



**UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA**

Desarrollo de recubrimientos nanoestructurados de Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ depositados mediante proyección térmica oxiacetilénica, como una posible alternativa para la sustitución del cromoduro

Francy Milena Hurtado Hurtado

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Materiales

Medellín, Colombia

2019



Desarrollo de recubrimientos nanoestructurados de Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ depositados mediante proyección térmica oxiacetilénica, como una posible alternativa para la sustitución del cromoduro

Francy Milena Hurtado Hurtado

Informe de investigación
como requisito para optar al título de:
Magíster en Ingeniería De Materiales

PhD. FABIO VARGAS GALVIS

Director

PhD. MARÍA ESPERANZA LÓPEZ

Codirectora

PhD. MAURICIO RINCÓN ORTIZ

Asesor

Universidad de Antioquia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Materiales
Medellín, Colombia
2019

NOTA DE ACEPTACIÓN

El desarrollo de la tesis cumple de forma satisfactoria con todos los objetivos propuestos con un buen rigor científico, haciendo un profundo análisis de los resultados obtenidos, una comparación juiciosa de éstos con los reportes ya existentes en la literatura y se trata de explicar de forma razonable los hallazgos.

Se destaca la novedad del trabajo en comparar el desempeño de recubrimientos de alúmina y alúmina-titania a partir de aglomerados comerciales contra nanopartículas que se aglomeraron por dos técnicas disponibles en el laboratorio, encontrando un mejor desempeño en las propiedades de uno de los recubrimientos obtenidos a partir de los aglomerados obtenidos en el laboratorio. Estos resultados ofrecen el soporte técnico y científico para la implementación de un proceso más económico y viable en el ámbito nacional.

La metodología desarrollada incluyó técnicas y procedimientos adecuados para el análisis de este tipo de recubrimientos y su desempeño, una propiedad importante que no se analizó en el estudio fue la adhesión de estos recubrimientos y del cromoduro, sin embargo, en los resultados reportados de las propiedades mecánicas y tribológicas se infiere que la adhesión fue buena.

En cuanto al respaldo teórico se considera que se utilizaron suficientes fuentes de información bibliográfica, de procedencia confiable y con buena disponibilidad para su consulta.

El documento está muy bien escrito, es fácil de leer y comprender, es ameno, desarrolla las ideas con un buen orden lógico y metodológico, hay una buena articulación entre las diferentes partes que lo conforman y muy buena conexión entre las ideas.

RESUMEN

La presente investigación tiene como propósito desarrollar mediante proyección térmica recubrimientos que por sus características técnicas puedan ser una alternativa a los recubrimientos de cromoduro electrolítico que aún son ampliamente usados en Colombia para proteger superficies expuestas a corrosión y desgaste, a pesar de lo nociva que resulta su producción para el medio ambiente y la salud humana. El cromo hexavalente utilizado en el depósito de los recubrimientos se encuentra en la lista de los materiales tóxicos, de acuerdo a la Agencia de Protección Ambiental (EPA). En la literatura se encuentran varios tipos de recubrimientos que han sido propuestos como sustitutos de los recubrimientos de cromoduro convencionales, destacando los recubrimientos de WC-10Co-4Cr depositados por HVOF (en inglés High Velocity Oxygen-Fuel), no obstante, su costo general es elevado, lo que hace que su implementación local sea difícil. Debido a lo anterior, en esta investigación se propone el desarrollo de recubrimientos cerámicos depositados por proyección por llama oxiacetilénica como reemplazo del cromoduro. La proyección por llama y las materias primas cerámicas empleadas en el depósito de los recubrimientos desarrollados, presentan características que los convierten en candidatos para el reemplazo del cromoduro, entre las cuales se destacan el bajo costo, el bajo impacto ambiental y el buen desempeño al desgaste.

En este trabajo de investigación se depositaron recubrimientos de alúmina y alúmina-titania de estructura bimodal por proyección térmica por llama oxiacetilénica, a partir de polvos aglomerados disponibles comercialmente y nanométricos aglomerados en el Laboratorio de Mineralurgia de la Universidad de Antioquia, mediante secado por aspersion y peletización en tambor rotatorio, buscando encontrar condiciones para producir los recubrimientos de la manera más económica y cumpliendo con las exigencias técnicas suficientes para sustituir al cromoduro. Los recubrimientos fueron evaluados a nivel estructural, mecánico y a su vez se determinó su desempeño al desgaste por contacto deslizando y su capacidad protectora frente a la corrosión, estableciendo una relación de causalidad en el desempeño de los recubrimientos.

Los recubrimientos de Al_2O_3 -13 % en peso de TiO_2 elaborados a partir de materias primas comerciales (AT13C) y peletizadas en el laboratorio (AT13P), muestran una alta resistencia al desgaste por contacto deslizando, asociada principalmente a la naturaleza de su estructura bimodal y a las condiciones de procesamiento de la materia prima. De igual manera se encontró que su capacidad de protección frente a la corrosión aumenta con el tiempo de exposición de los recubrimientos al electrolito, lo cual es el resultado de un efecto de bloqueo que produce una cantidad limitada de productos de corrosión provenientes del sustrato y de sus defectos estructurales que inicialmente actúan como canales de acceso de los iones agresivos que atacan la muestra. Los resultados de los análisis muestran que estos recubrimientos desde el punto de vista técnico son candidatos promisorios en el reemplazo del cromoduro.

Palabras clave: Proyección térmica por llama oxiacetilénica, recubrimientos nanoestructurados, Al_2O_3 y Al_2O_3 - TiO_2 , desgaste deslizando, corrosión, cromoduro.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mis más sinceros agradecimientos:

A mis directores de investigación, el Dr. Fabio Vargas, el Dr. Mauricio Rincón y la Dra. Esperanza López por su apoyo, su atención y por los conocimientos transmitidos.

Al Fondo Nacional de Financiamiento para la Ciencia, la Tecnología y la Innovación “Francisco José De Caldas” COLCIENCIAS, por la financiación del proyecto “Recubrimientos cerámicos nanoestructurados depositados mediante proyección térmica, una alternativa para la sustitución de tecnologías convencionales como el cromado” bajo contrato de recuperación contingente No. FP44842-302-2016. Proyecto al cual pertenece el desarrollo de esta investigación.

Al Ingeniero de Materiales Nicolás Pardo, por su apoyo y comprensión durante el desarrollo de esta investigación.

A mis compañeros y amigos de los grupos Gimacyr y Gipimme por los conocimientos transmitidos y la paciencia que me han tenido. En especial al profesor Ricardo Aristizábal, Andrés Santacruz, David Franco, Sebastián Úrsula, Jhoman Arias y Alex Gutiérrez.

A la investigadora encargada del microscopio electrónico de barrido, Dayana Meza por su apoyo durante la ejecución del proyecto.

A mi compañero de trabajo Freddy Vargas, por su apoyo en los ensayos de corrosión y en el depósito de los recubrimientos.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	ii
AGRADECIMIENTOS	iii
TABLA DE CONTENIDO.....	iv
LISTADO DE FIGURAS	vi
LISTADO DE TABLAS.....	x
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	2
1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE.....	4
1.1 RECUBRIMIENTOS ELABORADOS MEDIANTE PROYECCIÓN TÉRMICA	4
1.2 PROYECCIÓN TÉRMICA POR LLAMA	6
1.3 RECUBRIMIENTOS NANOESTRUCTURADOS ELABORADOS POR PROYECCIÓN TÉRMICA	8
1.4 AGLOMERACIÓN DE NANOPARTÍCULAS	12
1.4.1 Secado por aspersion (spray drying).....	13
1.4.2 Aglomeración en tambor rotatorio.....	15
1.5 DESGASTE EN RECUBRIMIENTOS NANOESTRUCTURADOS DE ALÚMINA Y ALÚMINA-TITANIA	16
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	22
2.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA	24
2.1.1 Caracterización y preparación de los sustratos	24
2.1.2 Caracterización de los polvos	24
2.2 PROCESO DE AGLOMERACIÓN Y CARACTERIZACIÓN	25
2.2.1 Secado por aspersion (spray drying).....	25
2.2.2 Peletización en tambor rotatorio	27
2.3 PROCESO DE SIMULACIÓN	28
2.4 ELABORACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS	30
2.4.1 Recubrimientos elaborados con materias primas comerciales.....	30

2.4.2	Recubrimientos elaborados a partir de polvos aglomerados mediante secado por aspersión	32
2.4.3	Recubrimientos elaborados a partir de polvos aglomerados mediante peletización en tambor	33
2.5	CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS	33
2.5.1	Caracterización estructural.....	33
2.5.2	Caracterización mecánica, tribológica y capacidad protectora frente a la corrosión	34
3.	RESULTADOS Y ANÁLISIS: CARACTERIZACIÓN MATERIA PRIMA.....	38
3.1	Caracterización de los sustratos	38
3.2	Caracterización de los polvos aglomerados	38
3.3	Caracterización de los polvos nanométricos utilizados para elaborar partículas micrométricas aglomeradas en el laboratorio	40
4.	RESULTADOS Y ANÁLISIS: POLVOS AGLOMERADOS EN LABORATORIO	42
5.	RESULTADOS Y ANÁLISIS: RECUBRIMIENTOS	47
5.1	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	47
5.2	CARACTERIZACIÓN MECÁNICA.....	56
5.3	DESEMPEÑO TRIBOLÓGICO.....	59
5.4	PROTECCIÓN FRENTE A LA CORROSIÓN	72
6.	EVALUACIÓN DEL RECUBRIMIENTO DE CROMODURO	78
7.	CONCLUSIONES	86
8.	RECOMENDACIONES.....	89
9.	REFERENCIAS.....	90

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1-1. a) Etapas de formación de un recubrimiento. b) Esquema típico de la sección transversal	5
Figura 1-2. Clasificación de las técnicas de proyección térmica por el tipo de energía de calentamiento de las partículas. Modificado a partir de [18].....	6
Figura 1-3. Comportamiento térmico de las llamas de combustión entre el oxígeno y el acetileno a) distribución de temperatura en las zonas de la llama, b) Tipos de llama [20].....	7
Figura 1-4. Ilustración esquemática del estado de fusión de los polvos aglomerados durante el proceso de proyección y formación del recubrimiento. Modificado de [28].....	10
Figura 1-5. Partícula parcialmente fundida deteniendo una grieta producida en un recubrimiento a partir de una indentación Vickers. Cortesía Fabio Vargas.....	10
Figura 1-6. Esquema del desgaste por deformación dúctil y frágil en contacto cerámico-cerámico. Modificado de [46].	17
Figura 1-7. Estructura de recubrimientos de AT13 convencional y nanoestructurado depositados por APS. a) Sección transversal, b) Detalle del recubrimiento nanoestructurado con un aumento intermedio, c) Detalle del recubrimiento convencional con aumento intermedio, d) Imagen TEM que muestra la microestructura interna de las partículas parcialmente fundidas, También se incluyen patrones de difracción de electrones correspondientes a las nanopartículas y a la matriz. Modificado de [62].	19
Figura 1-8. Pérdida de masa de recubrimientos convencionales (columnas gris) a recubrimientos nanoestructurados (columnas a rayas) determinada por experimentos bola-disco. Modificado de [52].....	20
Figura 1-9. Comparación de la superficie desgastada después del ensayo de bola sobre disco a) recubrimiento convencional y b) recubrimiento nanoestructurado [52].....	20
Figura 2-1. Esquema de la metodología experimental.	23
Figura 2-2. Representación esquemática del proceso de secado por aspersion con boquilla neumática de dos flujos. Modificado de [76].....	26
Figura 2-3. Peletizador en tambor rotatorio. Cortesía del Ing. Jhoman Alberto Arias.....	27
Figura 2-4. Boquilla RL210 de la antorcha Terodyn 2000 TM [20].....	29
Figura 2-5. Longitud de las zonas de las llamas oxiacetilénicas producidas a partir de diferentes relaciones volumétricas de acetileno: oxígeno [20].....	29
Figura 2-6. Tribómetro utilizado en las pruebas de desempeño tribológico.	36

Figura 3-1. Morfología de los polvos Oerlikon Metco a) y d) 6103 TM , b) y e) 6221 TM y c) y f) 131VF TM	39
Figura 3-2. Distribución granulométrica de los polvos a) 6103 TM , b) 6221 TM y c) 131VF TM	39
Figura 3-3. Espectro de difracción de los polvos Oerlikon Metco a) 6103 TM , b) 6221 TM y c) 131VF TM	40
Figura 3-4. Morfología de los polvos de a) Al ₂ O ₃ -US y b) TiO ₂ -US (Fuente: US Research Nanomaterials).....	40
Figura 3-5. Espectro DRX de los polvos a) Al ₂ O ₃ -US, b) TiO ₂ -US.	41
Figura 4-1. Morfología de los aglomerados primarios a) AT0A, b) AT13A, c) AT40A, d) AT0P, e) AT13P, f) AT40P.....	43
Figura 4-2. Detalle de morfología de los polvos aglomerados a) AT0A, b) AT13A, c) AT40A, d) AT0P, e) AT13P, h) AT40P.	44
Figura 4-3. Distribución de tamaño de partícula de los polvos aglomerados a) AT0A, b) AT13A, c) AT40A, d) AT0P, e) AT13P, f) AT40P.	45
Figura 4-4. Relación de Hausner de los polvos aglomerados en laboratorio.	45
Figura 5-1. Esquema de la formación de ZPF porosas y densas en la estructura del recubrimiento durante el proceso de proyección. Modificado de [12].....	48
Figura 5-2. Superficie de los recubrimientos estudiados a) AT0C, b) AT0A, c) AT0P, d) AT13C, e) AT13A, f) AT13P, g) AT40C, h) AT40A e i) AT40P.	51
Figura 5-3. Representación esquemática de las trayectorias que siguen las partículas en la llama. Modificado de [20].	51
Figura 5-4. Estructura de los recubrimientos depositados a) AT0C, b) AT0A, c) AT0P, d) AT13C, e) AT13A, f) AT13P, g) AT40C, h) AT40A e i) AT40P.	53
Figura 5-5. Detalle de las regiones estructurales de los recubrimientos a) AT0C, b) AT0A, c) AT0P, d) AT13C, e) AT13A, f) AT13P, g) AT40C, h) AT40A e i) AT40P.	54
Figura 5-6. Representación esquemática de la microestructura de un recubrimiento nanoestructurado de Al ₂ O ₃ -13 % en peso de TiO ₂ . Modificado de [93].	55
Figura 5-7. Distribución Weibull para la dureza de los recubrimientos estudiados, a) AT0C, b) AT0A, c) AT0P, d) AT13C, e) AT13A y f) AT13P.....	57
Figura 5-8. Distribución Weibull para el módulo de elasticidad de los recubrimientos estudiados, a) AT0C, b) AT0A, c) AT0P, d) AT13C, e) AT13A y f) AT13P.	59
Figura 5-9. Perfil de rugosidad del recubrimiento AT13P pulido.	60
Figura 5-10. Indentaciones Vickers realizadas en la superficie del recubrimiento AT13C _P a una carga de 400 gf.....	63

Figura 5-11. a) Micrografía de la sección transversal del recubrimiento AT13C y b) detalle de una ZPF.....	64
Figura 5-12. Tasa de desgaste de los recubrimientos estudiados.	65
Figura 5-13. Huella de desgaste recubrimientos postdepósito a) AT0C, b) AT0A, c) AT0P, d) AT13C, e) AT13A, f) AT13P.	66
Figura 5-14. Perfil de la huella de desgaste en el recubrimiento AT13P postdepósito.	66
Figura 5-15. Detalles de la pista de desgaste del recubrimiento AT13CP a) pista de desgaste, b) magnificación de la pista de desgaste, c) es una magnificación de 1 y d) es una magnificación de 2.....	68
Figura 5-16. Detalles de la pista de desgaste del recubrimiento AT0P a) pista de desgaste, b) pista de desgaste y recubrimiento, c) y d) magnificación de la pista de desgaste.	69
Figura 5-17. Detalles de la pista de desgaste del recubrimiento AT13P a) pista de desgaste, b) pista de desgaste y recubrimiento, c) y d) magnificación de la pista de desgaste.	70
Figura 5-18. Variación del coeficiente de fricción en la superficie de deslizamiento del recubrimiento AT13P postdepósito.	71
Figura 5-19.	72
Figura 5-20. Diagrama de Nyquist de las muestras evaluadas en una solución de NaCl al 3,5 % en peso a) AT13C y b) AT13P.	74
Figura 5-21. Circuito equivalente para EIE para los recubrimientos evaluados en una solución de al NaCl 3,5 % en peso [68,115].	74
Figura 5-22. Resistencia de polarización de los recubrimientos en función del tiempo de exposición a una solución de NaCl al 3,5 % en peso.....	74
Figura 5-23. Estructura de la sección transversal de los recubrimientos a) AT13P y b) AT13C.75	
Figura 5-24. Curvas de polarización para los recubrimientos cerámicos evaluados después de 21 días de inmersión en una solución de NaCl al 3,5% en peso.....	76
Figura 5-25. a) micrografia MEB del recubrimiento AT13P después de 21 días de exposición a una solución de NaCl al 3,5 % en peso, b) análisis EED de los productos de corrosión.	77
Figura 6-1. Estructura del recubrimiento de cromoduro a) sección transversal y b) superficie. .	80
Figura 6-2. Detalles de la huella de desgaste del recubrimiento de cromoduro, a) pista de desgaste, b), c) y d) magnificación de la pista de desgaste.	82
Figura 6-3. a) Diagrama de Nyquist del recubrimiento de cromoduro evaluado en una solución de NaCl al 3,5 % en peso, b) Resistencia de polarización del recubrimiento de cromoduro en función del tiempo de exposición a una solución de NaCl al 3,5 % en peso.	83

Figura 6-4. Superficie del recubrimiento de cromoduro después de 21 días de exposición a la solución de NaCl al 3,5 % en peso.	83
Figura 6-5. Curvas de polarización para el recubrimiento de cromoduro evaluado después de 21 días de inmersión en una solución de NaCl al 3,5% en peso.....	84
Figura 6-6. Curvas de Nyquist del recubrimiento de cromoduro a los 21 días y del recubrimiento AT13P a los 35 días de exposición a una solución de NaCl al 3,5 % en peso.	85

LISTADO DE TABLAS

Tabla 2-1. Parámetros operativos del proceso de chorro abrasivo.	24
Tabla 2-2. Variables del proceso de aglomeración en secado por atomización.	26
Tabla 2-3. Variables del proceso de aglomeración en el tambor rotatorio.	28
Tabla 2-4. Condiciones de proyección sistema Alúmina (AT0).	31
Tabla 2-5. Condiciones de proyección sistema Alúmina con 13% en peso de TiO ₂ (AT13).	31
Tabla 2-6. Condiciones de proyección sistema Alúmina con 40% en peso de TiO ₂ (AT40).	32
Tabla 2-7. Condiciones de proyección recubrimientos elaborados a partir de polvos aglomerados mediante secado por aspersión.	32
Tabla 2-8. Condiciones de proyección recubrimientos elaborados a partir de polvos aglomerados mediante peletización en tambor.	33
Tabla 2-9. Criterios de selección de parámetros de depósito de los recubrimientos.	34
Tabla 3-1. Composición química del acero AISI 1020 usado como sustrato.	38
Tabla 3-2. Composición química (% en peso) para los polvos nanométricos aglomerados.	38
Tabla 3-3. Composición química de los polvos nanométricos (% en peso) Fuente: proveedor. .	40
Tabla 3-4. Resumen de las principales características de los polvos empleados.	41
Tabla 4-1. Resumen de las características de los polvos aglomerados.	46
Tabla 5-1. Condiciones de depósito de los recubrimientos.	49
Tabla 5-2. Características estructurales de los recubrimientos.	55
Tabla 5-3. Datos del análisis Weibull para la dureza de los recubrimientos estudiados.	57
Tabla 5-4. Datos del análisis Weibull para el módulo de elasticidad de los recubrimientos estudiados.	59
Tabla 5-5. Condiciones de rugosidad y espesor de los recubrimientos antes de los ensayos de tribología.	60
Tabla 5-6. Ecuaciones para obtener los parámetros de contacto Hertziano.	61
Tabla 5-7. Parámetros obtenidos del análisis de contacto Hertziano realizado a los recubrimientos.	61
Tabla 5-8. Parámetros obtenidos de los ensayos potenciodinámicos realizados a los recubrimientos después de 21 días de inmersión en una solución de NaCl al 3,5% en peso.	76

Tabla 6-1. Parámetros obtenidos de los ensayos potenciodinámicos realizados al recubrimiento después de 21 días de inmersión en una solución de NaCl al 3,5 % en peso. 84

INTRODUCCIÓN

La presente investigación tiene como propósito desarrollar recubrimientos que puedan ser usados como sustitutos de los recubrimientos de cromoduro electrolítico, que son uno de los tratamientos superficiales más usados en Colombia para proteger superficies expuestas a corrosión y desgaste. El cromo hexavalente utilizado en el depósito de los recubrimientos de cromoduro se encuentra en la lista de los materiales tóxicos, de acuerdo a la Agencia de Protección Ambiental (EPA) [1]. Además, el baño de ácido crómico utilizado en el proceso de cromoduro contiene altas cantidades de iones Cr^{6+} que se dispersan a través del aire y son difíciles de atrapar en filtros y drenajes. Como consecuencia, cada vez hay más restricciones en el uso de materiales que contengan iones de cromo hexavalente en su procesamiento, haciendo necesario el desarrollo de tecnologías alternativas al cromoduro que sean amigables con el medio ambiente.

