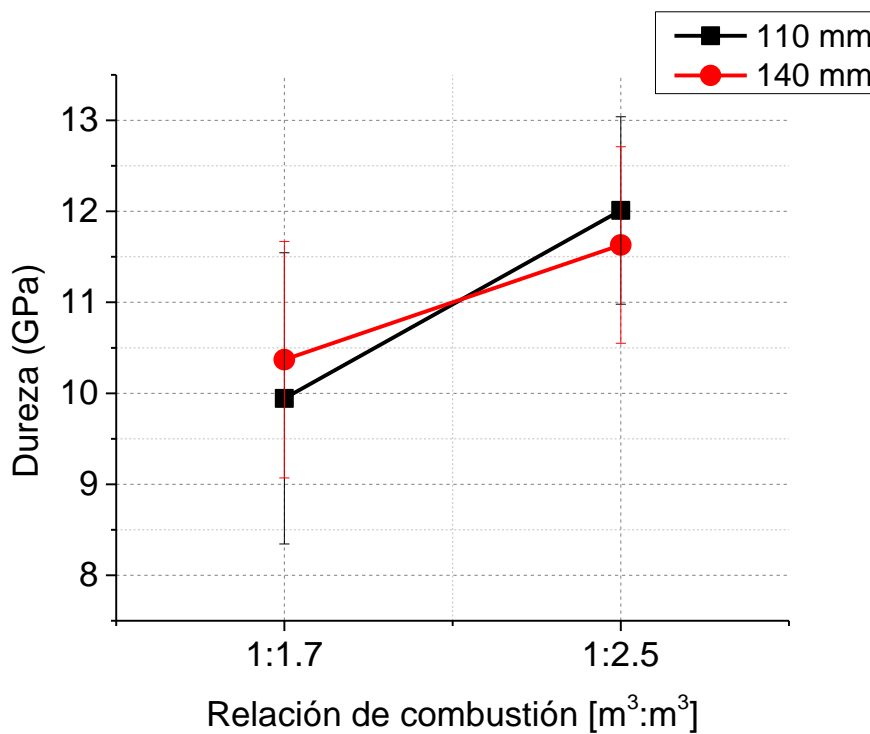


Figura 5.29. Gráfico de efectos sobre la dureza de los recubrimientos

Los recubrimientos fabricados con la relación de combustión 1:2.5 presentaron una mayor dureza que aquellos fabricados con una relación de combustión 1:1.7; esto se debe principalmente a que tenían una mayor formación de la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Además, para la relación de combustión 1:2.5, no se registró la presencia de la fase Al_2TiO_5 , responsable de la disminución en la dureza de estos recubrimientos según Saura y colaboradores (Saura et al., 2008). El ligero aumento en la dureza del recubrimiento obtenido con la relación de combustión 1:2.5 a una distancia de aspersión de 110 mm, con respecto al recubrimiento obtenido a una distancia de 140 mm con la misma relación de combustión, se debe a que el recubrimiento obtenido a una distancia de 110 mm mostró una menor porosidad (ver Tabla 5.5).

Respecto a la dureza de los recubrimientos fabricados con una relación 1:1.7, se observa una disminución de la misma en el recubrimiento fabricado a una distancia de 110 mm, esto se debe a que dicho recubrimiento posee un mayor porcentaje de la fase Al_2TiO_5 respecto a aquel

recubrimiento obtenido a una distancia de 140 mm (ver Figura 5.23). Dicho resultado sugiere que el porcentaje de fases obtenido en la fabricación de los recubrimientos tiene un mayor efecto en la dureza que la porosidad de los mismos.

Debe resaltarse que la elevada desviación estándar se debe a la misma anisotropía de los recubrimientos obtenidos, y a la distribución de poros de los recubrimientos, lo cual hace que las tendencias antes mencionadas con base en los valores medios de dureza obtenidos no sean determinantes.

Valores similares de dureza a los medidos en este trabajo han sido reportados en la literatura de recubrimientos AT-13. Diversos autores en (Habib et al., 2006; Saura et al., 2008) obtuvieron recubrimientos mediante aspersión por combustión, en los cuales se registraron durezas de los recubrimientos de 7.84 ± 1.4 GPa. Por otro lado en el trabajo realizado por Palacio y otros (Palacio et al., 2013) los autores registraron durezas de los recubrimientos AT-13 depositados mediante APS del orden de 12 ± 1.2 GPa. Cabe mencionar que en el último trabajo citado, los polvos tenían una distribución granulométrica (d_{10} - d_{90}) 6.3 - 22.1 μm , lo cual sugiere que un adecuado ajuste de los parámetros de aspersión permite obtener recubrimientos AT-13 de muy buena calidad a través de la aspersión térmica por combustión de los polvos Metco 6221.