El reemplazo de los recubrimientos de cromoduro por recubrimientos desarrollados por proyección térmica resistentes al desgaste y a la corrosión ha sido extensamente estudiado [2–9]. Un amplio rango de materiales puede ser procesado por proyección por plasma, por llama o por arco eléctrico, en aplicaciones que van desde turbinas de avión hasta generadores eléctricos, pasando por sectores industriales más tradicionales: metal-mecánico, cerámico, papel, textil [10]. En particular, la técnica de proyección térmica por combustión de alta velocidad (HVOF-High Velocity Oxygen Fuel), ha permitido obtener recubrimientos con muy buena adherencia, porosidades inferiores al 1% y alta resistencia a la corrosión. El recubrimiento de composición química WC-10Co-4Cr depositado mediante HVOF ha sido identificado por numerosos investigadores como el más idóneo sustituto del cromoduro [3,10,11].

Si bien es cierto que, la técnica HVOF ha sido la más estudiada para el reemplazo del cromoduro, su implementación a nivel industrial requiere de altas inversiones económicas iniciales y en el caso particular de algunas composiciones químicas de los recubrimientos desarrollados como reemplazo del cromoduro, es necesario el uso de materias primas costosas como el cobalto, el cromo y el níquel, siendo este último altamente contaminante. Si se tiene en cuenta que la técnica de proyección térmica por llama oxiacetilénica tiene un costo general inferior al de HVOF, que algunas de las materias primas cerámicas utilizadas son económicas y de bajo impacto ambiental y que se pueden obtener recubrimientos con altas propiedades tecnológicas a partir de un riguroso proceso de fabricación, el reemplazo del cromoduro por esta técnica es posible.

El interés por desarrollar esta investigación radica en el hecho de poder ofrecer a la industria colombiana que trabaja con el cromoduro una alternativa técnica y económicamente viable para la sustitución de este tipo de recubrimientos, cuya producción ya es restringida en varios países. Para ello, se depositaron recubrimientos de estructura bimodal del sistema alúmina-titania, reconocidos por su alto desempeño en condiciones de desgaste abrasivo [12–16] y ambientes corrosivos, características fundamentales del cromoduro. Los recubrimientos fueron depositados por la técnica de proyección térmica por llama oxiacetilénica a partir de polvos aglomerados disponibles

comercialmente y de partículas nanométricas aglomeradas en el laboratorio mediante secado por aspersión y peletización en tambor; buscando encontrar condiciones para producir los recubrimientos de una manera más económica y cumpliendo con las exigencias técnicas establecidas. Los recubrimientos fueron evaluados a nivel estructural y mecánico, así como de desempeño al desgaste por contacto deslizante y su capacidad protectora frente a la corrosión, estableciendo una relación de causalidad de la estructura y las propiedades mecánicas, con el desempeño de los recubrimientos. La investigación se llevó a cabo en una forma piramidal, es decir, que los resultados de las primeras evaluaciones permitían concluir sobre la viabilidad de la siguiente etapa, hasta encontrar un recubrimiento que presentara características de desempeño similares o superiores a las del cromoduro.

Este informe se ha dividido en nueve capítulos distribuidos de la siguiente manera: en el capítulo I se presenta el soporte teórico y el estado del arte de la temática desarrollada, en el capítulo II se detalla la metodología empleada para el cumplimiento de los objetivos propuestos, en el capítulo III se muestran los resultados de la caracterización de las materias primas empleadas para el depósito de los recubrimientos, en el capítulo IV se muestran los resultados de las técnicas de aglomeración empleadas, estableciendo comparaciones entre ambas, en el capítulo V se muestran los resultados y análisis de los recubrimientos depositados abordando sus características estructurales, mecánicas, su desempeño al desgaste y capacidad protectora frente a la corrosión, en el capítulo VI se realiza el análisis del desempeño tribológico y capacidad protectora frente a la corrosión de un recubrimiento de cromoduro comercial con el propósito de establecer una base comparativa y determinar si alguno de los recubrimientos obtenidos puede ser candidato a sustituir el cromoduro, en el capítulo VII se presentan las conclusiones del trabajo, en el capítulo VIII se muestran las recomendaciones y finalmente en el capítulo IX se presentan las referencias empleadas para el desarrollo del trabajo.

OBJETIVOS

El objetivo general de este trabajo fue desarrollar recubrimientos nanoestructurados de Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ mediante proyección térmica oxiacetilénica sobre sustratos de acero AISI-1020, a partir de polvos aglomerados comerciales y nanométricos aglomerados en el laboratorio, como una posible alternativa para la sustitución del cromoduro.

Para ello se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- Determinar mediante análisis morfológico y distribución de tamaño de partícula, las condiciones requeridas para aglomerar nanopartículas de Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ por peletización en tambor y secado por aspersión.
- Establecer mediante simulación numérica con el software Jets et Poudres y por validación experimental, las condiciones requeridas para obtener recubrimientos nanoestructurados de

Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ mediante proyección térmica oxiacetilénica, a partir de polvos aglomerados comerciales y nanométricos aglomerados en el laboratorio.

- Evaluar si la estructura bimodal (nanoestructurada) de los recubrimientos confiere la suficiente resistencia al desgaste y protección frente a la corrosión, para que puedan ser utilizados como potenciales sustitutos del cromo duro.

Capítulo 1

MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

En este capítulo se hace una breve descripción de los conceptos y fundamentos teóricos básicos relacionados con los recubrimientos desarrollados. Principalmente se realiza énfasis en las temáticas de proyección térmica por llama oxiacetilénica, recubrimientos de estructura bimodal, técnicas de aglomeración de nanopartículas y desgaste en recubrimientos cerámicos nanoestructurados.

1.1 RECUBRIMIENTOS ELABORADOS MEDIANTE PROYECCIÓN TÉRMICA

El proceso de proyección térmica convencional consiste en la inyección de la materia prima a una fuente de calor, donde es fundida y simultáneamente acelerada por una corriente de gas hacia la superficie de un sustrato. Una vez la materia prima impacta con el sustrato, si el grado de fusión o la velocidad con que impacta es suficiente, forma una estructura de discos aplanados y apilados, habitualmente denominados *splats* observados desde la superficie y *lamelles* desde la sección transversal.

El depósito resultante del apilamiento de las partículas se caracteriza por una estructura altamente anisotrópica (**Figura 1-1**). Además, los defectos del apilamiento generan características interlamelares específicas dentro de la estructura, principalmente poros, que pueden estar o no conectados a la superficie superior del recubrimiento (es decir, poros conectados y abiertos) [16]. Finalmente, las grietas interlamelares aparecen después del rápido proceso de solidificación de las partículas después de su depósito. Tal fenómeno es especialmente enfatizado para los materiales cerámicos, que tienen variaciones significativas en la contracción durante la solidificación con respecto al sustrato en su mayoría metálico. La combinación de estas características genera una red de poros y grietas que puede estar interconectada [17].

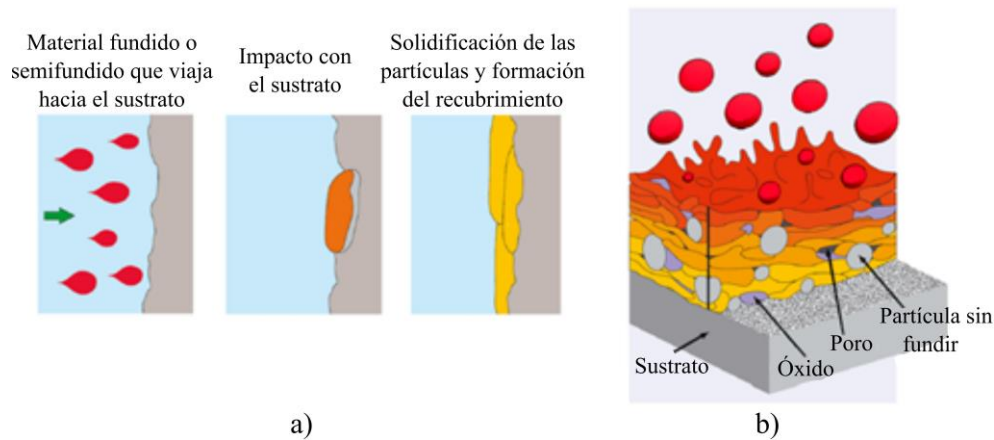


Figura 1-1. a) Etapas de formación de un recubrimiento. b) Esquema típico de la sección transversal de un recubrimiento elaborado por proyección térmica [18].

La proyección térmica tiene sus orígenes en el siglo XX, cuando Max Ulrick Schoop demostró que era posible depositar un material fundido por una llama sobre una superficie. El procedimiento consistía en fundir zinc en una llama oxiacetilénica y proyectarlo, con ayuda de un gas comprimido, hacia una superficie donde se depositaba formando una capa [19]. El desarrollo de la técnica a lo largo de los años fue impulsado por avances científicos y técnicos que proporcionaron innovaciones disruptivas. Reineke, Alemania, construyó la primera antorcha de proyección por plasma en 1939, la tecnología fue utilizada en la década de 1950 por Saint Gobain en Francia y Thermal Dynamics en USA para producir antorchas de proyección por plasma para sus propias aplicaciones industriales y para satisfacer los requisitos del mercado. Por otro lado, el desarrollo de la proyección con HVOF por Browning en 1982 [20] fue impulsado por la necesidad de producir recubrimientos de cermet de WC-Co con propiedades superiores.

Una clasificación comúnmente utilizada de las técnicas de proyección es basada en la fuente de energía suministrada a las partículas, como se muestra en la **Figura 1-2**. La primera familia es la proyección por combustión, la cual se basa en la combustión de especies que reaccionan para producir una llama, ya sea a presión atmosférica, alta presión (combustión con oxígeno de alta velocidad, HVOF o combustión con aire de alta velocidad, HVAF) o una detonación (pistola de detonación). La segunda familia es la proyección por plasma, en la cual una descarga eléctrica induce la disociación molecular y la ionización de las especies de gases, puede ser en aire o una atmósfera de argón puro, a presión atmosférica o a una presión más baja, de 100 a 2000 Pa [16,21].

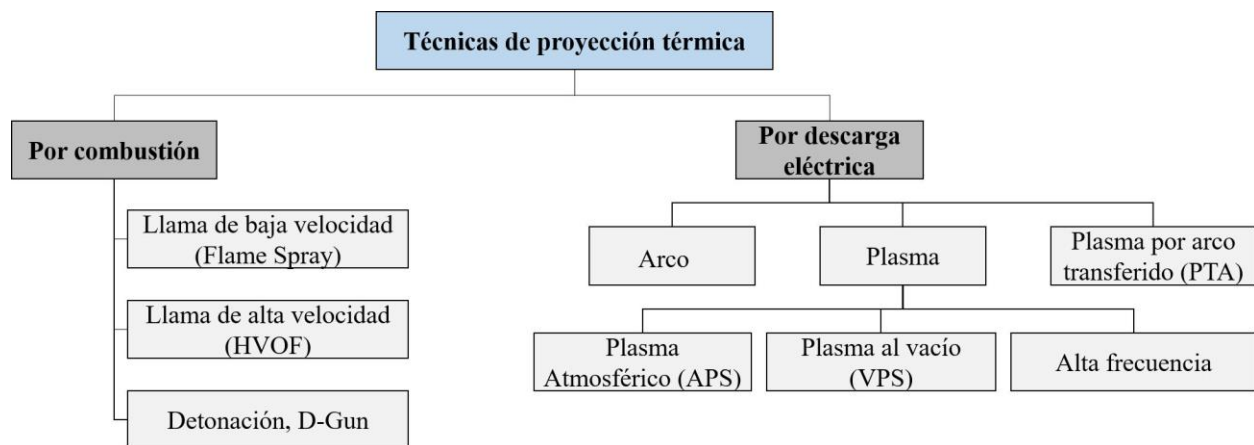


Figura 1-2. Clasificación de las técnicas de proyección térmica por el tipo de energía de calentamiento de las partículas. Modificado a partir de [22].

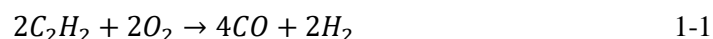
La proyección térmica es una técnica que encuentra aplicaciones en numerosos campos industriales, desde la industria aeronáutica y de turbinas terrestres (recubrimientos de barrera térmica) hasta la industria biomédica (recubrimientos biocompatibles de hidroxiapatita en prótesis ortopédicas), la industria del papel (recubrimientos resistentes al desgaste y a la corrosión), entre otros numerosos campos y aplicaciones industriales.

1.2 PROYECCIÓN TÉRMICA POR LLAMA

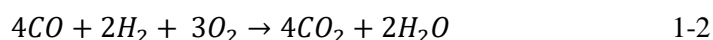
La proyección térmica por llama (flame spraying) fue la primera técnica de proyección desarrollada por el Ingeniero Suizo Maxwell Ulrich Schoop [19]. El proceso inicialmente fue enfocado para metales de baja temperatura de fusión, como el plomo y el estaño, y después se empezó a utilizar para metales refractarios y algunos materiales cerámicos.

En la proyección térmica por llama, se utiliza la reacción de combustión entre un combustible y un comburente como fuente para el suministro de energía para calentar y transportar la materia prima. Existen diferentes gases combustibles, como acetileno, propano, gas natural, hidrógeno, entre otros. Su uso depende de su poder calorífico, velocidad de propagación y máxima temperatura alcanzada en la llama. Para el depósito de materias primas cerámicas se prefiere el uso del acetileno, dado que es el gas que mayor temperatura alcanza, durante la combustión con el oxígeno, aproximadamente 3087 °C [23].

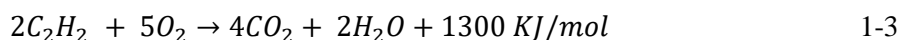
La reacción de combustión entre el acetileno y el oxígeno ocurre en dos etapas. En la primera se produce una reacción incompleta entre cantidades equimolares de oxígeno y acetileno, produciendo monóxido de carbono e hidrógeno, como se indica en la Ecuación 1.1.



La segunda etapa de la reacción ocurre cuando el hidrógeno entra en contacto con el oxígeno del aire presente en el ambiente. Los productos de esta reacción son dióxido de carbono y vapor de agua, como se observa en la Ecuación 1.2.



La reacción total de combustión, corresponde entonces a la transformación completa de carbono en dióxido de carbono y de hidrógeno en agua, como se indica en la Ecuación 1.3.



De acuerdo a lo anterior, en la llama de combustión se distinguen tres zonas (**Figura 1-3b**):

Zona de mezcla de gases: En esta zona se da la mezcla física del oxígeno y el acetileno. Presenta un aspecto de cono incandescente y no hay reacción química. Está representada en la **Figura 1-3b** con el número 1.

Zona primaria: En esta zona se produce la reacción primaria de combustión (Ecuación 1.1). Presenta un cono de color azul con una temperatura aproximada de 3200 °C, siendo la zona más caliente de la llama. Está representada en la **Figura 1-3b** con el número 2.

Zona secundaria: Esta zona presenta forma de penacho, producto de la reacción del hidrógeno con el oxígeno circundante a la llama primaria. Esta zona es la zona más fría de la llama y la menos luminosa [21]. Está representada en la **Figura 1-3b** con el número 3.

En la **Figura 1-3**, se observa la variación de la temperatura de cada una de las zonas identificadas en la llama, así como los tipos de llamas que se obtienen con la variación de los flujos de acetileno y oxígeno con las diferentes zonas de la llama identificadas con números. La llama se considera neutra cuando la reacción de combustión se da a partir de cantidades equimolares de acetileno y oxígeno, lo que corresponde a una relación volumétrica de $C_2H_2:O_2$ aproximada de 1:1,7, se considera reductora cuando hay un exceso de acetileno y oxidante si hay exceso de oxígeno [17]. Cadavid et al. [24] encontraron que la longitud de la segunda zona (zona más caliente de la llama) aumenta con el volumen de oxígeno suministrado.

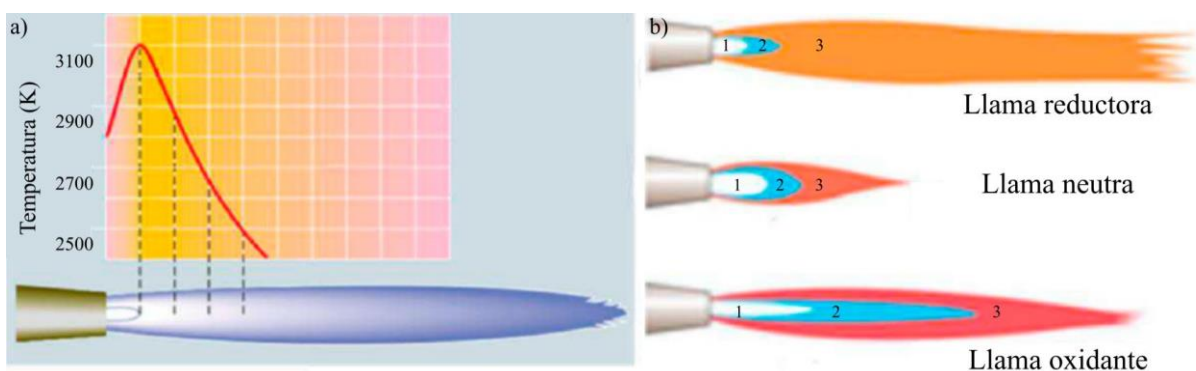


Figura 1-3. Comportamiento térmico de las llamas de combustión entre el oxígeno y el acetileno a) distribución de temperatura en las zonas de la llama, b) Tipos de llama [24].