Tabla 5.6. Resumen de durezas de los recubrimientos

Condición de aspersión	Dureza [Gpa]	Desviación est. [Gpa]
1:2.5 110 mm	12.01	1.03
1:2.5 140 mm	11.63	1.08
1:1.7 110 mm	9.94	1.6
1:1.7 140 mm	10.37	1.3

5. CONCLUSIONES

1. Se implementó un protocolo para depositar recubrimientos de AT-13 mediante aspersión térmica por combustión, con énfasis en el estudio del efecto de la relación de combustión y la distancia de aspersión sobre la microestructura, la rugosidad y la dureza de los recubrimientos
2. La rugosidad de la superficie permite inferir el grado de fusión de las partículas de forma comparativa entre recubrimientos depositados con diferentes condiciones de aspersión, haciendo de esta herramienta un criterio práctico para la selección de parámetros de proyección orientado al aumento o disminución de la porosidad de los recubrimientos.
3. La relación de combustión fue el parámetro que mayor impacto tuvo sobre la morfología y la formación de fases de los recubrimientos obtenidos.
4. La relación de combustión 1:2.5 permitió obtener una mayor fusión de las partículas durante la aspersión debido a la acción diluyente del oxígeno excedente, que aumenta la longitud de la zona de mayor entalpía de la llama. Esta relación permitió obtener recubrimientos con porosidades inferiores al 6% y porcentaje de la fase α - Al_2O_3 de hasta 77%.
5. A pesar de que la relación de combustión 1:1.7 permite obtener una mayor temperatura de llama, los recubrimientos obtenidos a partir de esta relación presentan un menor grado de fusión debido a que la zona de alta entalpía tiene una menor longitud, por lo cual las partículas tienen un menor tiempo de permanencia en ella.
6. Los polvos Metco 6221 permitieron obtener recubrimientos con densidades cercanas a recubrimientos proyectados por APS a partir de polvos con tamaño de partícula entre 5 y 30 μm , lo cual indica que con un adecuado ajuste de las relaciones de combustión y las distancias de aspersión en el proceso de proyección térmica por combustión es factible obtener recubrimientos de buena calidad a partir de materiales cerámicos con bajos puntos de fusión.
7. Debido a las menores energías alcanzadas en la aspersión térmica por combustión con respecto a procesos como el APS, es necesario definir los parámetros de aspersión teniendo en cuenta la morfología de las partículas, dado a que factores como el tamaño y la porosidad de las mismas influyen en la tasa de absorción de calor durante la proyección. Esto se evidenció al haber obtenido recubrimientos a partir de los polvos Metco 6221, con porosidades similares a las reportadas en la literatura a partir de partículas menos porosas y de menor tamaño como los polvos SG-107.

6. RECOMENDACIONES

1. En la aspersión térmica es vital tener un control sobre los parámetros de aspersión. Esto se ve reflejado en los automatismos y controles que poseen procesos como el APS y el HVOF. Se recomienda que los procesos de aspersión térmica por combustión posean dispositivos y actuadores que permitan ejercer un mayor control sobre factores como la tasa de alimentación de polvos, flujo de los gases de combustión y velocidades de desplazamiento de la antorcha. Esto permite obtener recubrimientos de mayor calidad mediante esta técnica, a pesar de poseer entalpías de proceso menores a 1400 Kj. El equipo ARESTE 1 utilizado para las aspersiones térmicas de este trabajo es un buen ejemplo de esto.
2. Es recomendable realizar aspersiones de la BC sobre aluminio solo con el fin de estudiar en anclaje de esta capa sobre dicho sustrato. esto se debe a que es recomendable no precalentar el aluminio para realizar la aspersión, debido a que se puede generar una capa de óxido que puede comprometer el anclaje, por lo cual se debe encontrar el set de parámetros de aspersión adecuados para ofrecer una mejor sujeción de la BC al aluminio.
3. Es probable que el aluminio utilizado como sustrato en este trabajo sufra cambios considerables en sus propiedades mecánicas después de la aspersión, por lo cual se recomienda realizar ensayos mecánicos como dureza y tracción para corroborar dichas modificaciones.

7. TRABAJOS FUTUROS

1. Implementar ensayos que permitan obtener el estado de esfuerzos residuales de los recubrimientos depositados, con el fin de relacionar estos con los parámetros de aspersión. Dichos esfuerzos juegan un papel protagónico en el desempeño y durabilidad de los recubrimientos.
2. Realizar pruebas de DSC a los recubrimientos con el fin de corroborar las transformaciones y desestabilizaciones de fase que tiene lugar en los mismos a diferentes temperaturas de ensayo. Junto a esto se puede proceder con la realización de patrones de difracción de rayos-X, con el fin de respaldar los resultados que se obtienen a partir del análisis DSC.
3. Realizar aspersiones de los polvos Metco 6221 mediante APS, con el fin de comparar las propiedades de los recubrimientos aplicados mediante esta técnica, con las propiedades de los recubrimientos obtenidos en este trabajo.
4. Realizar estudios especializados en la medición de características como la fuerza de anclaje en sustratos de aluminio, y esfuerzos residuales después de la aspersión también sobre el mismo sustrato.
5. Mediante cámaras como la DPV2000, realizar mediciones de velocidad y temperatura de las partículas en vuelo durante el proceso de aspersión, con el fin de corroborar algunos de los resultados obtenidos en XRD y porosidad, asociados al estado en que las partículas impactaron el sustrato.

ANEXO 1

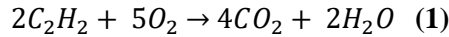
Materiales de bond coat de auto-anclaje

Materiales BC de auto-anclaje	Materiales de BC de auto-anclaje no fiable
Todos los aceros comunes	Aluminio y aleaciones de aluminio
Aceros inoxidables series 300 y 400	Molibdeno
Níquel y aleaciones base níquel	Tungsteno
Cobalto y aleaciones base cobalto	Vidrios
Aleaciones cromo-níquel	Cerámicos
Titanio y aleaciones de titanio	Polímeros
Fundiciones de hierro	Tantalio

ANEXO 2

Estequiometria de las reacciones de combustión.

La reacción de combustión completa del oxígeno y el acetileno viene dada por:



Se tuvo en cuenta que la reacción de combustión tiene lugar a temperatura ambiente, a una presión de 1 ATM, y se asumió también que las moléculas de acetileno no interactúan entre sí. Se hizo uso de la ecuación del gas ideal para calcular el número de moles de acetileno:

$$PV = \frac{m}{M}RT \quad (2)$$

Siendo:

$$P: \text{Presión, } 1 \text{ ATM} = 101325 \text{ Pa} = 101325 \frac{\text{Kg}}{\text{s}^2 \cdot \text{m}}$$

$$V: \text{Volumen, } 24 \text{ L} = 0,024 \text{ m}^3$$

m : Masa del acetileno

$$R: \text{Constante universal de los gases ideales, } 8,314472 \frac{\text{Kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2 \cdot \text{k} \cdot \text{mol}}$$

$$T: \text{Temperatura ambiente, } 25^\circ\text{C, } 298,15 \text{ K}$$

$$M: \text{masa molecular de acetileno, } 26,04 \frac{\text{Kg}}{\text{Kmol}}$$

La masa de acetileno presente en los reactivos viene dada por la ecuación 3:

$$m = \frac{PV}{RT}M \quad (3)$$

$$m_{\text{acetileno}} = \frac{101325 \frac{\text{kg}}{\text{s}^2 \cdot \text{m}} \cdot 0,024 \text{m}^3}{8,314472 \frac{\text{Kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298,15 \text{ K}} \cdot 26,04 \frac{\text{Kg}}{\text{Kmol}}$$

$$m = 0.0255 \text{ Kg}$$

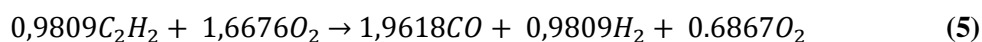
Finalmente con la ecuación 4 se obtienen las moles acetileno en los reactivos:

$$n_{\text{acetileno}} = \frac{m}{M} = \frac{0.0255 \text{ Kg}}{26.04 \text{ Kg/Kmol}} = 0.9809 \text{ mol} \quad (4)$$

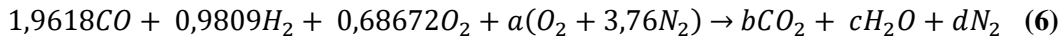
El cálculo del número de moles de oxígeno se realizó también mediante la ecuación 3, para un volumen de oxígeno de 40,8 litros y su correspondiente peso molecular de $32,00 \frac{\text{Kg}}{\text{Kmol}}$.

Usando el mismo proceso efectuado en el cálculo del número de moles de acetileno, se obtuvo 1,6676 moles de Oxígeno.

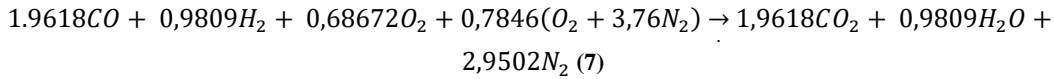
La reacción de combustión para la razón 1:1,7 es presentada en la ecuación 5. Se resalta que la combustión es incompleta, sin embargo es tan solo una etapa de la reacción completa presentada en la ecuación 1, ya que los productos de esta reaccionan con el aire de la atmosfera de aspersion.



La etapa donde los productos obtenidos en la ecuación 5 reaccionan con el aire de la atmósfera es presentada en la ecuación 6.