La temperatura de la llama disminuye conforme se aleja de la boquilla, debido a que la concentración de acetileno e hidrógeno disponible para la reacción es más baja, y por tanto, el aporte energético a las partículas es menor. Dado que en la zona secundaria la temperatura de la

llama puede ser inferior a la de las partículas en vuelo, estas pueden perder parte de la energía suministrada en la zona anterior. Por ello es importante limitar la distancia de proyección [24]. Cabe mencionar que, un exceso de oxígeno en la llama (a partir de la relación equimolar) aumenta la longitud de la zona más caliente (zona primaria), generando un mayor aporte térmico a las partículas por estar más tiempo en dicha zona, así como la oxidación de su superficie. Por el contrario, una deficiencia de oxígeno, disminuye la longitud de la zona y por ende su aporte energético a las partículas.

A partir de lo anterior, es importante caracterizar la llama producida por la antorcha en que se realizará el depósito de los recubrimientos, para garantizar las óptimas condiciones para cada tipo de material, ya que como se mencionó anteriormente, del grado de fusión de las partículas dependen las propiedades del recubrimiento.

1.3 RECUBRIMIENTOS NANOESTRUCTURADOS ELABORADOS POR PROYECCIÓN TÉRMICA

Siendo rigurosos científicamente, la expresión “recubrimiento de estructura bimodal” es más adecuada para referirse a la estructura que presenta zonas con partículas de tamaño nanométrico o submicrométrico, embebidas en zonas completamente fundidas de tamaño micrométrico, para las cuales el proceso de proyección es similar al de los recubrimientos convencionales. Sin embargo, como el término "recubrimiento nanoestructurado" es ampliamente utilizado por la comunidad científica para referirse a este tipo de estructura, en este trabajo se tratarán indistintamente ambos términos [16].

El interés por desarrollar y estudiar recubrimientos nanoestructurados ha aumentado en los últimos 40 años. De los aproximadamente 300 artículos publicados revisados por pares en la década de 1980, este número aumentó a más de 2000 en la década de 1990, a aproximadamente 28000 en la década del 2000 y a aproximadamente 70000 en la última década [16]. Este interés proviene en particular de las mejores propiedades y desempeño que presentan los recubrimientos nanoestructurados en comparación con aquellos en los que la estructura es de tamaño micrométrico. Reducir la escala de la estructura hasta el nivel nanométrico permite mayor resistencia al desgaste, mayor tenacidad, mayor coeficiente de expansión térmica al tiempo que reduce la densidad aparente y la conductividad térmica aparente, entre otras numerosas mejoras potenciales [25–31]. Una de las principales fuerzas impulsoras de los recubrimientos nanoestructurados gruesos (de diez a unos pocos cientos de micrómetros) elaborados por proyección térmica, es su alta tasa de depósito (se pueden procesar unos pocos kilogramos por hora de materia prima) y los costos operativos relativamente bajos.

Cuando se usan polvos aglomerados para depositar recubrimientos por proyección térmica, la conservación de la nanoestructura original que se tiene en la materia prima es un objetivo fundamental, junto con la producción de algo de material fundido para adherir el material proyectado a la superficie que se está recubriendo. Por lo tanto, a diferencia de la proyección de material de alimentación convencional, debe evitarse la fusión completa de las partículas

proyectadas [15]. El contenido de las zonas parcialmente fundidas en los recubrimientos está relacionado principalmente con el estado de fusión de la materia prima, que a su vez depende de la distribución de temperatura alcanzada por la partícula en vuelo. Esta distribución de temperatura depende del tamaño del polvo, de la velocidad de inyección y de otros parámetros de depósito.

Wang et al. [15] presentaron el mecanismo de formación de un recubrimiento de Al_2O_3 -13 % en peso de TiO_2 de estructura bimodal obtenido por proyección térmica por plasma. El autor explicó que, al emplear polvos aglomerados para la proyección térmica, la temperatura aumenta durante su paso a través de la fuente de calor (jet de plasma, llama) debido al efecto de calentamiento de ésta. Con la baja conductividad de las partículas cerámicas y la alta porosidad de los polvos, la materia prima tiene una conductividad muy baja, por lo que es difícil transferir el calor superficial al interior de la partícula y por lo tanto, se forma un gradiente de alta temperatura a lo largo de la dirección radial. Suponiendo que la temperatura central en una partícula es T_c (**Figura 1-4**), cuando la materia prima impacta sobre el sustrato, de acuerdo con el valor de T_c , el estado de fusión del polvo se puede dividir en tres condiciones: Si T_c está por encima de $2045\text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura de fusión de Al_2O_3), la materia prima se funde completamente, entonces se forma una región completamente fundida. Con la condición de que T_c se encuentre entre $1840\text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura de fusión del TiO_2) y $2045\text{ }^\circ\text{C}$, la región más allá de $2045\text{ }^\circ\text{C}$ se funde completamente, y la región por debajo de $2045\text{ }^\circ\text{C}$ se sinteriza en fase líquida, porque la temperatura de esta región está entre el punto de fusión de TiO_2 y Al_2O_3 . En consecuencia, el TiO_2 se funde mientras que la Al_2O_3 no lo haría. Durante el proceso de sinterización en fase líquida, se forman nanopartículas de TiO_2 fundidas en la matriz, y debido a la alta temperatura de esta región, las nanopartículas de Al_2O_3 se conectan entre sí y crecen hasta granos submicrométricos, la porosidad se reduce y el límite de grano aumenta. La región sinterizada en fase líquida finalmente genera una característica microestructural de la matriz rica en TiO_2 reforzada con granos ricos en Al_2O_3 submicrométricos, debido a la interdifusión entre Al_2O_3 y TiO_2 . La formación de esta estructura favorece la mejora del rendimiento del recubrimiento. Finalmente, Si T_c está por debajo de $1840\text{ }^\circ\text{C}$ la partícula no será fundida.

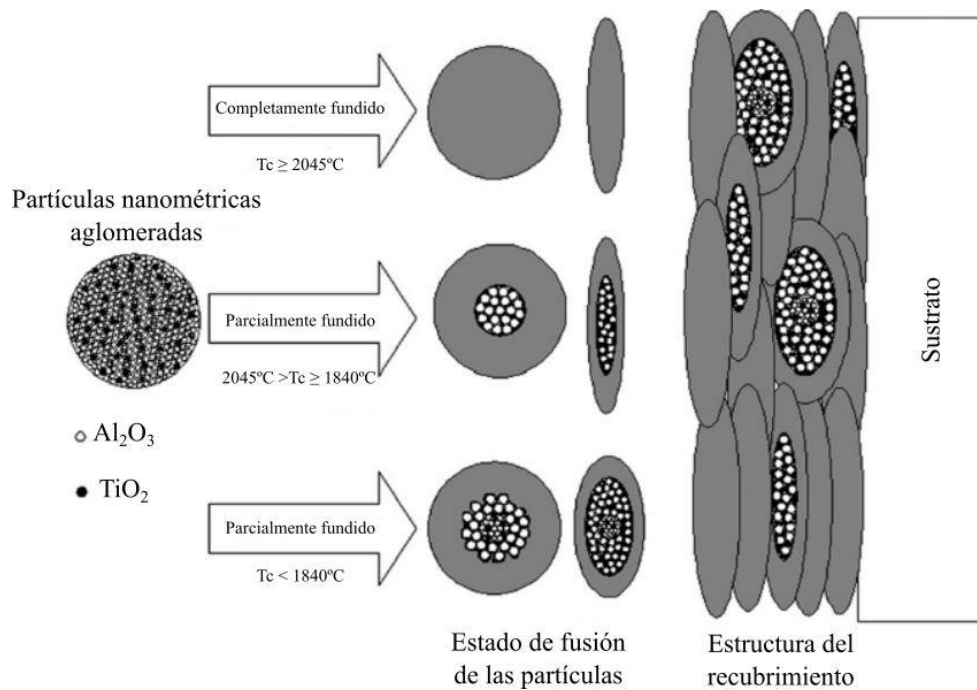


Figura 1-4. Ilustración esquemática del estado de fusión de los polvos aglomerados durante el proceso de proyección y formación del recubrimiento. Modificado de [15].

Trabajos previos han indicado que, los recubrimientos de alúmina con óxido de titanio de estructura bimodal depositados mediante proyección térmica presentan una mejor tenacidad a la fractura, frente a los de estructura monomodal. En la **Figura 1-5** se evidencia como una partícula parcialmente fundida de un recubrimiento de estructura bimodal detiene la propagación de una grieta producida por microindentación [32].

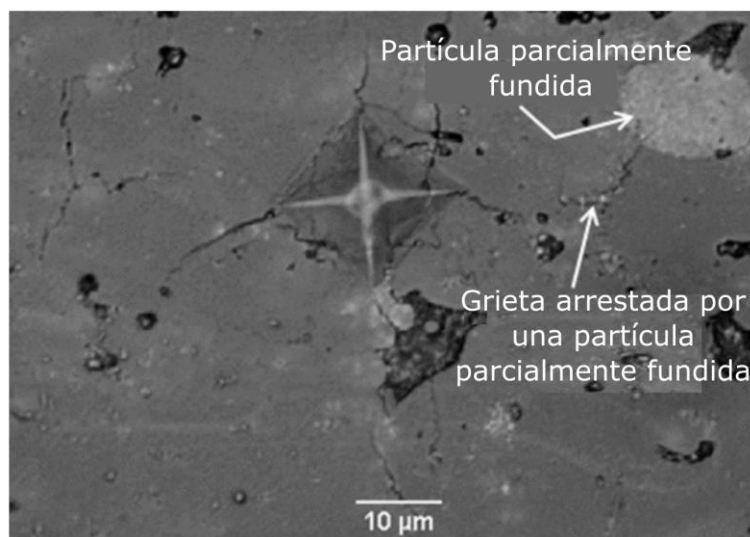


Figura 1-5. Partícula parcialmente fundida deteniendo una grieta producida en un recubrimiento a partir de una indentación Vickers. Cortesía Fabio Vargas.

Las partículas que normalmente se utilizan en el proceso de proyección térmica convencional tienen una distribución de tamaño entre 10 y 100 μm . Sin embargo, para la elaboración de recubrimientos de estructura bimodal es necesario que las partículas nanométricas sean aglomeradas con el propósito de utilizar los sistemas convencionales de alimentación de polvos. Se han desarrollado varios métodos para proyectar estas partículas, entre los cuales destacan dos por su mayor uso: en el primero las partículas son proyectadas en forma de una suspensión en un líquido como alcohol o agua y en el segundo las partículas son previamente aglomeradas para formar partículas micrométricas que conservan las características nanométricas de los polvos de partida [16,17].

Por supuesto, al establecer los parámetros de depósito se debe tener en cuenta la menor densidad aparente de estas partículas a causa de su porosidad, ya que el frente fundido en su interior avanza más lento en comparación con el de partículas completamente densas del mismo diámetro. De hecho, la estrategia empleada es alcanzar un estado parcialmente fundido de partículas al impactar sobre el sustrato optimizando los parámetros operativos. Tras la solidificación, la fracción fundida de partículas (capa externa) generará zonas de tamaño micrométrico en el recubrimiento asegurando su cohesión, mientras que una fracción no fundida de partículas (núcleo interno) mantendrá su tamaño nanométrico en la estructura [16].

El conocimiento de las características estructurales y las propiedades funcionales de los recubrimientos de estructura bimodal es fundamental, independientemente de las aplicaciones y procesos de fabricación previstos. Casi todos los métodos de caracterización utilizados para recubrimientos convencionales pueden usarse para aquellos obtenidos con partículas aglomeradas de tamaño nanométrico. La medición de la microdureza mediante microindentación es efectiva para evaluar las propiedades mecánicas de un recubrimiento. Usualmente, también se usa para caracterizar su calidad y como un indicador para optimizar los parámetros de depósito. El módulo de elasticidad es una propiedad mecánica inherente al material que resulta fundamental para establecer su rigidez y por ende su resistencia a la propagación de grietas.

Según el tamaño del indentador y la carga aplicada, se pueden medir las propiedades mecánicas de varios volúmenes de recubrimiento, desde una sola o muy pocas *lamelles* y sus interfaces para la nanoindentación hasta varias decenas a cientos de *lamelles* e interfaces para la microindentación [16].

El análisis estadístico de Weibull se puede aplicar para abordar la estructura a dos escalas de los recubrimientos bimodales, ya que implicará variabilidades de microdureza, que suele ser mayores en las zonas de tamaño micrométrico (para una carga dada) que en las de tamaño nanométrico. De hecho, la distribución estadística de los valores de dureza se caracteriza por dos valores de módulo de Weibull, el más bajo relacionado con las zonas de tamaño micrométrico o ZCF y el más alto con las zonas de tamaño nanométrico [16,33,34].

Lima et al. [33] analizaron el comportamiento de microdureza de recubrimientos cerámicos bimodales obtenidos por proyección térmica a través de la distribución Weibull. Basado en el

hecho de que la presencia de dos pendientes en las curvas Weibull representan la existencia de partículas fundidas y no fundidas, Lima propuso la siguiente hipótesis: “Estos recubrimientos se pueden considerar como un compuesto que consiste en dos materiales: partículas fundidas y no fundidas”. Así entonces, las propiedades mecánicas como la microdureza, podrían predecirse a partir del conocimiento de la microdureza y la cantidad de cada fase individual. El valor de microdureza del recubrimiento final se predeciría de acuerdo con un enfoque de “regla de mezclas”; como se observa en la Ecuación 1-4.

$$Dureza\ final = H_{PF}f_{PF} + H_{CF}f_{CF} \quad 1-4$$

Donde H_{PF} y H_{CF} son los valores de microdureza de las regiones parcialmente fundidas y completamente fundidas; y f_{PF} y f_{CF} son los porcentajes (fracciones) de las regiones parcialmente fundidas y completamente fundidas en la estructura del recubrimiento, respectivamente.

No obstante, es importante mencionar que el resultado de la dureza global calculada a partir de la ecuación 1-4, no contempla el efecto de la interfaz entre las dos fases presentes en el recubrimiento. Por ello, no deja de ser una aproximación al valor real de dureza de la muestra.

Dado que el método de obtención de los recubrimientos en esta investigación se basó en la aglomeración de nanopartículas y su posterior proyección convencional; a continuación, se describen las técnicas empleadas para su aglomeración.

1.4 AGLOMERACIÓN DE NANOPARTÍCULAS

La aglomeración es el proceso de agrandamiento del tamaño de partícula y comúnmente se refiere a la conversión de partículas finas de material en partículas más grandes, tales como pellets o gránulos [35]. Hay muchos tipos de aglomeración, todos ofrecen sus ventajas y desventajas únicas, pero en general, todos pueden ofrecer los siguientes beneficios:

- Reducción significativa del polvo.
- Utilización más completa de las materias primas.
- Características mejoradas del producto.

Si bien hay muchas técnicas de aglomeración disponibles, todas ellas se clasifican en una de dos categorías principales: aglomeración con presión o aglomeración sin presión. Las tecnologías de aglomeración con presión usan compresión mecánica para dar forma a un material en la forma deseada; en pocos casos se necesita humedad. Las tecnologías de aglomeración sin presión utilizan un proceso de rotación para "hacer crecer" el material en forma de gránulos esféricos. A menudo se usa una espátula para ayudar en el proceso de aglomeración [35].

Las técnicas de aglomeración empleadas en esta investigación son de tipo sin presión. A continuación, se hace una breve descripción de estas.

1.4.1 Secado por aspersión (spray drying)

La técnica de secado por aspersión, también llamada secado por atomización o spray drying, permite aglomerar desde partículas nanométricas o submicrométricas para formar polvos micrométricos, hasta partículas micrométricas para formar aglomerados milimétricos que presentan forma esférica o semiesférica. Debido a ello, su fluidez en los dispositivos de alimentación y transporte de los sistemas de proyección térmica es muy alta. Adicionalmente, los polvos obtenidos por secado por aspersión pueden ser huecos en el centro (forma de *dona*), lo cual específicamente para la proyección térmica de polvos cerámicos permite una mejor distribución de calor en el interior de las partículas, si se compara con aquellas completamente densas.

En el proceso de secado por aspersión, una suspensión de partículas finamente dispersas (por ejemplo, partículas nanométricas individuales), un aglomerante orgánico, un defloculante y agua, se atomiza en una cámara de secado, donde forma gotas micrométricas de suspensión (líquido+sólido). A través de este proceso el área de la superficie de contacto de las partículas se aumenta y cuando se encuentran en la cámara de secado con la corriente de gas caliente (normalmente aire) se produce una evaporación rápida del solvente en la superficie de cada microgota, seguida de un incremento sustancial en la interacción de las partículas que quedan humectadas con el aglomerante, lo que conlleva a la formación de los aglomerados. Los aglomerados de partículas secos son arrastrados por la corriente de aire caliente hasta el ciclón, donde rotan sobre su propio eje y a la vez se desplazan, realizando un recorrido en forma de espiral que les confiere alta esfericidad. Por efecto de la gravedad, algunos aglomerados grandes caen en el colector de polvo de la cámara de secado sin que puedan llegar a pasar por el ciclón. De las partículas que llegan al ciclón, las más grandes caen al recipiente de recolección de muestra aglomerada, cuya forma es más esférica que la recogida en el colector de polvo de la cámara de secado y las más finas son finalmente arrastradas hacia el ducto de escape por donde sale el polvo no aglomerado. Generalmente, al final del proceso, se suele realizar un tratamiento térmico de sinterización, ya que las partículas aglomeradas son porosas y, por lo general, no presentan los niveles de cohesión suficientes para soportar la corriente turbulenta del plasma o de la llama en el proceso de proyección térmica [16,36].

Estudios previos realizados por otros autores, proporcionan información de los mecanismos de formación de los gránulos y de la clara correlación entre la tensión superficial capilar y la morfología resultante del gránulo [37]. A medida que se produce la evaporación del líquido en cada una de las gotas atomizadas, las partículas sólidas son empujadas hacia el centro de la gota por la superficie del líquido. A medida que avanza el secado, la evolución del gránulo está dominada por dos efectos: (i) la formación de una capa más o menos estable cuya fuerza física está dominada por la cohesión y (ii) la tensión de compresión ejercida sobre esta red de partículas, a causa de la tensión superficial capilar. Por lo tanto, si la compresión es suficientemente más fuerte que la red cohesiva, algunos enlaces pueden romperse produciendo deformación dúctil y la reorganización de las partículas que conducen a gránulos sólidos y densos. A su vez, si la fuerza

de los enlaces cohesivos es más fuerte que la tensión capilar, la red de partículas puede resistir la carga externa, lo que conduce a un gránulo hueco y poroso [37].