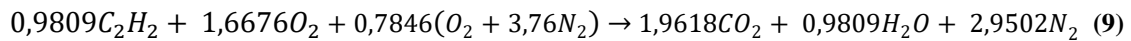
Realizando un balance de la ecuación 6 se obtiene el número de moles de aire (**a**) necesario para la combustión completa, y el número de moles de los productos en la reacción:



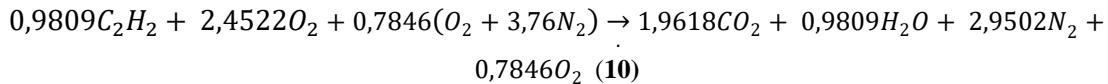
La reacción presentada en la ecuación 5 es conocida como reacción primaria (Fabio Vargas, 2010), la reacción secundaria es la presentada en la ecuación 7. Si a las moles de oxígeno en los reactivos de la ecuación 5, se suman las moles de oxígeno suministrado por el aire en la reacción secundaria, se obtienen 2,4522 moles de comburente. De esta manera se calculó la razón molar aire combustible como sigue:

$$\overline{AF} = \frac{2,4522}{0,9809} = 2,499 \quad (8)$$

El resultado obtenido en la ecuación 8 indica que por cada mol de acetileno son necesarias 2.5 moles de oxígeno para obtener una combustión completa, esto corresponde a la relación molar aire-combustible reportada en la literatura para una combustión completa. Las ecuaciones 5 y 7 pueden expresarse en una sola reacción como sigue:



Para la relación de combustión 1:2.5 (volumen de oxígeno de 60 litros), se asumió que las moles de oxígeno suministrado por el ambiente indicadas en la ecuación 9 no varían. El flujo de oxígeno suministrado por el proceso se calculó a partir de las ecuaciones 3 y 4. De este modo la estequiometría para la reacción con una relación acetileno/oxígeno 1:2.5 es:



En la ecuación 10 se aprecia el oxígeno excedente de la reacción en los productos, 0,7846 mol. Este oxígeno no reacciona y actúa como diluyente de los productos de la combustión, siendo uno de los factores causales de la reducción de la temperatura de la llama que además, puede modificar el perfil de temperatura de la llama.

Con el fin de conocer la energía disponible en la combustión, se calculó la entalpía de reacción de las reacciones 9 y 10 teniendo en cuenta las temperaturas reportadas en la Figura 1.4. Para esto se realizó el cálculo de la entalpía de combustión, definido como la diferencia entre la entalpía de los productos y la entalpía de los reactivos cuando se tiene una combustión completa a una temperatura y presión dadas (Moran & Shapiro, 2006):

$$\overline{h_{RP}} = \sum_p n_p (\overline{h_f^o} + \Delta \overline{h})_p + \sum_R n_r (\overline{h_f^o} + \Delta \overline{h})_r \quad (11)$$

Siendo:

n_p : número de moles del producto

$\overline{h_f^o}$: Entalpía de formación

n_r : número de moles del reactivo

$\Delta \overline{h}$: Delta de entalpía

El delta de entalpía de los reactivos es igual a cero, ya que se asume que estos ingresan a temperatura ambiente y presión atmosférica; sin embargo, el delta de entalpía de los productos se calcula asumiendo que estos abandonan el proceso a las temperaturas de la llama:

$$\Delta \overline{h_p} = h_{T \text{ salida}} - h_{T \text{ Ref}} \quad (12)$$

Siendo:

$h_{T \text{ salida}}$: Entalpía del producto a la temperatura de salida

$h_{T \text{ Ref}}$: Entalpía del producto a la temperatura de referencia 298 K

Se asumió que las temperaturas de salida serán las temperaturas alcanzadas por las relaciones de combustión evaluadas según la Figura 1.4, las cuales son 3423.150 y 3323.150 K para las relaciones 1:1,7 y 1:2,5 respectivamente.

Dado que las moléculas de oxígeno y acetileno presentes en los reactivos y los productos son elementos estables que se encuentran en su forma estándar, su entalpía de formación es cero (Moran & Shapiro, 2006). La siguiente tabla resume los datos de entalpías que fueron necesarios para llevar a cabo los cálculos de entalpía de combustión, las entalpías a 3423.150 y 3323.150 K fueron obtenidos del software Termograf.

Datos de entalpías necesarios para los cálculos de energía de la combustión				
Elemento	h_f^o (kJ/kmol)	$h_{3423.150 \text{ K}}$ (Kj/Kmol)	$h_{3323.150 \text{ K}}$ (Kj/Kmol)	h_{ref} (Kj/Kmol)
C_2H_2	226730	---	---	---
O_2	0	123600	119600	8682
CO_2	-393520	188000	182300	9364
H_2O	-241820	160300	154700	9904
N_2	0	117000	113300	8669

Al realizar los cálculos necesarios de la ecuación 11 y teniendo en cuenta la estequiometría de las reacciones 9 y 10, para las relaciones de combustión 1:1,7 y 1:2,5 respectivamente, se obtuvieron las entalpías de reacción:

$$\text{Relación 1: 1,7: } \overline{h_{RP}} = -414.060 \text{ Kj} \quad (13)$$

$$\text{Relación 1: 2,5: } \overline{h_{RP}} = -354,618 \text{ Kj} \quad (14)$$

ANEXO 3

Tabla resumen de parámetros de rugosidad medidos en la Top Coat

Aspersión	Ra ¹	Rt ²	Rpc ³	RSm ⁴
51-I	11.129	85.507	25.165	0.497
51-VIII	11.608	87.212	31.455	0.397
51-XII	10.277	81.635	27.373	0.457
PROMEDIO	11.00466667	84.78466667	27.99766667	0.450333333
D. EST	0.674154532	2.85780621	3.191188076	0.05033223
54-VI	11.158	96.66	21.97	0.569
54-VII	8.901	73.922	26.826	0.466
54-X	10.664	78.33	30.605	0.408
PROMEDIO	10.241	82.97066667	26.467	0.481
D. EST	1.186469131	12.05844108	4.328679591	0.081541401
71-III	16.648	130.764	31.473	0.397
71-V	19.4	133.78	38.409	0.325
71-XI	18.968	125.482	41.532	0.301
PROMEDIO	18.33866667	130.0086667	37.138	0.341
D. EST	1.480007207	4.200249675	5.148538725	0.049959984
74-II	16.731	115.757	34.708	0.36
74-IV	18.19	142.137	31.785	0.393
74-IX	17.489	134.178	35.426	0.353
PROMEDIO	17.47	130.6906667	33.973	0.368666667
D. EST	0.729685549	13.53134215	1.928571751	0.02136196
1...Altura media aritmetica [μm] 2...Máxima altura del perfil [μm] 3...Densidad de picos [1/cm] 4...Espaciamiento medio entre picos [μm]				
51= 1:2.5 - 110 mm; 54= 1:2.5 - 140 mm; 71=1:1.7 - 110mm; 74= 1:1.7 - 140 mm				

ANEXO 4

Tabla resumen de parámetros de rugosidad medidos en la Bond Coat

Rugosidad de la Bond Coat				
	Ra ¹	Rt ²	Rpc ³	Rsm ⁴
51-I	11.732	113.464	27.974	0.357
	9.932	81.457	30.38	0.329
	12.662	94.237	30.221	0.331
74-II	8.482	70.814	24.3	0.412
	8.593	71.128	32.554	0.307
	7.152	64.544	33.552	0.298
71-III	8.976	80.882	25.995	0.385
	9.747	77.986	26.182	0.382
	8.716	74.016	27.025	0.37
74-IV	11.147	85.242	24.942	0.401
	13.966	104.699	24.852	0.402
	12.927	96.933	28.03	0.357
71-V	11.604	94.634	23.818	0.42
	9.794	82.699	28.132	0.355
	11.143	104.188	26.396	0.379
54-VI	10.848	91.577	31.452	0.318
	10.481	84.802	30.438	0.329
	8.577	72.395	29.397	0.34
54-VII	8.346	60.691	27.521	0.363
	10.333	76.719	27.562	0.363
	9.697	77.65	23.318	0.429
51-VIII	8.799	81.514	32.083	0.312
	10.016	110.617	21.217	0.589
	9.489	64.891	35.464	0.282
74-IX	7.415	59.762	31.931	0.313
	7.665	61.087	29.86	0.335
	6.19	59.025	31.126	0.321
54-X	8.806	94.845	19.01	0.526
	9.908	80.328	23.192	0.431
	7.645	80.797	24.645	0.406
71-XI	8.589	69.699	30.556	0.327
	7.368	51.956	37.49	0.267
	8.128	68.039	24.398	0.41

51-XII	9.074	69.885	40.309	0.248
	6.785	71.059	26.745	0.374
	8.255	74	34.568	0.289
PROMEDIO	9.433	78.2	28.8815	0.356
D. EST	1.786	14.53	4.37783	0.062
1...Altura media aritmetica [μm] 2...Máxima altura del perfil [μm] 3...Densidad de picos [1/cm]				
4...Espaciamento medio entre picos [μm]				
51= 1:2.5 - 110 mm; 54= 1:2.5 - 140 mm; 71=1:1.7 - 110mm; 74= 1:1.7 - 140 mm				

ANEXO 5

Pasos del refinamiento Rietveld

A continuación se detallan los pasos seguidos en el software X'Pert HighScore Plus® para llevar a cabo el refinamiento Rietveld, una vez fueron identificadas las fases presentes:

1. Determinación del background:
 - Granularidad: 7
 - Factor de flexión: 1
 - Para las relaciones 1:2.5 fue necesario definir el background manualmente
2. Refinamiento del factor de escala.
3. Refinamiento *flat background*.
4. Refinamiento *flat background* + coeficiente 1
5. Refinamiento *flat background* + coeficiente 1 + coeficiente 2
6. Refinamiento *flat background* + coeficiente 1 + coeficiente 2 + coeficiente 3
7. Refinamiento *flat background* + coeficiente 1 + coeficiente 2 + coeficiente 3 + coeficiente 4
8. Refinamiento *flat background* + coeficiente 1 + coeficiente 2 + coeficiente 3 + coeficiente 4 + *1/x background*
9. Refinamiento de todos los anteriores + *speciment displacement*
10. Refinamiento de todos los anteriores parámetros – *Speciment displacement* + *Zero Shift* [$^{\circ}2\theta$]

Una vez se han refinado los anteriores parámetros, se procede a refinar los parámetros de perfil mantenido los anteriores parámetros seleccionados hasta el momento.