Los factores de mayor influencia en las características de los polvos obtenidos son: el tipo de atomizador, la composición de la suspensión, la relación de flujo, la temperatura de secado y la presión de atomización [38]. Los equipos de secado por aspersion se clasifican por el tipo de flujo de aire y el tipo de atomizador. Las configuraciones de flujo más comunes son: flujo paralelo, flujo opuesto y flujo mezclado. La configuración de flujo se refiere a la relación entre la dirección del flujo de aire caliente y la de la suspensión que se quiere secar. Los atomizadores más comunes son el rotatorio, que forma las gotas utilizando discos que giran a alta velocidad; el de presión o hidráulico en el cual el líquido se bombea a alta presión por una boquilla; y el neumático o de “dos flujos”, donde el chorro de aire a alta presión desintegra la corriente de líquido bombeada a baja presión. Una descripción detallada de estos se hace en [39].

Aunque muchos autores han examinado cómo la formulación de la suspensión afecta las características de los aglomerados resultantes, han sido reportados pocos estudios sobre polvos aglomerados por atomización para su uso en proyección térmica [3,4]. La mayoría de los estudios que utilizan material de alimentación aglomerado por atomización sólo mencionan el proceso de aglomeración, sin proporcionar ningún detalle sobre la preparación de la suspensión de nanopartículas y el proceso de atomización. Por tanto, la correlación entre las variables del proceso de aglomeración, las características del aglomerado, la estructura del recubrimiento y las propiedades, está lejos de ser bien establecida.

A nivel de cantidad de investigaciones, los anteriores aspectos han sido estudiados ampliamente en los últimos años para suspensiones de nanopartículas de óxido de titanio [36] y no tanto para suspensiones de nanopartículas de Al_2O_3 o suspensiones de nanopartículas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.

Sánchez et al. [40] realizaron algunas investigaciones, aglomerando mediante secado por aspersion partículas de Al_2O_3 -13 % en peso de TiO_2 , seguido de un tratamiento térmico de consolidación y resaltó la importancia del proceso de aglomeración en las propiedades de los recubrimientos obtenidos. Encontrando que, cuanto mayor sea la concentración de sólidos de la suspensión de partida, menor será la temperatura de tratamiento térmico necesaria para obtener los aglomerados. Los aglomerados producidos por aspersion obtenidos a partir de suspensiones con alta cantidad de sólidos, producen recubrimientos con contenido de huecos más bajos que los obtenidos usando polvos de suspensiones con menor contenido de sólidos [36,41,42].

Vicent et al. [43] evaluaron la influencia de la distribución del tamaño de partícula bimodal (mezcla de partículas submicrométricas y nanométricas) en las propiedades de los recubrimientos, encontraron que los recubrimientos obtenidos a partir del polvo con distribución de tamaño bimodal conducen a mejores propiedades, mientras que los recubrimientos convencionales presentan el peor comportamiento al desgaste. Ambos materiales de alimentación nanoestructurados (comerciales y auto-preparados) dieron lugar a propiedades similares.

El uso de una distribución bimodal de tamaño de partículas submicrométrica-nanométrica, que comprende la suspensión precursora del polvo aglomerado por aspersión, puede dar lugar a beneficios significativos durante el procesamiento de la suspensión. Es decir, mayor contenido de sólidos y viscosidad más baja, conducen a mejores propiedades en los aglomerados resultantes, tales como una mayor densidad de aglomerado y una mejor fluidez [43]. Esto es particularmente interesante para la suspensión de alúmina, debido a las dificultades intrínsecas asociadas con la preparación de suspensiones concentradas de nanopartículas de alúmina como se informó en otro estudio [40]. La relación entre estas características de materia prima aglomerada y las propiedades finales del recubrimiento han sido poco tratadas en la literatura.

1.4.2 Aglomeración en tambor rotatorio

La aglomeración en tambor es un proceso que parte de polvos o partículas finas, que se llevan a un tamaño superior al inicial, adicionando un líquido aglomerante y un movimiento mecánico cíclico generalmente de tipo cascada, en el que cada partícula se desliza en dirección ascendente sobre la pared del tambor, rotando sobre su propio eje, hasta alcanzar una altura que corresponde a un porcentaje del diámetro del tambor, lo que favorece la interacción y la unión entre las partículas humectadas con un aglomerante. El control adecuado de los siguientes parámetros determina el éxito del proceso de aglomeración [35]:

- La mojabilidad del material a aglomerar por parte del aglomerante.
- El tipo de aglomerante (depende del tipo de material a aglomerar).
- La relación entre la masa inicial del polvo que se va aglomerar y la cantidad de aglomerante a adicionar (la cual depende del área superficial de las partículas que deben ser mojadas por el aglomerante y de su densidad).
- El control del suministro del líquido aglomerante (cantidad de aglomerante, tipo de boquilla, flujo de aire, viscosidad del líquido aglomerante).
- La velocidad de giro del tambor aglomerador.
- El ángulo de inclinación del tambor.

La masa inicial de polvo respecto a la cantidad de aglomerante adicionado es un factor determinante, pues a mayor cantidad de partículas menor es la probabilidad que todas las partículas entren en contacto con las gotas del aglomerante. Por lo tanto, la aglomeración no sería efectiva, resultando algunas partículas aglomeradas y muchas sin aglomerar. Por otro lado, si la cantidad de partículas es muy pequeña respecto a la cantidad de aglomerante, el contacto entre estas aumenta, generando partículas aglomeradas de gran tamaño.

Dado que los aglomerados finos requieren que las partículas presenten el suficiente, pero no exagerado contacto con el aglomerante, se debe controlar simultáneamente la cantidad de material alimentado al aglomerador con la cantidad de aglomerante. Esto se encuentra directamente relacionado con la capacidad de atomización de la boquilla para fragmentar el líquido aglomerante en pequeñas gotas, que puedan humectar adecuadamente las partículas.

Si bien la peletización en tambor ha sido ampliamente utilizada para aglomerar partículas de tamaño micrométrico obteniendo gránulos de orden milimétrico, su uso para aglomerar nanopartículas en aglomerados micrométricos aptos para el proceso de proyección térmica sólo ha sido reportado hasta el momento por Jhoman Alberto Arias de la Universidad de Antioquia y sus colaboradores [44,45]. Los autores, mediante el control de la velocidad de rotación del tambor, el tiempo de aglomeración y la aspersion de un aglomerante en particular obtuvieron micropartículas de circona aglomeradas, a partir de partículas de diámetro promedio de 50 nm. La morfología esférica y el tamaño micrométrico obtenido fue adecuado para su uso en la elaboración de recubrimientos mediante proyección térmica oxiacetilénica [44]. En otro estudio del mismo autor se reportó el uso de nanopartículas de TiO_2 aglomeradas para su uso en proyección térmica por llama oxiacetilénica, obteniendo recubrimientos finamente estructurados, con una estructura bimodal, constituida por partículas micrométricas convencionales y por partículas nanométricas o submicrométricas que conservan las propiedades de los polvos de partida, con baja porosidad y un espesor promedio de $249,92 \pm 25,90 \mu\text{m}$ [45].

1.5 DESGASTE EN RECUBRIMIENTOS NANOESTRUCTURADOS DE ALÚMINA Y ALÚMINA-TITANIA

El desgaste se define como la pérdida progresiva de material de una superficie sólida, debido a su movimiento respecto a otra en contacto relativo [46]. En dicho proceso, el material puede ser removido de la superficie y expulsado fuera de la región de contacto. También puede ser transferido a la otra superficie y quedarse adherido a ella o romperse y generar pequeñas partículas libres que pueden quedar, en parte, atrapadas en la zona de contacto. En el caso de que se produzca una transferencia de material, la pérdida de masa neta de la interfaz es cero, siendo una o ambas superficies desgastadas.

El desgaste ocurre a través de fenómenos mecánicos y químicos. Por todos los mecanismos, excepto por fatiga mecánica, ocurre mediante remoción gradual de material. Hay casos en los que el desgaste inicia por un mecanismo y avanza por uno u otros diferentes. En el proceso de desgaste se distinguen mecanismos principales que tienen en común la remoción de material debido al roce de las superficies; siendo los más comunes el adhesivo y el abrasivo [47,48].

El desgaste y la fricción entre materiales cerámicos sin lubricación están fuertemente influenciados por las condiciones de deslizamiento (esfuerzo de contacto y velocidad), temperatura y la presencia de humedad.

Los procesos de deformación que tienen lugar por contacto en seco entre materiales cerámicos se pueden clasificar como “dúctiles” o “frágiles” dependiendo principalmente de las condiciones de velocidad y carga. La deformación dúctil se produce generalmente cuando la velocidad y/o la carga aplicada a la zona de contacto es moderada respecto a la resistencia mecánica del material causando flujo plástico y desplazamiento del material en lugar de su eliminación; por lo tanto, el resultado es una baja fricción y poco desgaste. Por el contrario, la deformación frágil se caracteriza por fractura extensa a lo largo de los límites de grano producida cuando la velocidad y/o la carga

aplicada a la zona de contacto superan significativamente la resistencia mecánica del material. Este tipo de deformación puede ser dominado por altas tensiones de contacto y/o estar presente en sistemas donde uno de los cuerpos en contacto es mucho más duro que el otro. Los granos enteros de los cerámicos pueden desprenderse por fractura frágil y sus desechos se forman por la posterior fragmentación. El desgaste severo por lo general va acompañado de alta fricción [49]. Los mecanismos de desgaste por deformación dúctil y frágil para los cerámicos se ilustran en **Figura 1-6**.

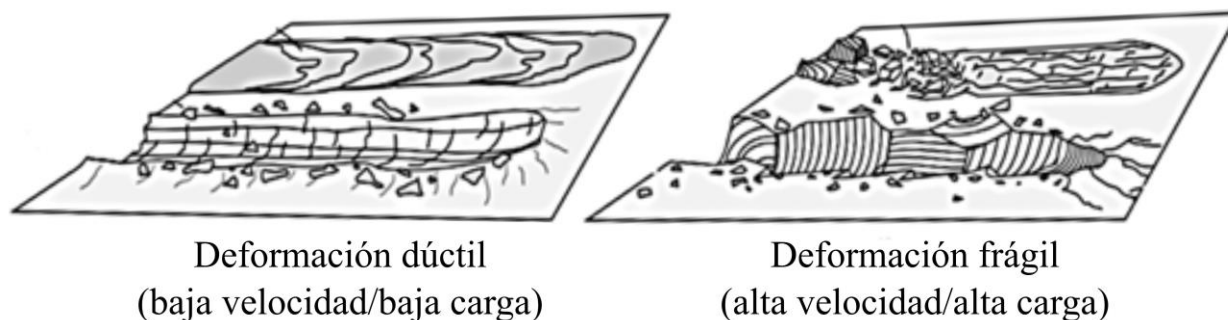


Figura 1-6. Esquema del desgaste por deformación dúctil y frágil en contacto cerámico-cerámico. Modificado de [49].

Las partículas en polvo que componen los materiales en contacto pueden ser liberadas durante el contacto o acumularse para formar capas de desechos en la superficie desgastada, modificando la topografía de la superficie y con ello las condiciones tribológicas.

Los recubrimientos cerámicos de alúmina y de cromita depositados por la técnica de proyección térmica, presentan dureza muy alta, excelente resistencia al desgaste y alta estabilidad térmica, que son esenciales para aplicaciones tribológicas [50]. En los últimos tiempos, las tecnologías de proyección térmica están evolucionando hacia el desarrollo de recubrimientos cerámicos nanoestructurados debido a sus propiedades mecánicas superiores en comparación con los recubrimientos convencionales.

La alúmina (Al_2O_3) es un material duro comúnmente usado para aplicaciones tribológicas. Los recubrimientos base Al_2O_3 se utilizan ampliamente para la protección de componentes sometidos a desgaste [50] y por lo tanto, la mejora en la calidad de estos recubrimientos es de especial interés [51–53]. Durante la última década, los recubrimientos nanoestructurados basados en Al_2O_3 han sido ampliamente estudiados, particularmente aquellos que contienen TiO_2 [15,28,40,54–59]. En este sentido, los investigadores están concentrando su atención en encontrar las condiciones experimentales para obtener recubrimientos más densos, mientras se mantiene la nanoestructura. El mejor resultado obtenido en los recubrimientos de alúmina obtenidos por proyección térmica implica la adición de bajas cantidades de titanía, ya que poseen mayor tenacidad, mayor resistencia al desgaste erosivo y abrasivo y mayor resistencia química en ambientes ácidos y alcalinos con una temperatura de trabajo hasta de $1649\text{ }^\circ\text{C}$, en comparación con recubrimientos de sólo Al_2O_3 [51].

Los recubrimientos nanoestructurados de alúmina y alúmina-titania obtenidos por proyección térmica, se obtienen a partir de partículas nanométricas aglomeradas que se funden parcialmente, reduciendo los efectos térmicos de la nucleación y el crecimiento del grano promovido por el procesamiento a alta temperatura y preservando así su nanoestructura inicial [54,60]. Durante la proyección térmica, una parte de las partículas aglomeradas se destruyen a medida que van volando hacia el sustrato, lo que permite obtener un recubrimiento con una estructura bimodal constituida por partículas completamente fundidas y otras parcialmente fundidas que les confiere propiedades multifuncionales [28,55,59,61,62]. La **Figura 1-7** muestra la sección transversal de un recubrimiento nanoestructurado y uno convencional de Al_2O_3 con 13 % en peso de TiO_2 depositados por proyección térmica por plasma a presión atmosférica (APS del inglés Atmospheric Plasma Spraying). El recubrimiento nanoestructurado está formado por un área fundida de Al_2O_3 - γ con áreas ricas en Ti^{4+} (más brillante en la micrografía) y aglomerados parcialmente fundidos, que contienen zonas ricas en Al_2O_3 - α y Al_2O_3 - γ + TiO_2 . Los recubrimientos nanoestructurados presentan una proporción de Al_2O_3 - α más alta que en los recubrimientos microestructurados, porque la fusión parcial de los aglomerados porosos evita la transformación total de alúmina α a alúmina γ . En los recubrimientos nanoestructurados el TiO_2 está uniformemente distribuido a lo largo de la microestructura, en comparación con los recubrimientos convencionales, en los cuales las áreas blancas reflejan un menor contenido de aluminio y un mayor contenido de Ti (**Figura 1-7**). Esta segregación comúnmente promueve la delaminación y reduce la resistencia al desgaste.

Investigaciones previas demostraron que los recubrimientos nanoestructurados de alúmina-titania poseen alta resistencia al desgaste abrasivo por deslizamiento en comparación con recubrimientos convencionales [63], dentro de los cuales, aquellos con aproximadamente 13 % en peso de TiO_2 muestran la mejor resistencia [64]. Su mejor desempeño puede estar asociado a un buen equilibrio entre la dureza y la tenacidad a la fractura [28,55,61]. Rico et al. [65] reportaron una dureza de 9,6 GPa para un recubrimiento convencional obtenido mediante APS y probado por nanoindentación a una carga máxima de 200 mN, empleando las mismas técnicas de obtención y caracterización esta vez para un recubrimiento nanoestructurado encontraron una dureza de 14 GPa para la zona completamente fundida y 9,7 GPa para la zona parcialmente fundida.

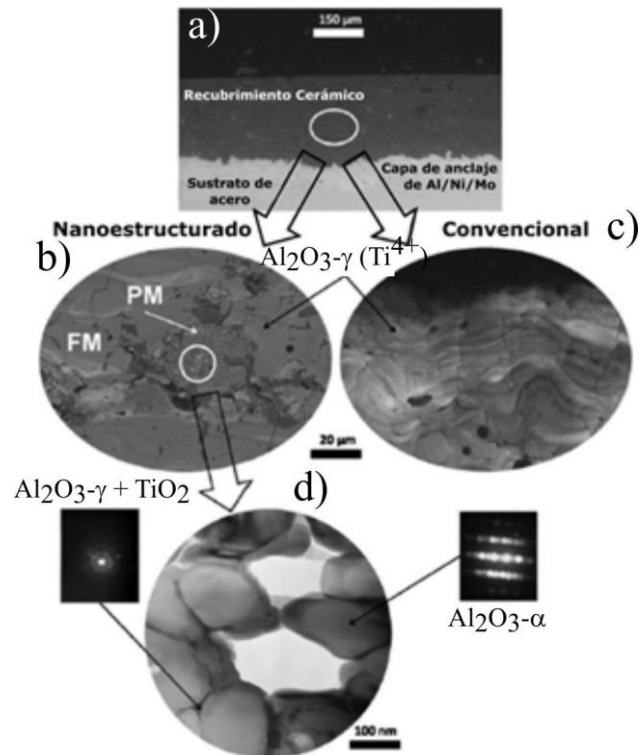


Figura 1-7. Estructura de recubrimientos de AT13 convencional y nanoestructurado depositados por APS. a) Sección transversal, b) Detalle del recubrimiento nanoestructurado con un aumento intermedio, c) Detalle del recubrimiento convencional con aumento intermedio, d) Imagen TEM que muestra la microestructura interna de las partículas parcialmente fundidas, También se incluyen patrones de difracción de electrones correspondientes a las nanopartículas y a la matriz. Modificado de [65].

Respecto al comportamiento tribológico de los recubrimientos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, un estudio realizado por Sánchez et al. [55] basado en experimentos realizados por contacto de tipo pin sobre disco, indicó que los recubrimientos nanoestructurados en general tenían una mayor resistencia al desgaste, como se ilustra en la **Figura 1-8**, que muestra la pérdida de masa para los diferentes recubrimientos. Todas las muestras de recubrimientos nanoestructurados probados mostraron valores de pérdida de masa similares, mientras que hubo diferencias en la pérdida de masa entre los recubrimientos convencionales. El menor coeficiente de fricción obtenido para los recubrimientos nanoestructurados, comparado con el de los recubrimientos convencionales en condiciones estándar (0,7 y 0,9; respectivamente), confirmó el mejor rendimiento tribológico de los recubrimientos nanoestructurados.