11. Refinar solo W
12. Refinar solo V
13. Refinar solo U
14. Refinar solo Peak Shape 1 Left
15. Refinar *Asymmetry (Rietveld)*
16. Repetir los pasos 11 a 14 mínimo 3 veces.
17. Refinar parámetros de celda unitaria en *Unit Cell*.
18. Refinar W
19. Refinar W + V
20. Refinar W + V + U
21. Refinar W + V + U + *Peak Shape 1 Left*
22. Repetir 18 a 21 mínimo 3 veces

8. BIBLIOGRAFÍA.

- Aruna, S. T., Balaji, N., Shedthi, J., & Grips, V. K. W. (2012). Effect of critical plasma spray parameters on the microstructure, microhardness and wear and corrosion resistance of plasma sprayed alumina coatings. *Surface and Coatings Technology*, 208, 92–100. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.08.016>
- Balić, E. E., Hadad, M., Bandyopadhyay, P. P., & Michler, J. (2009). Fundamentals of adhesion of thermal spray coatings: Adhesion of single splats. *Acta Materialia*, 57, 5921–5926. <http://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.08.042>
- Byun, C., Jang, J., Kim, I., Hong, K., & Lee, B. (1997). Anatase-to-rutile transition of titania thin films prepared by MOCVD. *Materials Research Bulletin*, 32(4), 431–440. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540896002036>
- Chandra, S., Dhiman, R., & McDonald, A. G. (2007). Predicting splat morphology in a thermal spray process. *Surface and Coatings Technology*, 201, 7789–7801. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.03.010>
- Chen, W. R., Wu, X., Marple, B. R., Nagy, D. R., & Patnaik, P. C. (2008). TGO growth behaviour in TBCs with APS and HVOF bond coats. *Surface and Coatings Technology*, 202(12), 2677–2683. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.09.042>
- Coddet, C., Li, J. F., Liao, H. L., & Ding, C. X. (2005). Optimizing the plasma spray process parameters of yttria stabilized zirconia coatings using a uniform design of experiments. *Journal of Materials Processing Technology*, 160(1), 34–42. <http://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2004.02.039>
- Correa, R., Monsalve, M., López, E., Bolívar, F., Vargas, F., & Ríos, T. (2013). Influencia de los parámetros de deposición en la porosidad y adherencia de recubrimientos de biovidrios del sistema 31SiO₂-11P₂O₅-51CaO-7MgO elaborados mediante proyección térmica por combustión oxiacetilénica. *Revista Latinoamericana de Metalurgia Y Materiales*, 33(1), 92–99.
- Daroonparvar, M., Azizi, M., Yajid, M., Yusof, N. M., & Bakhsheshi-rad, H. R. (2015). Fabrication and properties of triplex NiCrAlY / nano Al₂O₃ / 13 % TiO₂ / nano TiO₂ coatings on a magnesium alloy by atmospheric plasma spraying method. *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS*, 645, 450–466. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.106>
- Davis, J. R. (2004). *Handbook of Thermal Spray Technology*. (J. R. Davis, Ed.). United States of America: ASM International.
- Forghani, S. M., Ghazali, M. J., Muchtar, a., Daud, a. R., Yusoff, N. H. N., & Azhari, C. H. (2013). Effects of plasma spray parameters on TiO₂-coated mild steel using design of experiment (DoE) approach. *Ceramics International*, 39(3), 3121–3127. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.092>
- González, A., Henao, J., Díaz, A., López, E., & Vargas, F. (2013). INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE PROYECCIÓN TÉRMICA EN LA MICROESTRUCTURA DE LOS RECUBRIMIENTOS DE CIRCONA-ALÚMINA Y CIRCONA-CERIA USADOS COMO BARRERAS TÉRMICAS. *Revista Latinoamericana de Metalurgia Y Materiales*, 33(2), 272–281.
- Góral, a., Żórawski, W., & Lityńska-Dobrzyńska, L. (2014). Study of the microstructure of plasma sprayed coatings obtained from Al₂O₃-13TiO₂ nanostructured and conventional powders. *Materials Characterization*, 96, 234–240. <http://doi.org/10.1016/j.matchar.2014.08.016>
- Guessasma, S., Montavon, G., & Coddet, C. (2005). Velocity and temperature distributions of