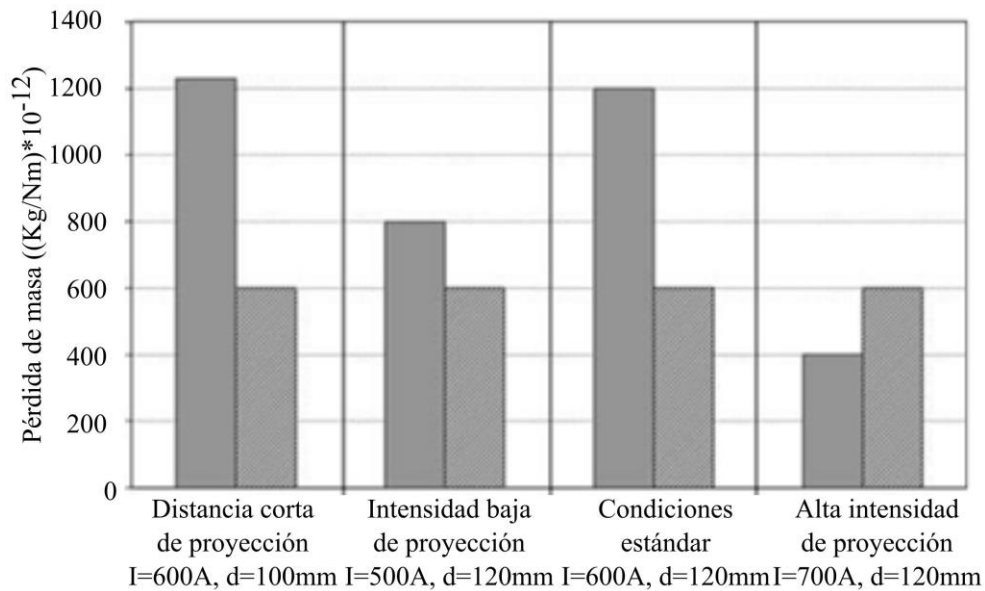


Figura 1-8. Pérdida de masa de recubrimientos convencionales (columnas gris) a recubrimientos nanoestructurados (columnas a rayas) determinada por experimentos bola-disco. Modificado de [55].

La presencia de áreas nanoestructuradas retenidas hace que la microestructura sea más dúctil y que por lo tanto, aumente la resistencia a la propagación de grietas, como ha sido reportado por varios autores [13,15,28,55,65,66].

La **Figura 1-9** muestra la pista de desgaste de un recubrimiento nanoestructurado y un recubrimiento convencional, obtenidos por APS, después de pruebas de deslizamiento por el método bola sobre disco. Se puede observar que la pista de desgaste sobre el recubrimiento nanoestructurado (**Figura 1-9b**) muestra una apariencia más lisa que la del recubrimiento convencional (**Figura 1-9a**). Durante el ensayo, se produjo un aumento de la delaminación en el recubrimiento convencional, dando lugar a grandes cráteres y grietas que se propagaron a través de los límites de los splats como resultado de las tensiones generadas durante el ensayo, resaltando la mala adherencia entre el sustrato y el recubrimiento.

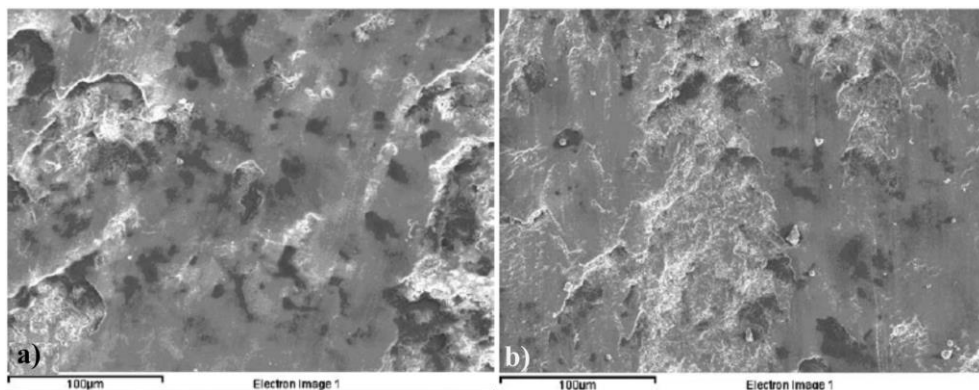


Figura 1-9. Comparación de la superficie desgastada después del ensayo de bola sobre disco a) recubrimiento convencional y b) recubrimiento nanoestructurado [55].

El principal mecanismo de desgaste en recubrimientos cerámicos microestructurados es el mecanismo abrasivo en el que el agrietamiento, la delaminación y la microfractura caracterizan el desgaste. En general los recubrimientos cerámicos microestructurados son más propensos al desgaste por deformación frágil que aquellos de estructura bimodal o nanoestructurados, a causa de su menor tenacidad a la fractura [67].

El control de la distribución y el porcentaje de áreas nanoestructuradas en los recubrimientos bimodales, son claves para sus propiedades anti-desgaste [40]. Algunos estudios que se realizaron a recubrimientos de alúmina-titania depositados mediante APS sugirieron que un porcentaje cercano al 15 o al 20 % en área de zonas nanoestructuradas sería la razón para la mejor resistencia al desgaste de estos recubrimientos [67–69].

De otra parte, a pesar de que la capacidad protectora en ambientes corrosivos, de los recubrimientos cerámicos depositados mediante proyección térmica ha sido puesta en duda, debido a la permeabilidad de gases y líquidos a través de los poros y grietas presentes en su estructura, en los últimos años se ha demostrado que un control detallado de los materiales de partida y de las condiciones utilizadas para su fabricación permiten obtener recubrimientos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ altamente protectores [70–72], lo que motivó a la búsqueda de recubrimientos que tengan la resistencia al desgaste y la capacidad de proteger sustratos metálicos de la corrosión, para que puedan ser candidatos a sustituir aquellas aplicaciones del cromoduro que están expuestas a altas exigencias de desgaste y corrosión. Aunque se han utilizado recubrimientos elaborados por proyección térmica para fines decorativos, este no es el interés de este proyecto y por lo tanto, no se buscará sustituir el cromo decorativo.

Capítulo 2

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este trabajo se han utilizado como materiales de partida: alúmina y alúmina con 13 y 40 % en peso de dióxido de titanio. Algunos de ellos son ampliamente utilizados como mecanismo de protección contra el desgaste y otros como barrera de protección frente a la corrosión, además son comercialmente disponibles y su procesamiento no es nocivo para el medio ambiente y la salud de las personas.

Dentro de las materias primas empleadas para obtener los recubrimientos cerámicos de estructura bimodal, se emplearon polvos comerciales aglomerados de la casa comercial Oerlikon-Metco. El polvo de Al_2O_3 tiene como referencia Oerlikon Metco 6103TM, la referencia del de Al_2O_3 -13% en peso de TiO_2 es Oerlikon Metco 6221TM y la del polvo de Al_2O_3 -40 % en peso de TiO_2 es Oerlikon Metco 131VFTM. Después de un proceso de selección de los materiales comerciales de partida se han escogido los de esta marca por sus características técnicas. No obstante, los polvos de Oerlikon Metco y los demás disponibles comercialmente en el país son importados y costosos y más aún si son producidos mediante procesos complejos como el de aglomeración, lo que pone en desventaja económica a la proyección térmica frente al bajo costo del cromoduro. Por lo anterior, se han utilizado polvos nanométricos que fueron aglomerados en el laboratorio, buscando obtener en los recubrimientos características similares a las de los polvos comerciales, con el fin de mostrar que en Colombia existe el conocimiento para procesar materias primas para proyección térmica mediante aglomeración y que este podría ser utilizado para producir materias primas para proyección térmica a partir de polvos que son importados en grandes cantidades para industrias que fabrican productos de consumo masivo y por lo tanto, el precio con el que llegan al país es lo suficientemente bajo como para que contribuyan a la competitividad de los recubrimientos elaborados por proyección térmica.

Por lo anterior, se utilizaron polvos nanométricos de Al_2O_3 y TiO_2 de la casa comercial US Research Nanomaterials y se aglomeraron por las técnicas de secado por aspersión y peletización

en tambor rotatorio. La primera técnica se empleó, puesto que es el principal método de aglomeración de los polvos comerciales. El segundo método se empleó ya que estudios anteriores realizados por los grupos de investigación Gipimme y Gimacyr de la Universidad de Antioquia, han demostrado su potencial aplicación en la elaboración de materiales de partida para el depósito de recubrimientos de estructura bimodal mediante proyección térmica por llama [73,74]. Además, es una técnica más amigable con el medio ambiente y más económica que la técnica de secado por aspersión.

Este capítulo tiene como objetivo describir la metodología empleada para obtener los recubrimientos de estructura bimodal mediante proyección térmica por llama y su posterior caracterización y evaluación. Para ello el trabajo se dividió en seis etapas: la primera referente a la caracterización de la materia prima utilizada, tanto los polvos aglomerados como los polvos nanométricos y los sustratos empleados; la segunda referente al estudio de los parámetros de aglomeración de los polvos nanométricos por las técnicas mencionadas; la tercera parte referente, al estudio de los parámetros de depósito de los recubrimientos, a través de simulación numérica con el software Jets & Poudres y la verificación experimental de la información arrojada por ésta; la cuarta parte, referente a la caracterización estructural de los recubrimientos obtenidos; la quinta parte referente a la caracterización mecánica y finalmente, la sexta parte referente a la evaluación del desempeño tribológico y capacidad protectora frente a la corrosión, con su respectiva comparación con recubrimientos de cromoduro comerciales. Un resumen de la metodología se muestra en la **Figura 2-1**.

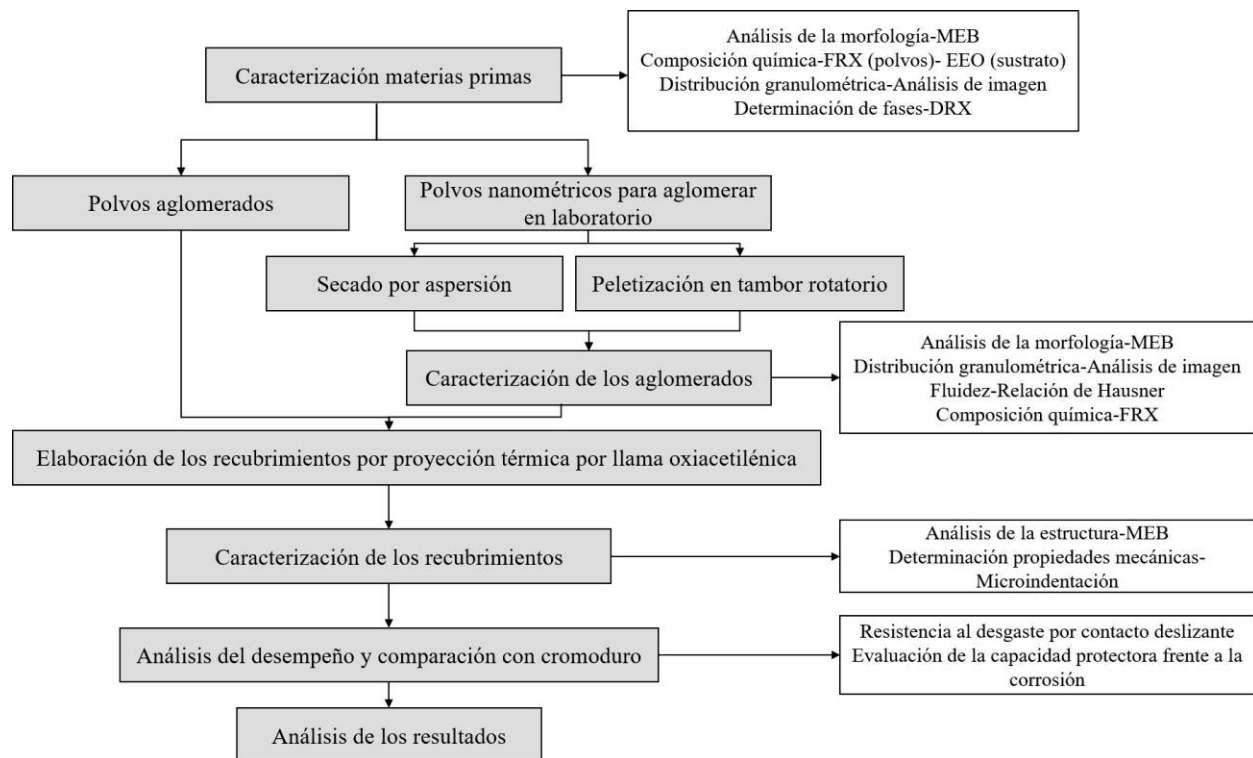


Figura 2-1. Esquema de la metodología experimental.

2.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

La caracterización de la materia prima se ha dividido en tres partes: la primera referente a los sustratos, la segunda referente a la caracterización de los polvos aglomerados comerciales y la tercera parte referente a los polvos nanométricos adquiridos para aglomeración en laboratorio.

2.1.1 Caracterización y preparación de los sustratos

Se usó como sustrato un acero de bajo carbono de tipo AISI/SAE 1020, el cual es muy sensible a la oxidación por su bajo contenido de carbono. La composición química de este material fue verificada por la técnica de espectrometría de emisión óptica (EEO) con un equipo marca Shimadzu, modelo OES 5500.

Los sustratos fueron preparados superficialmente mediante un chorro abrasivo de corindón para generar una rugosidad media en un rango (Ra) de 5-7 μm de acuerdo a la norma ASTM D7055-09 [75]. Los parámetros operativos del proceso de chorro abrasivo son mostrados en la **Tabla 2-1**. Luego del proceso de chorro abrasivo, los sustratos fueron limpiados en un baño de ultrasonido con etanol durante 5 minutos, con el fin de quitar todas las trazas de grasa y residuos de partículas de corindón que pudieran haber quedado.

Tabla 2-1. Parámetros operativos del proceso de chorro abrasivo.

Parámetro	Especificación
Abrasivo	Corindón
Diámetro de partículas (μm)	≈ 800
Diámetro de la boquilla salida del equipo (mm)	8
Presión de salida (psi)	≈ 87
Distancia entre la boquilla y el sustrato (mm)	≈ 100

2.1.2 Caracterización de los polvos

El análisis de composición química se realizó por fluorescencia de rayos X en un equipo de ARL OPTIM'X de ThermoFisher Scientific. La caracterización morfológica fue realizada mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) en un equipo de la marca JEOL JSM-6490LV y el tamaño de partícula se determinó mediante análisis digital de imagen con el software ImageJ, a partir de 4 imágenes tomadas por MEB, siguiendo el procedimiento gráfico que se muestra en la **Figura 2-2**. Las fases presentes fueron determinadas a partir de la identificación de los espectros obtenidos por la técnica de difracción de rayos X (DRX), para lo cual se usó un difractómetro marca Panalytical® referencia X'Pert PRO MPD con ánodo de Cu y filtro de Ni. Los picos de difracción fueron tomados en un ángulo de 2θ entre 20 y 70° a una velocidad de barrido entre $0,02$ y $0,013^\circ/\text{por paso}$. Se usó el software X'pert High Score de Panalytical para determinar las fases de los difractogramas obtenidos.

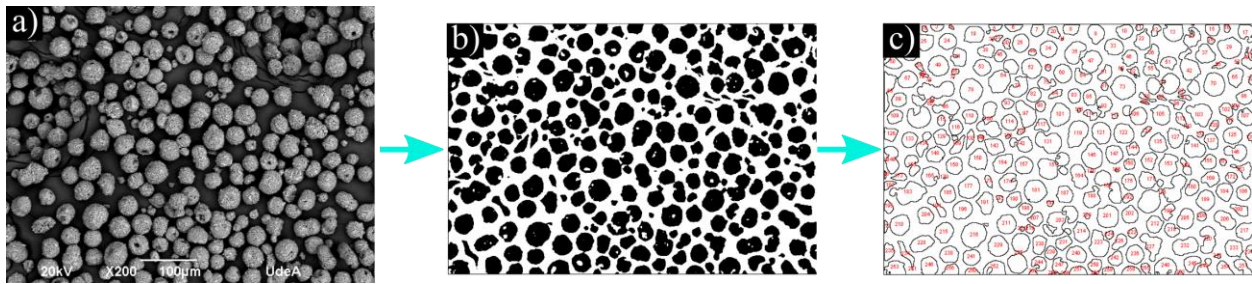


Figura 2-2. Descripción gráfica del método de análisis de imagen para determinar el tamaño de partícula de los polvos. a) Imagen MEB original, b) imagen de transformación blancos y negros, y c) imagen de conteo de partículas.

2.2 PROCESO DE AGLOMERACIÓN Y CARACTERIZACIÓN

Se emplearon las técnicas de secado por aspersión y peletización en tambor rotatorio para obtener polvos aglomerados de tamaño micrométrico de las mismas composiciones químicas que los polvos aglomerados comerciales. Una vez obtenidos los aglomerados, se caracterizaron de acuerdo a su morfología, distribución de tamaño y fluidez.

Se utilizó MEB para determinar la morfología de las partículas aglomeradas. La distribución de tamaño de partícula fue determinada mediante análisis digital de imagen con el software ImageJ, a partir de 4 imágenes tomadas por MEB, como se indicó anteriormente. La fluidez de los polvos se evaluó en términos de la relación de Hausner, determinada dividiendo el volumen aparente de una cantidad de partículas sin asentar entre el volumen aparente asentado [76]. Los polvos fluyen libremente si tienen una relación de Hausner $\leq 1,25$ [40,77]. El índice o relación de Hausner, es una medida que expresa la tendencia de un polvo a la compresión; como tal, es una medida de la capacidad de asentamiento de un polvo y permite evaluar la importancia relativa de las interacciones entre partículas. En un polvo que fluye libremente dichas interacciones son menos relevantes y la densidad aparente y la densidad por asentamiento tendrán valores más cercanos. En el caso de materiales de menor fluidez, generalmente existen interacciones mayores entre las partículas y se obtiene una diferencia mayor entre la densidad aparente y la densidad de asentamiento. El índice de Hausner refleja estas diferencias.

2.2.1 Secado por aspersión (spray drying)

Para aglomerar partículas nanométricas mediante secado por aspersión, se preparó una suspensión acuosa con diferentes contenidos de sólidos para cada sistema y se adicionó PVA al 2 % en peso como aglomerante, con el propósito de mejorar la resistencia de los aglomerados. Wang [78] reportó el uso de PVA como aglomerante en la preparación de aglomerados de ZrO_2 con 8 % en peso de Y_2O_3 , además se ha encontrado que el uso de un aglomerante puede aumentar el tamaño de los gránulos casi dos veces [79], así mismo se adicionó una mezcla de poliácridatos al 2 % en peso diluidos en agua como defloculante. Las condiciones de secado se muestran en la **Tabla 2-2**. La suspensión se mantuvo en agitación mecánica mientras era atomizada a una temperatura de 220

°C en un equipo Lab. Spray Dryer TP-S15. Luego del proceso de aglomeración, mediante tamizado se clasificaron y seleccionaron los gránulos cuyo tamaño estuviera en un rango entre las mallas 200 y 500 de la serie Tyler.

Tabla 2-2. Variables del proceso de aglomeración en secado por atomización.

Parámetros	AT0	AT13	AT40
Cantidad de sólidos (% volumen)	10	6,6	6
Flujo de alimentación (ml/min)*	7,33	6,96	5,8
Defloculante (% en peso)	0,5	0,33	0,3

*Valores equivalentes al 20, 18 y 15 % de la capacidad de la bomba peristáltica.

Para el proceso de secado se usó una boquilla neumática de dos flujos. El principio de funcionamiento de ésta se basa en la atomización de la suspensión en la corriente de gas portador comprimido (**Figura 2-3**). La atomización ocurre debido a la creación de altas fuerzas de fricción sobre la superficie del líquido, que causan la desintegración de éste en gotitas de aerosol. Este proceso depende de las propiedades de la suspensión (tensión superficial, densidad y viscosidad) y de las propiedades del gas de secado (velocidad y densidad) [39].