- alumina–titania in-flight particles in the atmospheric plasma spray process. *Surface and Coatings Technology*, 192(1), 70–76. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.03.020>
- Gutierrez, H., & Salazar, R. (2012). *Análisis y Diseño de Experimentos* (3 ed.). México: McGraw-Hill/Interamericana Editores S.A. de C.V.
- Habib, K. a., Saura, J. J., Ferrer, C., Damra, M. S., Giménez, E., & Cabedo, L. (2006). Comparison of flame sprayed Al₂O₃/TiO₂ coatings: Their microstructure, mechanical properties and tribology behavior. *Surface and Coatings Technology*, 201(3-4), 1436–1443. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.02.011>
- Jia, S., Zou, Y., Xu, J., Wang, J., & Yu, L. (2015). Effect of TiO₂ content on properties of Al₂O₃ thermal barrier coatings by plasma spraying. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25(1), 175–183. [http://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63593-2](http://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63593-2)
- Kukuh, W. W., Putrawan, M. a., Alvian, T. W., & Ridwan, S. (2013). The effect of Al₂O₃-SiO₂ mixing ratio as steel coating S45C to the thermal and adhesiveness characteristic with flame spray method for rocket nozzle application, 79(ICTAP 2012), 75–79. <http://doi.org/10.1063/1.4820997>
- Kusoglu, I. M., Celik, E., Cetinel, H., Ozdemir, I., Demirkurt, O., & Onel, K. (2005). Wear behavior of flame-sprayed Al₂O₃-TiO₂ coatings on plain carbon steel substrates. *Surface and Coatings Technology*, 200, 1173–1177. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.02.219>
- Li, N., Li, G., Wang, H., Kang, J., Dong, T., & Wang, H. (2015). Influence of TiO₂ content on the mechanical and tribological properties of Cr₂O₃-based coating. *Materials & Design*, 88, 906–914. <http://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.09.085>
- Liscano, S., & Gil, L. (2013). Performance of air plasma spraying parameters in the fabrication of ZrO₂–10% Y₂O₃–18% TiO₂ thermal barrier coatings. *Journal of Physics: Conference Series*, 466, 012008. <http://doi.org/10.1088/1742-6596/466/1/012008>
- López, J. fernando, Rodríguez, E., Vargas, F., López, E., & Restrepo, E. (2013). Mejoramiento de las estructura de los recubrimientos de Al₂O₃ + 43%TiO₂ elaborados mediante la técnica de aspersión por llama oxiacetilénica a partir de los parátros de proyeccion. *Revista Colombiana de Materiales*, 5, 120–126.
- Mishra, N. K., Mishra, S. B., & Kumar, R. (2014). Oxidation resistance of low-velocity oxy fuel-sprayed Al₂O₃-13TiO₂ coating on nickel-based superalloys at 800°C. *Surface and Coatings Technology*, 260, 23–27. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.07.089>
- Miszczak, S., & Pietrzyk, B. (2015). Anatase–rutile transformation of TiO₂ sol–gel coatings deposited on different substrates. *Ceramics International*, 41(6), 7461–7465. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.066>
- Moran, M. J., & Shapiro, H. N. (2006). *Fundamentals of Engineering Thermodynamics*. Nature (5 th, Vol. 181). John Wiley & Sons, Ltd. <http://doi.org/10.1038/1811028b0>
- Palacio, C. C., Ageorges, H., Vargas, F., & Díaz, a. F. (2013). Effect of the mechanical properties on drilling resistance of Al₂O₃-TiO₂ coatings manufactured by atmospheric plasma spraying. *Surface and Coatings Technology*, 220, 144–148. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.10.075>
- Papitha, R., Suresh, M. B., Chakravarty, D., Swarnakar, A., Das, D., & Johnson, R. (2014). Eutectoid decomposition of aluminum titanate (Al₂TiO₅) ceramics under Spark Plasma (SPS) and Conventional (CRH) thermal treatments. *Ceramics International*, 40(1), 659–666. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.052>
- Pawlowski, L. (2008). *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings* (2 ed). West Sussex, Inglaterra: John Wiley & Sons, Ltd.
- Poza, P., Gómez-García, J., & Múñez, C. J. (2012). TEM analysis of the microstructure of