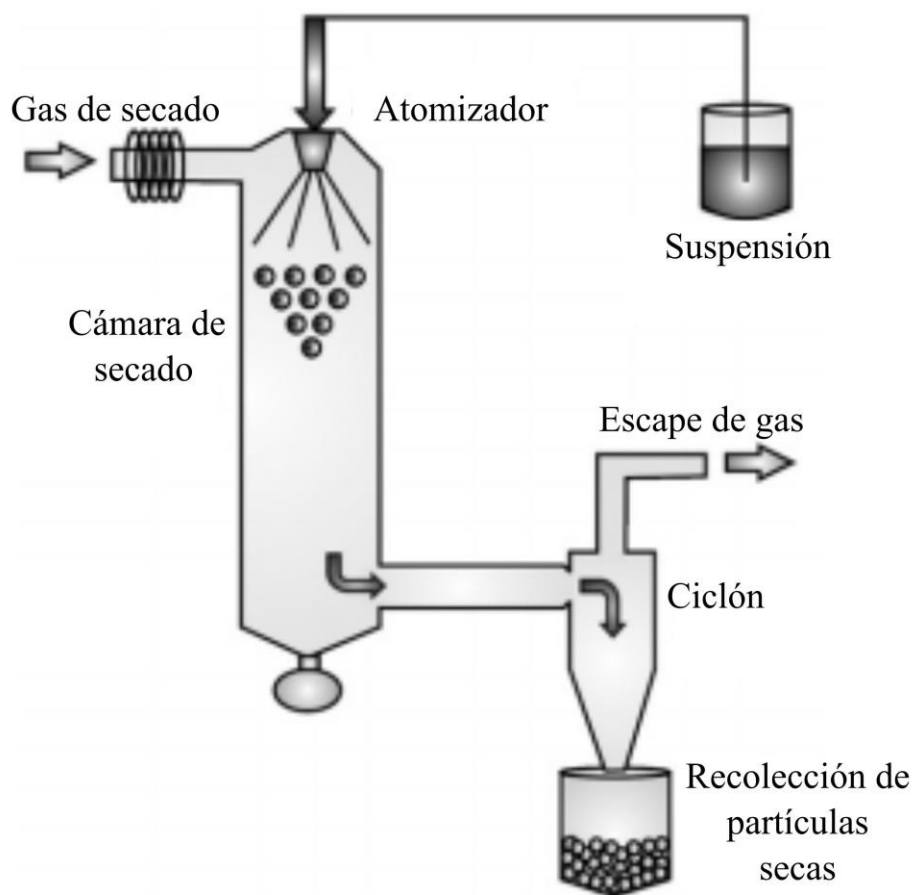


Figura 2-3. Representación esquemática del proceso de secado por aspersión con boquilla neumática de dos flujos. Modificado de [80].

2.2.2 Peletización en tambor rotatorio

El equipo utilizado para realizar el proceso de aglomeración por peletización fue diseñado y construido por el Grupo de Investigación de Materiales y Recubrimientos Cerámicos (Gimacyr) de la Universidad de Antioquia. El equipo consta de un motor Siemens (1LA7 080-6YC60) de 0,6 HP sujetado a una estructura de inclinación variable, con su respectiva graduación, que permite variar la inclinación entre 15-90°. El motor en funcionamiento transmite un movimiento rotacional a un tambor de acero inoxidable de 30 cm de diámetro (**Figura 2-4**), cuya velocidad de rotación con respecto al eje del motor es regulada por un variador Siemens Micromaster 420. El tiempo de funcionamiento es regulado por un temporizador EBC HQ 76293, con la escala de tiempo en segundos.

El aglomerante es adicionado al sistema por una bomba peristáltica Masterflex® L/S de Cole-Parmer Instrument Company, a una velocidad constante (ml/min) durante el tiempo de operación. Luego una boquilla de 426 μm de diámetro lo fragmenta en finas gotas (**Figura 2-4**), ya que en estudios previos se ha encontrado que se requiere de finas gotas de aglomerante para obtener partículas aglomeradas con una distribución granulométrica entre 5 y 100 μm , que es el tamaño adecuado para su uso como materia prima en proyección térmica. La inyección de gotas grandes puede generar partículas aglomeradas demasiado grandes ($> 100 \mu\text{m}$), las cuales se tratan de evitar en este proceso.



Figura 2-4. Peletizador en tambor rotatorio con detalle de la boquilla. Cortesía del Ing. Jhoman Alberto Arias.

Para la obtención de los aglomerados se usó como aglomerante una solución acuosa de PVA al 2% en peso, ya que estudios anteriores confirman su buena mojabilidad con partículas de alúmina

y titania [45]. Los parámetros de aglomeración de los polvos nanométricos se muestran en la **Tabla 2-3**, la mayoría de los parámetros fueron definidos y estudiados en trabajos anteriores [44,45].

Tabla 2-3. Variables del proceso de aglomeración en el tambor rotatorio.

Parámetros	AT0		AT13		AT40	
	-1	1	-1	1	-1	1
Cantidad de polvo (g)/ Volumen de aglomerante (ml)	1,8	2,75	1,3	1,8	1,2	1,3
Tiempo de aglomeración (s)	140	200	260	200	290	260
Velocidad de rotación del tambor (rpm)	80					
Inclinación del disco (°)	90					
Presión de inyección del aglomerante (MPa)	0,05					
Flujo de alimentación del aglomerante (ml/min)	2					

2.3 PROCESO DE SIMULACIÓN

Los resultados que se presentan en esta sección corresponden a estudios anteriores realizados por el grupo de investigación GIMACYR y que fueron utilizados en este proyecto como punto de partida para el depósito de los recubrimientos. El estudio completo se encuentra en la referencia [24].

Mediante simulaciones numéricas con el software Jets & Poudres [81] se pretende predecir el tratamiento térmico que experimenta una partícula durante el proceso de proyección térmica por llama oxiacetilénica [24]. “Este software ha sido elaborado con base en el código computacional GENMIX, el cual fue desarrollado por Spalding y Patankar [82] y mejorado a través de la inclusión de propiedades termodinámicas y de transporte relacionadas a las temperaturas locales y composición de las fuentes térmicas que éste simula. El código GENMIX fue diseñado para resolver ecuaciones diferenciales ordinarias parabólicas en 2D por el método de diferencias finitas. Requiere un bajo costo tanto de memoria como tiempo de computación, simula flujos estables en una dirección predominante en equilibrio térmico local y sin tener en cuenta efectos de recirculación o difusión en dicha dirección, también hace uso de una red computacional autoadaptable que se alarga o contrae sólo para cubrir las regiones de interés, lo cual explica el pequeño tiempo de computación requerido. El código de Jets & Poudres simula entonces flujos laminares y turbulentos de plasma o de llama por combustión, usando el clásico modelo de longitud de mezcla (mixing length)” [24].

Cadavid et al. [24] realizaron una completa caracterización de la llama producida en una antorcha Eutectic Castolin Terodyn 2000, la cual es empleada en este estudio. La antorcha está equipada con una recámara en donde se mezclan los gases antes de su combustión (por lo tanto, en la llama sólo se evidencian la zona primaria y la zona secundaria), para luego ser inyectados a través de una boquilla RL210 (**Figura 2-5**) que cuenta con 14 orificios por los que es expulsada la mezcla de gases y 14 orificios dispuestos circularmente, por los cuales es expulsado el material a proyectar en forma de polvo.

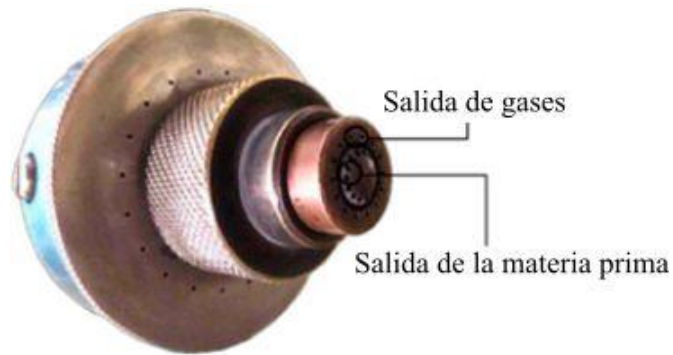


Figura 2-5. Boquilla RL210 de la antorcha Terodyn 2000™ [24].

En la **Figura 2-6** se muestra la longitud de cada una de las zonas identificadas en la llama con diferentes relaciones volumétricas acetileno: oxígeno. Se observa que la mayor longitud de la zona más caliente de la llama se obtiene cuando se tiene una relación volumétrica de acetileno: oxígeno de 1:4,0; siendo de 8,7 cm, con una diferencia de entre 1 y 2 cm con las otras relaciones de gases de combustión. Este estudio es muy importante para optimizar las condiciones de depósito de los recubrimientos, ya que permite identificar las características físicas (especialmente la longitud), de cada una de las zonas de las llamas que tienen diferente nivel de temperatura y por lo tanto, diferente grado de aporte térmico a las partículas.

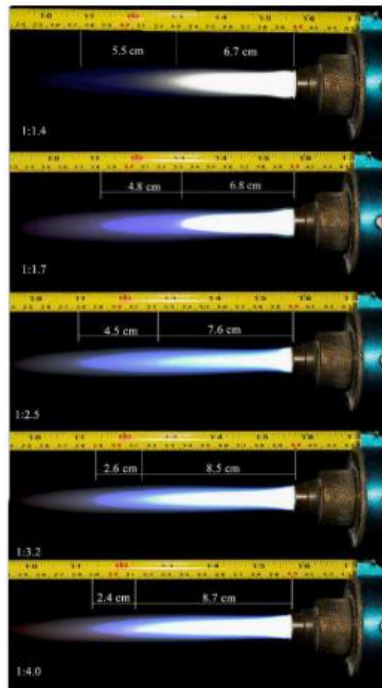


Figura 2-6. Longitud de las zonas de las llamas oxiacetilénicas producidas a partir de diferentes relaciones volumétricas de acetileno: oxígeno [24].

2.4 ELABORACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

A partir de los resultados presentados en el numeral anterior se determinaron las condiciones de depósito de cada recubrimiento, teniendo en cuenta que la estrategia convencional de fusión casi completa no se puede aplicar para proyectar polvos aglomerados, ya que, si estas partículas se funden total o casi completamente en la llama, el carácter nanométrico de la materia prima se perderá durante del depósito del recubrimiento. Por tanto, los parámetros de proyección deben optimizarse para producir condiciones (temperaturas y velocidades de partículas) que den lugar a una fusión parcial de los aglomerados (para evitar la pérdida completa de la nanoestructura) pero que conduzcan a un grado de fusión suficientemente alto para garantizar una deposición efectiva sobre el sustrato, manteniendo la formación de las zonas parcialmente fundidas [27].

La elaboración de los recubrimientos se realizó en una cámara de proyección térmica ARESTE I, desarrollada por el grupo Gipimme de la Universidad de Antioquia, equipada con una antorcha Eutectic-Castolin referencia Terodyn 2000 modificada (**Figura 2-5**). La cámara permite controlar las principales variables involucradas en el proceso de combustión.

A continuación, se detalla el proceso de elaboración de los recubrimientos con los tres tipos de materias primas.

2.4.1 Recubrimientos elaborados con materias primas comerciales

Las condiciones de proyección de los recubrimientos se muestran en las tablas: **Tabla 2-4**, **Tabla 2-5** y **Tabla 2-6**. Para el sistema de alúmina (AT0) se utilizaron llamas altamente oxidantes, cuya zona primaria es bastante larga, con el fin de promover un mayor tiempo de residencia de las partículas en la zona más caliente de estas llamas, dada la alta temperatura de fusión (≈ 2070 °C) del material a proyectar. Para la elaboración de estos recubrimientos además de variar el flujo de oxígeno, se varió el flujo de polvo, la distancia de proyección y las velocidades de la antorcha y el portamuestras, buscando obtener un recubrimiento de estructura bimodal lo más compacto posible. En el sistema de alúmina con aproximadamente 13 % en peso de titania (AT13) se utilizaron desde llamas neutras hasta altamente oxidantes, para lo cual se varió la cantidad de oxígeno, además el flujo de polvos, el rotojet y la velocidad de la antorcha y el portamuestras. En el sistema de alúmina con aproximadamente 40 % en peso de titania (AT40), por tener menor temperatura de fusión que los dos materiales anteriores, se utilizaron sólo llamas neutras, cuya longitud de la zona primaria es corta, además, se varió la distancia de proyección, el flujo de polvos, el rotojet y la velocidad de la antorcha. Las condiciones de depósito fueron escogidas de acuerdo con estudios previos del grupo de investigación y a los resultados que se obtuvieron en la etapa de depósito preliminar. Los polvos se inyectaron en la llama utilizando un flujo de 17 l /min de nitrógeno con una presión de 0,27 MPa como gas de arrastre.

Tabla 2-4. Condiciones de proyección sistema Alúmina (AT0).

Condiciones de proyección	Valores				
Código de la muestra (AT0-#)	1	2	3	4	5
Flujo de oxígeno (l/min)	55	70			
Flujo de acetileno (l/min)	22				
Flujo de polvos (g/min)	11,4	8	12,6	8,4	
Distancia de proyección (cm)	9	7,5	10	9	
Temperatura de precalentamiento (°C)	≈ 290				
Pases de proyección	6	15	10	6	
Presión de aire (MPa)	0,21				
Pases de precalentamiento	3				
Velocidad de la antorcha (cm/s)	0,72	0,51	5		
Velocidad del portamuestras (Rpm)	116	104	4		
Rotojet	RPA3				

Tabla 2-5. Condiciones de proyección sistema Alúmina con 13% en peso de TiO₂ (AT13).

Condiciones de proyección	Valores								
Código de la muestra (AT13-#)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Flujo de oxígeno (l/min)	37	55	70						
Flujo de acetileno (l/min)	22								
Flujo de polvos (g/min)	13	13,2	13,2	13,2	17,7	10,2	8,7	9,6	9,6
Distancia de proyección (cm)	9								
Temperatura de precalentamiento (°C)	≈ 290								
Pases de proyección	6								
Presión de aire (MPa)	0,21								
Pases de precalentamiento	3								
Velocidad de la antorcha (cm/s)	0,67								0,59
Velocidad de portamuestras (Rpm)	116							104	116
Rotojet	RPA3		RPAF	RPA3					
Enfriamiento del sustrato a 7,5 cm	no			si	no	si			

Tabla 2-6. Condiciones de proyección sistema Alúmina con 40% en peso de TiO₂ (AT40).

Condiciones de proyección	Valores		
	1	2	3
Código de la muestra (AT40-#)	1	2	3
Flujo de oxígeno (l/min)	37		
Flujo de acetileno (l/min)	22		
Flujo de polvos (g/min)	11,4	15,6	12
Distancia de proyección (cm)	7,5	11	7,5
Temperatura de precalentamiento (°C)	≈300		
Pases de proyección	6		8
Presión de aire (MPa)	0,21		
Pases de precalentamiento	3		
Velocidad de la antorcha (cm/s)	0,67		0,59
Velocidad del portamuestras (rpm)	116		
Rotojet	RPA3		RPAF
Enfriamiento al sustrato a 7,5 cm	no		si

2.4.2 Recubrimientos elaborados a partir de polvos aglomerados mediante secado por aspersión

A partir de los parámetros de proyección estudiados en los recubrimientos elaborados con polvos comerciales y de acuerdo con los resultados de las simulaciones numéricas, se eligieron los parámetros de proyección de los recubrimientos obtenidos a partir de polvos aglomerados en laboratorio mediante secado por aspersión. Los parámetros seleccionados para cada composición se muestran en la **Tabla 2-7**.

Tabla 2-7. Condiciones de proyección recubrimientos elaborados a partir de polvos aglomerados mediante secado por aspersión.

Condiciones de proyección	AT0A	AT13A	AT40A
Flujo de oxígeno (l/min)	75	70	37
Flujo de acetileno (l/min)	22		
Flujo de polvos (g/min)	9		
Distancia de proyección (cm)	9		
Temperatura de precalentamiento (°C)	≈302	≈304	≈310
Pases de proyección	10	6	10
Presión de aire (MPa)	0,21		
Flujo de N ₂ (l/min)	17		
Pases de precalentamiento	3		
Velocidad de la antorcha (cm/s)	0,51		
Velocidad de portamuestras (Rpm)	127		
Rotojet	RPA3		

2.4.3 Recubrimientos elaborados a partir de polvos aglomerados mediante peletización en tambor

Al igual que para los recubrimientos elaborados a partir de polvos aglomerados en laboratorio mediante secado por aspersión, los parámetros de depósito de los polvos aglomerados por peletización se establecieron a partir del conocimiento adquirido con los resultados de las simulaciones numéricas y de los recubrimientos depositados con polvos comerciales. Dichos parámetros se muestran en la **Tabla 2-8**. Para las composiciones AT0 y AT13 se empleó la relación de gases acetileno: oxígeno de 1:3,2; debido a que se encontró que en esta relación el aporte térmico de la llama a las partículas era adecuado para producir recubrimientos densos con presencia de zonas parcialmente fundidas. Por otro lado, la composición AT40, por su alto contenido de TiO₂, presenta una temperatura de fusión inferior respecto a las composiciones AT0 y AT13. Esto implica que con una relación de gases de 1:3,2 las partículas se funden completamente, es decir, no se conservaba la naturaleza nanométrica de los polvos aglomerados. Por ello, se utilizó la relación estequiométrica 1:1,7; la cual presenta una mayor temperatura que las otras relaciones, pero una longitud de la zona más caliente inferior, por lo cual el aporte térmico a las partículas es menor.

Tabla 2-8. Condiciones de proyección recubrimientos elaborados a partir de polvos aglomerados mediante peletización en tambor.

Condiciones de proyección	AT0P	AT13P	AT40P
Flujo de oxígeno (l/min)	70		37
Flujo de acetileno (l/min)	22		
Flujo de polvos (g/min)	9		
Distancia de proyección (cm)	9		
Temperatura de precalentamiento (°C)	≈290		
Pases de proyección	7	6	
Presión de aire (MPa)	0,21		
Flujo de N ₂ (l/min)	17		
Pases de precalentamiento	3		
Velocidad de la antorcha (cm/s)	0,56	0,51	
Velocidad de portamuestras (Rpm)	116	127	
Rotojet	RPA3		

2.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS

2.5.1 Caracterización estructural

Las muestras fueron preparadas teniendo en cuenta la norma ASTM E1920-03 [83]. Se montaron en resina epóxica y se cortaron de forma compresiva utilizando un disco diamantado. Después del corte, se realizó un desbaste con papel abrasivo de SiC de diferentes granos con una secuencia de

P320, P600, P1000 y P2000. Por último, se realizó un pulido con pasta de diamante de 1 μm con su respectivo dispersante. La velocidad de rotación en la máquina de pulido fue entre 200-300 rpm, acorde a lo estipulado en la norma, con el fin de minimizar el desprendimiento de material del recubrimiento que pudiera afectar los análisis.

El espesor, el porcentaje de zonas parcialmente fundidas y la porosidad de los recubrimientos fue determinado utilizando el software libre de análisis de imágenes ImageJ. Para el cálculo del espesor se tomaron 5 medidas de espesor a 10 campos de visión de cada recubrimiento, según la norma ASTM B487-13 [84]. Para la cuantificación del porcentaje de zonas parcialmente fundidas se tomaron 10 campos de visión de los recubrimientos a las mismas magnificaciones y por análisis digital de imagen se cuantificaron las regiones. El porcentaje de porosidad fue determinado siguiendo el método B de la norma ASTM E2109-14 [85], se utilizaron 10 campos de visión tomados de manera que abarquen la mayor área posible del recubrimiento. Para realizar la identificación entre las zonas parcialmente fundidas y la porosidad, primero se seleccionaron las zonas parcialmente fundidas y se colorearon en negro, luego se realizó la cuantificación de estas áreas. Por otro lado, la imagen completa se binarizó y la asignación de la distribución de las áreas negras se realizó de la siguiente manera: poros + área parcialmente fundida = área total de partículas negras, poros (área total de partículas negras - áreas que ya se habían cuantificado) y áreas parcialmente fundidas (área de partículas negras seleccionadas).

Adicionalmente, se analizó la estructura bimodal de los recubrimientos, presencia de grietas, partículas sin fundir empleando la técnica de MEB en el equipo descrito anteriormente en el análisis de los polvos de partida.

2.5.2 Caracterización mecánica, tribológica y capacidad protectora frente a la corrosión

Teniendo en cuenta los criterios de selección mostrados en la **Tabla 2-9**, se seleccionaron los mejores parámetros de depósito de los recubrimientos. A estos recubrimientos se les realizó la caracterización mecánica, tribológica y la evaluación de la capacidad protectora frente a la corrosión.

Tabla 2-9. Criterios de selección de parámetros de depósito de los recubrimientos.

Parámetro	Valor
Tipo de estructura	Bimodal
Zonas parcialmente fundidas (%)	10-50
Espesor (μm)	100-300

Las medidas de dureza se realizaron en la superficie pulida de los recubrimientos empleando un microindentador Shimadzu G20 series, bajo la norma ASTM C1327-15 [86] para indentaciones Vickers y bajo la norma ASTM C1326-13 [87] para indentaciones Knoop. En ambos casos, se realizó la curva de calibración variando la carga entre 100 y 500 g, se realizaron 10 medidas por cada carga. Esto con el fin de encontrar la carga crítica a la cual la recuperación elástica del

recubrimiento es insignificante respecto a su deformación plástica, sin que se presente agrietamiento excesivo. Por lo tanto, se considera que no hay una sobreestimación ni una subestimación de la dureza del material. Por otro lado, la dureza Knoop fue utilizada para calcular el módulo de elasticidad (E), utilizando el método de Marshall [88]. Para lo cual se realizaron 20 indentaciones Knoop por cada muestra a la carga crítica, la cual fue aplicada durante 15 s distribuyendo las huellas en toda la superficie de la muestra.

Dado el carácter bimodal de la estructura de los recubrimientos, el resultado de las propiedades mecánicas puede estar muy sesgado o distribuirse ampliamente, por lo que se realizaron 20 mediciones a las que se les aplicó un análisis de Weibull, la distribución Weibull tiene el mérito de ser simple para adaptarse a este problema, y se ha utilizado ampliamente para describir una amplia gama de problemas, incluidas las propiedades mecánicas de los materiales frágiles. Se basa en "la hipótesis del eslabón más débil", lo que significa que la falla más grave controla el ensayo [89,90]. Los recubrimientos elaborados mediante proyección térmica que poseen en su estructura defectos como porosidad y grietas, están sujetos a la teoría del eslabón más débil, porque estas áreas tienen la mayor probabilidad de falla y por lo tanto, la distribución de Weibull puede ser una alternativa interesante para determinar su propiedades mecánicas [91]. La distribución Weibull de dos parámetros se puede describir como:

$$F(x) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{x}{x_0} \right)^m \right] \quad 2-1$$

Donde $F(x)$ es la función de probabilidad de densidad acumulada; x es el dato de la propiedad analizada; x_0 es el valor característico por debajo del cual se encuentra el 63,2% de los datos y m es el módulo de Weibull. Los parámetros de la distribución Weibull son el módulo de Weibull, m , que refleja la dispersión de datos dentro de la distribución y el factor de escala, x_0 , que da el 63,2% de la densidad acumulada. La gráfica de Weibull es la técnica más común y fácil para obtener el módulo de Weibull. Una gráfica de Weibull se puede dibujar reordenando la Ecuación 2-2 y aplicando logaritmo natural dos veces. Por lo tanto, x_0 y m pueden ser determinadas graficando la siguiente ecuación:

$$\ln \left\{ \ln \left[\frac{1}{1-F(x)} \right] \right\} = \beta [\ln(x) - \ln(x_0)] \quad 2-2$$

El valor de $F(x)$ se obtiene mediante la disposición de los datos en orden ascendente y dejar

$$F(x) = \frac{i-0.5}{n} \quad i = 1 \dots n \quad 2-3$$

donde i es el i -ésimo elemento en un conjunto de datos ascendente y n es el número total de datos [89].

Por otra parte, las pruebas de desempeño tribológico se realizaron en seco sobre la superficie de los recubrimientos tal cual se depositaron (en inglés As-sprayed) y pulidos a la mínima rugosidad (R_a), posible. El método utilizado para realizar estos ensayos fue el de bola sobre disco, siguiendo algunas de la recomendaciones de la norma ASTM G99 [46]. El tribómetro fue desarrollado por los grupos Gipimme y Gimacyr de la Universidad de Antioquia y es mostrado en la **Figura 2-7**.



Figura 2-7. Tribómetro utilizado en las pruebas de desempeño tribológico.

La bola utilizada como contracuerpo en los ensayos de desgaste es de alúmina sinterizada de 6 mm de diámetro y tiene una dureza Vickers de $18,0 \pm 0,5$ GPa, mientras que el disco corresponde al sustrato recubierto. Todos los ensayos se realizaron a temperatura ambiente con una velocidad de rotación lineal de 0,06 m/s, una carga de 10 N, un radio de giro de 3 mm y 20000 ciclos. Un sensor montado sobre el brazo del soporte de la bola mide las fuerzas resultantes de la fricción entre la bola y el disco giratorio. El coeficiente de fricción fue registrado por el software del equipo, a partir de la relación de la fuerza tangencial (F_T) y la fuerza normal (F_N) o carga, como se muestra en la Ecuación 2-4.

$$f = \frac{F_T}{F_N} \quad 2-4$$

La tasa de desgaste (TD) fue calculada utilizando la Ecuación 2-5

$$T.D = \frac{\text{Volumen de desgaste}}{\text{Carga} \cdot \text{distancia recorrida}} = \frac{A_d 2\pi r_f}{P 2\pi r_f N_c 1000} = \frac{A_d}{P N_c 1000} \quad 2-5$$

Donde T.D. es la tasa de desgaste en mm^3/Nm , A_d es el área del perfil de la huella dejada en el ensayo de desgaste en μm^2 , r_f es el radio de huella de fricción de la bola contra la muestra en mm, P es la carga normal aplicada en N y N_c es el número de ciclos efectuados en el ensayo. Los ensayos se realizaron por duplicado. Con el fin de determinar la tasa de desgaste T.D, se realizaron 10 medidas del perfil de cada una de las huellas producidas, utilizando un rugosímetro portátil de contacto Surtronic S-100 Series (Taylor-Hobson, Inglaterra) equipado con un software que permite calcular el área del perfil de la huella producida.

Finalmente, para evaluar la capacidad protectora frente a la corrosión se utilizó la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE), la cual se utilizó para realizar medidas a diferentes tiempos (1 día, 7 días, 14 días y 21 días) de exposición de la superficie del recubrimiento a un ambiente salino. Los ensayos se realizaron en un potenciostato/galvanostato GAMRY Interface 1000TM. La celda electroquímica utilizada estaba compuesta por el acero al carbono con el recubrimiento que hace las veces de electrodo de trabajo, un contra-electrodo de platino, un electrodo de referencia de Calomel saturado SCE y como electrólito se usó una solución acuosa

con 3,5 % en peso de NaCl, los ensayos realizados se hicieron bajo las especificaciones de la norma ASTM G106-89 [92]. Una onda sinusoidal de 10 mV fue aplicada variando la frecuencia entre 10 KHz y 0,01 Hz. La celda electroquímica fue encerrada en una celda de Faraday para evitar los efectos de señales eléctricas externas. El área de exposición del recubrimiento al electrolito fue de 1 cm². Igualmente, se realizaron curvas de polarización potenciodinámicas al potencial de corrosión para 21 días de exposición, se calculó la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y las constantes de Tafel anódica y catódica, las cuales fueron usadas para determinar la velocidad de corrosión de cada muestra. Se utilizó una velocidad de barrido de 0,167 mV/s. Los datos fueron analizados en el software EC-LABTM. Después de los ensayos de corrosión las muestras fueron observadas mediante MEB, utilizando un equipo de referencia FEI Quanta FEG 650, con el propósito de identificar la composición química elemental de los productos de corrosión mediante la técnica de Espectrometría de Energía Dispersiva (EED).

Los resultados de desempeño tribológico y de capacidad protectora frente a la corrosión se compararon numéricamente con los resultados obtenidos en muestras de cromoduro comercial, cuyo desempeño tribológico y resistencia química fue evaluada de igual forma que para los recubrimientos depositados mediante proyección térmica, según lo descrito anteriormente.

Capítulo 3

RESULTADOS Y ANÁLISIS: CARACTERIZACIÓN MATERIA PRIMA

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS SUSTRATOS

La composición química del acero utilizado como sustrato se muestra en la **Tabla 3-1**.

Tabla 3-1. Composición química del acero AISI 1020 usado como sustrato.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu
0,18	0,26	0,87	0,026	0,01	0,07	0,06	0,06	0,07

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS AGLOMERADOS

En la **Tabla 3-2** se muestra la composición química de cada polvo, tal como fue suministrada por el fabricante. Se observa que el polvo Oerlikon Metco 6103TM está compuesto de alúmina en un 99,9% en peso, a su vez el polvo Oerlikon Metco 6221TM está compuesto de alúmina y aproximadamente 13 % en peso de TiO₂, con pequeñas cantidades de otros óxidos y el polvo Oerlikon Metco 131VFTM presenta un contenido de TiO₂ de 47,33 % en peso.

Tabla 3-2. Composición química de los polvos aglomerados (% en peso).

Polvo	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₂	Otros
6103	99,9	0,005	0,001	0,01	0,01	0,007	0,045
6221	~ 86	~13	-	-	-	-	1
131VF	50,98	47,33	0,253	0,05	0,0120	0,0259	1,35

De acuerdo con las imágenes de MEB mostradas en la **Figura 3-1**, se pudo establecer que los polvos corresponden a aglomerados de partículas submicrométricas para el caso de los de referencia 6103TM y 6221TM y submicrométricas y nanométricas para el polvo 131VFTM, todos ellos con tratamientos térmicos de densificación que les permiten alcanzar un bajo grado de

sinterización. En la **Figura 3-1a y d**, se observa que el polvo 6103TM presenta una mediana esfericidad y un mediano grado de compactación. Por su parte, en la **Figura 3-1b y e** se muestra la morfología del polvo 6221TM, compuesto de partículas submicrométricas aglomeradas con morfología esférica tipo dona. En la **Figura 3-1c y f** se muestra el polvo 131VFTM, se observa que es altamente esférico y algunas pocas partículas presentan un hueco en la mitad, similar a la morfología tipo dona, por las características de la imagen de MEB se puede suponer que en este polvo las partículas nanométricas corresponden a TiO₂, que por ser más denso su tonalidad es más clara que la de las partículas submicrométricas que corresponderían a la Al₂O₃.

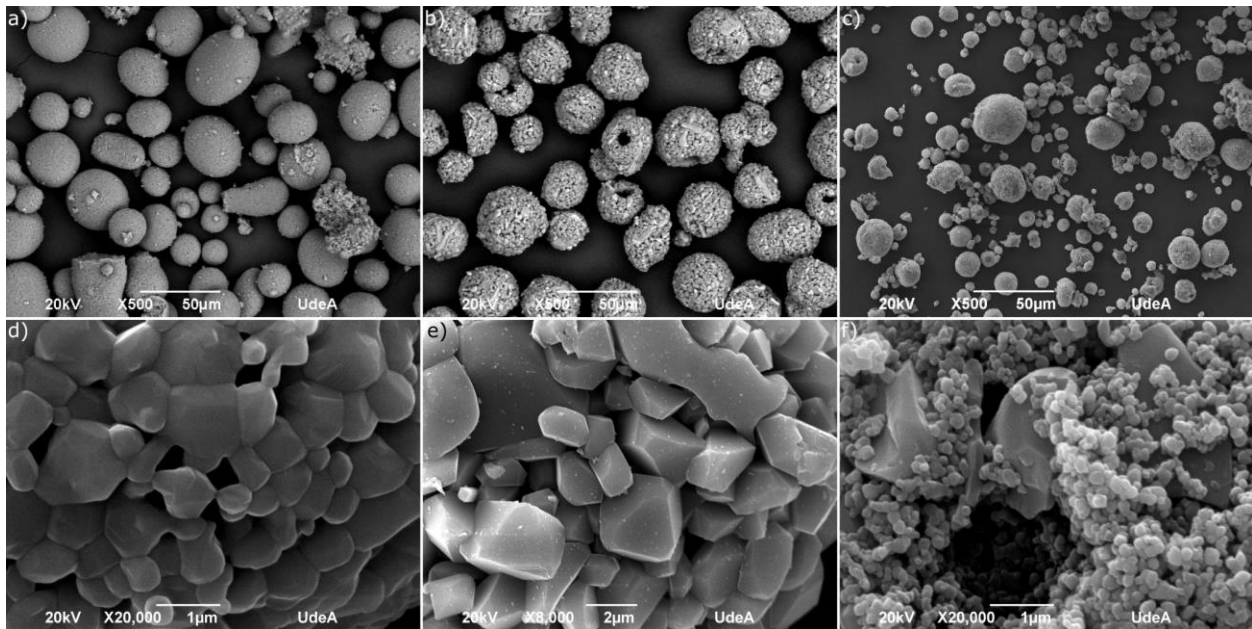


Figura 3-1. Morfología de los polvos Oerlikon Metco a) y d) 6103TM, b) y e) 6221TM y c) y f) 131VFTM.

La distribución granulométrica de los polvos se muestra en la **Figura 3-2**. Se observa que todos los polvos presentan una distribución de tamaño monomodal. En la **Figura 3-2a** se indica que el polvo 6103TM tiene una distribución de tamaño de partícula entre 4 µm (d_{10}) y 39 µm (d_{90}). Por otro lado, en la **Figura 3-2b** se indica que el polvo 6221TM tiene una distribución granulométrica entre 7,5 µm (d_{10}) y 37 µm (d_{90}). Por último, la distribución granulométrica del polvo 131VFTM (**Figura 3-2c**) indica que éste presenta un rango entre 2,5 µm (d_{10}) y 18,33 µm (d_{90}).

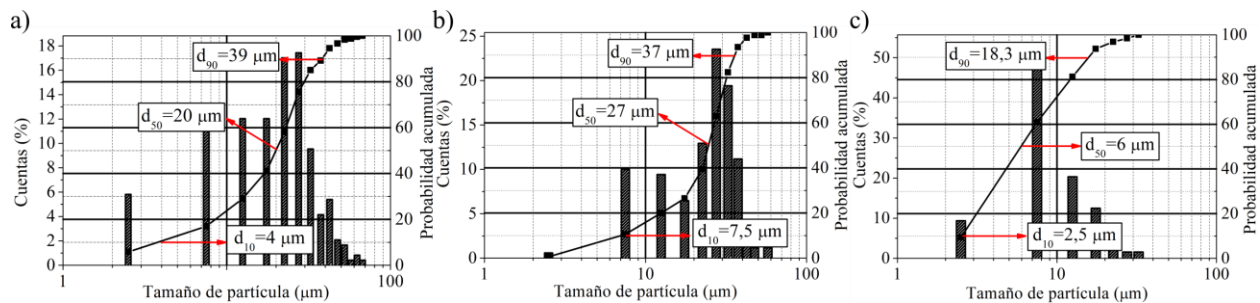


Figura 3-2. Distribución granulométrica de los polvos Oerlikon Metco a) 6103TM, b) 6221TM y c) 131VFTM.

En la **Figura 3-3** se muestran los espectros DRX de los polvos estudiados. En la **Figura 3-3a** se observa que el polvo 6103 está compuesto principalmente por alúmina α , en la **Figura 3-3b** se observa que el polvo 6221 presenta alúmina α , rutilo y presencia de titanatos de aluminio del tipo $TiAl_2O_5$. Por último en la **Figura 3-3c** se observa presencia de alúmina α , titanatos de aluminio y algunas trazas de la fase anatasa en el polvo 131VF.

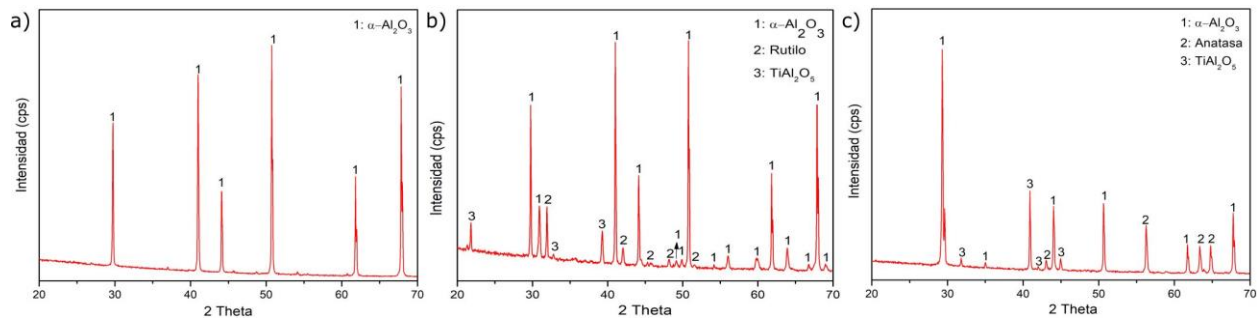


Figura 3-3. Espectro de difracción de los polvos Oerlikon Metco a) 6103TM, b) 6221TM y c) 131VFTM.

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS NANOMÉTRICOS UTILIZADOS PARA ELABORAR PARTÍCULAS MICROMÉTRICAS AGLOMERADAS EN EL LABORATORIO

Los resultados de la composición química de los polvos obtenida por FRX se muestran en la **Tabla 3-3**, donde se observa más del 99 % de pureza en ambos polvos.

Tabla 3-3. Composición química de los polvos nanométricos (% en peso).

Polvo	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Otros (Max)
Alúmina	99,05	0,33	0,62
Dióxido de titanio	-	99,9	0,1

La morfología de los polvos se muestra en la **Figura 3-4**. Se observa en la micrografía tomada por MEB que el polvo Al₂O₃-US está ligeramente aglomerado, presentando formas irregulares, como se puede apreciar en la **Figura 3-4a**. Según el fabricante, el polvo tiene un tamaño de partícula nominal $d_{50} = 80$ nm. Por otro lado, en la **Figura 3-4b** se muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión (MET) del polvo TiO₂-US reportada por el proveedor, donde se observa que efectivamente corresponde a un polvo de tamaño nanométrico con $d_{50} = 18$ nm.