- thermal barrier coatings after isothermal oxidation. *Acta Materialia*, 60(20), 7197–7206. <http://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.09.028>
- Rana, N., Mahapatra, M. M., Jayaganthan, R., & Prakash, S. (2015). High-Temperature Oxidation and Hot Corrosion Studies on NiCrAlY Coatings Deposited by Flame-Spray Technique. *Journal of Thermal Spray Technology*, 24(June), 769–777. <http://doi.org/10.1007/s11666-015-0237-z>
- Rico, A., Poza, P., & Rodríguez, J. (2013). High temperature tribological behavior of nanostructured and conventional plasma sprayed alumina-titania coatings. *Vacuum*, 88, 149–154. <http://doi.org/10.1016/j.vacuum.2012.01.008>
- Sampath, S., Han, S. J., & Chen, Y. (2014). Role of process conditions on the microstructure, stoichiometry and functional performance of atmospheric plasma sprayed La(Sr)MnO₃ coatings. *Journal of Power Sources*, 259, 245–254. <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.02.073>
- Sarkar, N., Lee, K. S., Park, J. G., Mazumder, S., Aneziris, C. G., & Kim, I. J. (2015). Mechanical and thermal properties of highly porous Al₂TiO₅–Mullite ceramics. *Ceramics International*, 1–8. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.002>
- Saura, J. J., Habib, K. A., Ferrer, C., Damra, M. S., Cervera, I., Giménez, E., & Cabedo, L. (2008). Propiedades mecánicas y tribológicas de recubrimientos alumina / titania proyectados por oxifuel (spray llama). *Sociedad Española de Cerámica Y Vidrios*, 47(c).
- Schneider, K. E., Belashchenko, V., Dratwinski, M., Siegmann, S., & Zagorski, A. (2006). *Thermal Spray for Power Generation components* (1 ed). Mörlenbach: WILEY-VCH.
- Shinoda, K., Liang, S., Sampath, S., & Gambino, R. J. (2011). Processing effects on in-flight particle state and functional coating properties of plasma-sprayed manganese zinc ferrite. *Materials Science and Engineering: B*, 176(1), 22–31. <http://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.08.007>
- Silva, F. S. (2006). Fatigue on engine pistons – A compendium of case studies. *Engineering Failure Analysis*, 13(3), 480–492. <http://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2004.12.023>
- Soliman, H. H., Gadelmawla, E. S., Koura, M. M., Maksoud, T. M. a, & Elewa, I. M. (2002). Roughness parameters. *Journal of Materials Processing Technology*, 123, 133–145. [http://doi.org/10.1016/S0924-0136\(02\)00060-2](http://doi.org/10.1016/S0924-0136(02)00060-2)
- Vargas, F. (2010). *Élaboration de couches céramiques épaisses à structures micrométriques et nanométriques par projections thermiques pour des applications tribologiques*. Universidad de Limoges.
- Vargas, F., Ageorges, H., Fournier, P., Fauchais, P., & López, M. E. (2010). Mechanical and tribological performance of Al₂O₃-TiO₂ coatings elaborated by flame and plasma spraying. *Surface and Coatings Technology*, 205(4), 1132–1136. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.07.061>
- Verbeek, A. T. . (1992). *Production , Characterization and Testing Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings :*
- Wang, Y., Tian, W., & Yang, Y. (2007). Thermal shock behavior of nanostructured and conventional Al₂O₃/13 wt% TiO₂ coatings fabricated by plasma spraying. *Surface and Coatings Technology*, 201(18), 7746–7754. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.03.015>
- Wang, Y., Tian, W., Yang, Y., Li, C. G., & Wang, L. (2009). Investigation of stress field and failure mode of plasma sprayed Al₂O₃-13% TiO₂ coatings under thermal shock. *Materials Science and Engineering A*, 516, 103–110. <http://doi.org/10.1016/j.msea.2009.03.041>
- Xu, G., Ma, Y., Ruan, G., Cui, H., Zhang, Z., & Bai, B. (2013). Preparation of porous Al₂TiO₅ ceramics reinforced by in situ formation of mullite whiskers. *Materials & Design*, 47, 57–

60. <http://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.12.028>

- Yang, K., Rong, J., Liu, C., Zhao, H., & Tao, S. (2016). Tribology International Study on erosion – wear behavior and mechanism of plasma-sprayed alumina-based coatings by a novel slurry injection method. *Tribology International*, 93, 29–35. <http://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.09.007>
- Yilmaz, R., Kurt, a. O., Demir, a., & Tatli, Z. (2007). Effects of TiO₂ on the mechanical properties of the Al₂O₃-TiO₂ plasma sprayed coating. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(2-3), 1319–1323. <http://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.099>
- Yusoff, N. H. N., Ghazali, M. J., Isa, M. C., Daud, a. R., Muchtar, a., & Forghani, S. M. (2012). Optimization of plasma spray parameters on the mechanical properties of agglomerated Al₂O₃–13% TiO₂ coated mild steel. *Materials & Design*, 39, 504–508. <http://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.03.019>
- Yusoff, N. H. N., Ghazali, M. J., Isa, M. C., Daud, A. R., & Muchtar, A. (2013). Effects of powder size and metallic bonding layer on corrosion behaviour of plasma-sprayed Al₂O₃-13% TiO₂ coated mild steel in fresh tropical seawater. *Materials & Design*, 39(3), 2527–2533. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.012>