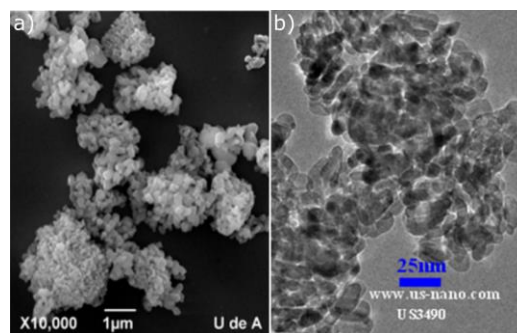


Figura 3-4. Morfología de los polvos de a) Al₂O₃-US y b) TiO₂-US (Fuente: US Research Nanomaterials).

El espectro de DRX de los polvos es presentado en la **Figura 3-5**, donde se puede apreciar que ambos polvos tienen una excelente cristalinidad y están constituidos principalmente de una sola fase. En el caso del polvo Al_2O_3 -US está constituido principalmente por la fase alúmina alfa. Esta fase tiene estructura cristalina rombohedral y el polvo TiO_2 -US contiene la fase anatasa principalmente.

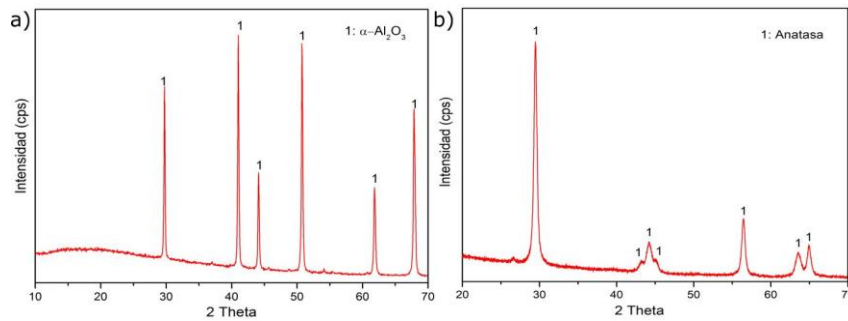


Figura 3-5. Espectro DRX de los polvos a) Al_2O_3 -US, b) TiO_2 -US.

En la **Tabla 3-4** se muestra un resumen de las características de los polvos empleados como materia prima para elaborar los recubrimientos por proyección por llama.

Tabla 3-4. Resumen de las principales características de los polvos empleados.

Polvo	Composición química	Fabricante	Procesamiento	Distribución tamaño partícula d_{10} - d_{50} - d_{90} (μm)	Morfología de las partículas
6103 TM	Al_2O_3	Oerlikon-Metco	aglomerada y sinterizada	4-20-39	Esférica
6221 TM	$\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 13\%$ en peso de TiO_2			7,5-27-37	Dona
131VF TM	$\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 40\%$ en peso de TiO_2			2,5-6-18,3	Esférica
Al_2O_3 -US	Al_2O_3	US Research Nanomaterials	Síntesis	0.05-0.4	Irregular
TiO_2 -US	TiO_2		Síntesis	0.018	Irregular

Capítulo 4

RESULTADOS Y ANÁLISIS: POLVOS AGLOMERADOS EN LABORATORIO

En la **Figura 4-1** se muestran los aglomerados primarios, siendo evidente que algunas de las partículas aglomeradas mediante secado por aspersión (**Figura 4-1a, b y c**) tienden a tener un hueco en el centro (tipo dona) y el empaquetamiento de las nanopartículas que las conforman es más deficiente que el de las nanopartículas aglomeradas mediante peletización en tambor, lo que las hace más porosas (**Figura 4-1d, e y f**). El mayor grado de compactación evidenciado en los aglomerados primarios obtenidos mediante peletización, se debe posiblemente a que la interacción de las partículas que los constituyen se da durante su deslizamiento sobre la pared sólida del tambor y la rotación sobre su mismo eje, mientras que en los gránulos obtenidos mediante secado por aspersión la interacción de las partículas se da en un medio líquido (el agua de la suspensión) o gaseoso (el aire caliente utilizado para evaporar el líquido), los cuales ejercen menos compresión a cada uno de los gránulos, en comparación con la aplicada por la pared del tambor. El alto grado de compactación de las partículas aglomeradas mediante peletización ha sido reportado por otros autores [73,93]. Al ser más compactos los aglomerados obtenidos por peletización son más resistentes a la disgregación que los aglomerados mediante aspersión.

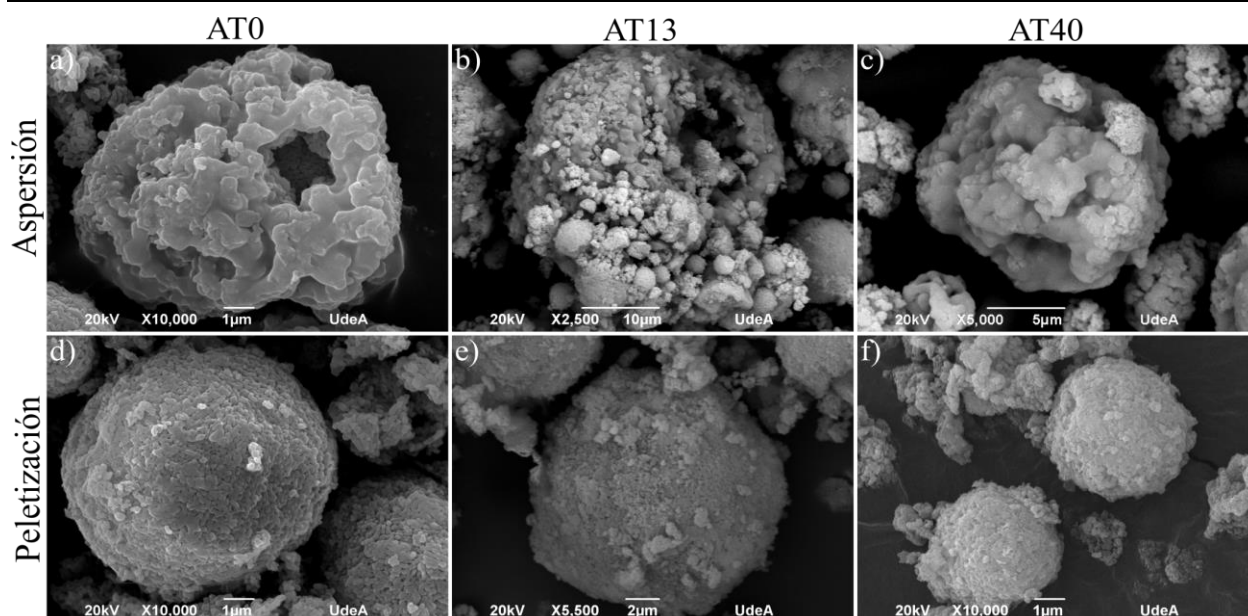


Figura 4-1. Morfología de los aglomerados primarios a) AT0A, b) AT13A, c) AT40A, d) AT0P, e) AT13P, f) AT40P.

Adicionalmente, fue evidente el crecimiento progresivo de los aglomerados primarios de alúmina (AT0) tanto por secado mediante aspersión, como por los granulados por peletización, lo que da como resultado gránulos con pequeños gradientes de tamaño desde los primarios hasta llegar a los secundarios (**Figura 4-2a y d**). Por su parte, en los aglomerados AT13 y AT40, las diferencias en el tamaño entre los diferentes gránulos son significativas, lo que da como resultado gránulos muy pequeños acompañados de gránulos grandes, con baja o nula presencia de partículas intermedias, (**Figura 4-2b, c, e y f**). Lo anterior puede estar asociado a la diferencia en las fuerzas electrostáticas de la alúmina y del óxido de titanio, que a medida que van creciendo los gránulos puede tener un efecto mayor causando segregaciones, por lo que los aglomerados primarios están constituidos preferencialmente por cada una de las especies y estos crecen hasta que las fuerzas electrostáticas propias del material predominante se lo permiten y posterior a ello, dichos aglomerados primarios se unen de manera súbita dando lugar a partículas grandes de aglomerados secundarios, sin que haya una cantidad importante de aglomerados primarios que crecen hasta alcanzar el tamaño de los secundarios.

Normalmente después del proceso de aglomeración por aspersión, las partículas son expuestas a un tratamiento térmico de densificación, en el cual se busca disminuir la porosidad y aumentar la cohesión entre las partículas. Sin embargo, en este proyecto no se realizó el tratamiento térmico, con el propósito de disminuir los costos de producción del recubrimiento y los impactos ambientales asociados al proceso de sinterización.

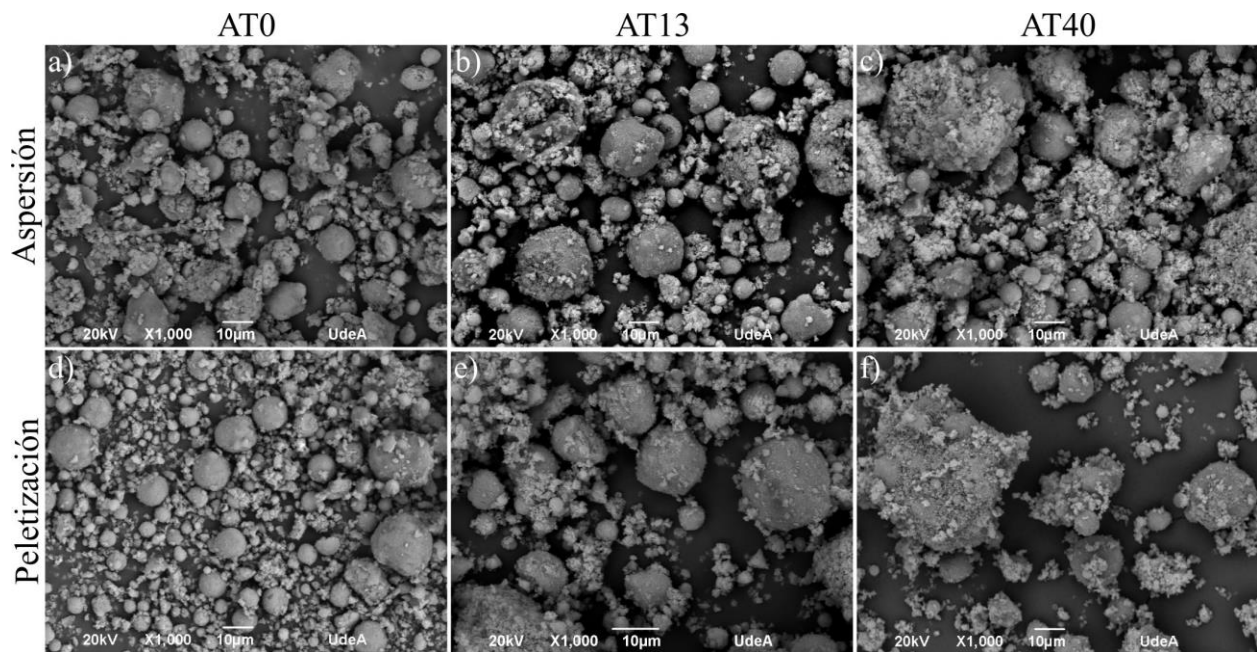


Figura 4-2. Detalle de morfología de los polvos aglomerados a) AT0A, b) AT13A, c) AT40A, d) AT0P, e) AT13P, h) AT40P.

Por su parte, en la **Figura 4-3** se muestra la distribución de tamaño de partícula de los aglomerados. Se pudo establecer que los gránulos presentan una distribución de tamaño monomodal homogénea, con presencia de partículas inferiores a $25\ \mu\text{m}$ (tamaño de abertura de la malla 500). Esto puede deberse a que algunos de los aglomerados secundarios con baja cohesión se disgregaron durante el tamizado, causando la obstrucción de esta malla, impidiendo el paso de las partículas más finas. Las distribuciones de tamaño de tipo monomodal suelen tener bajos niveles de empaquetamiento [94] por lo que los gránulos obtenidos deben tener alta fluidez en los sistemas de alimentación de las antorchas de proyección térmica.

En general se aprecia que los polvos AT0 alcanzan un mayor tamaño y que la mayoría de las partículas están distribuidas en varios tamices, mientras que para los AT13 y AT40, la mayoría está concentrada en uno o máximo dos tamices. Esto último puede estar asociado a la dificultad para el crecimiento progresivo de los aglomerados primarios que estaría asociado a la diferencia en las fuerzas electrostáticas entre la alúmina y el óxido de titanio y por ello este grado de concentración es máximo para los polvos con mayor contenido de TiO_2 .

Es factible que con las distribuciones de tamaño de los aglomerados obtenidas se logren recubrimientos de estructura bimodal homogéneos y compactos, ya que se tienen tamaños de partícula inferiores a $10\ \mu\text{m}$ que es probable que se fundan completamente con la energía entregada por la llama y hay otras partículas con tamaños superiores a $20\ \mu\text{m}$, las cuales es posible que sólo fundan en la superficie, quedando retenidas partículas nanométricas sin fundir en el núcleo de los aglomerados.

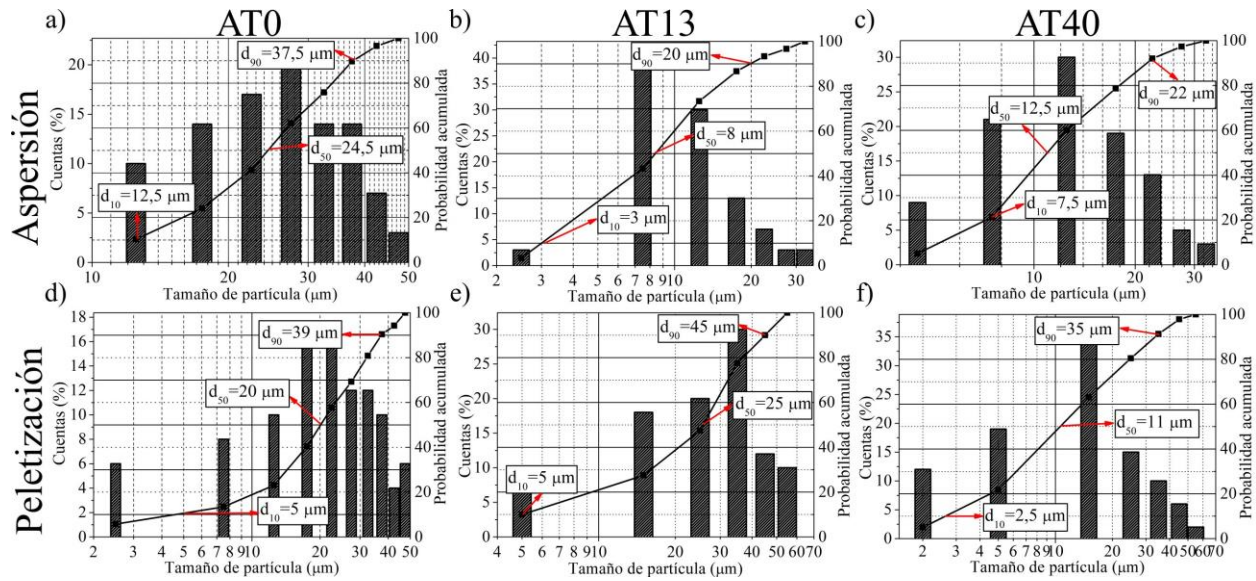


Figura 4-3. Distribución de tamaño de partícula de los polvos aglomerados a) AT0A, b) AT13A, c) AT40A, d) AT0P, e) AT13P, f) AT40P.

En la **Figura 4-4** se muestra la relación de Hausner de los polvos aglomerados (la incertidumbre de la medida es 1ml y es la misma en todas las muestras), se observa que presentan una relación inferior a 1,25, lo que indica su buena fluidez, salvo el polvo AT40P, el cual presenta una relación de 1,34. Los valores de Hausner encontrados son acordes a los reportados en la literatura para polvos aglomerados por secado por aspersión. Sánchez et al. [40] encontraron relaciones de Hausner de 1,2 y 1,16 para polvos de AT13 con contenidos de sólidos en la suspensión de 10 y 15 % en volumen, respectivamente.

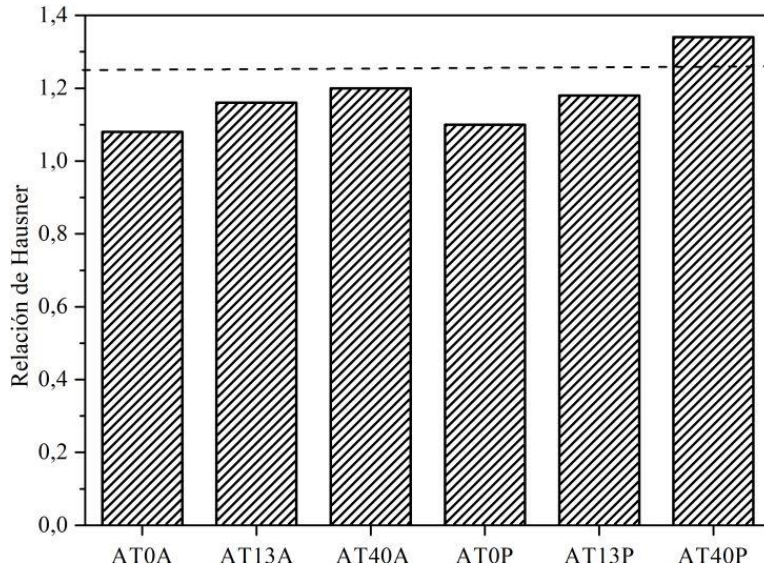


Figura 4-4. Relación de Hausner de los polvos aglomerados en laboratorio.

En la Tabla 4-1 se muestra la composición química de los polvos aglomerados, se observa que los porcentajes tanto de la alúmina como de la titania están en los rangos de cada composición. Lo que evidencia la buena homogeneización de las mezclas.

Tabla 4-1. Composición química porcentual de los polvos aglomerados en el laboratorio.

Óxido	AT13A	AT40A	AT13P	AT40P
Al ₂ O ₃	87,98±0,16	63,859± 0,24	86,838 ±0,17	62,649 ±0,24
TiO ₂	11,54±0,16	35,38 ±0,24	12,71± 0,17	36,81 ±0,24
SO ₃	0,155±0,0079	0,261± 0,013	0,177± 0,0088	0,249 ±0,012
SiO ₂	0,10±0,0067	0,0721 ± 0,0063	0,095 ±0,0066	0,0607 ±0,006
CaO	0,09±0,004	0,0716 ± 0,0036	0,079 ±0,0039	0,0651 ± 0,0033
Fe ₂ O ₃	0,06±0,002	0,0413 ± 0,0021	0,0597 ±0,003	0,0463± 0,0023
P ₂ O ₅	0,03±0,005	0,0476± 0,0043	0,0258± 0,0034	0,107 ±0,0074
K ₂ O	0,01±0,001	-	-	-
CuO	0,008±0,0029	0,0147 ± 0,0028	0,0087 ±0,0025	-
NiO	0,007±0,0006	0,0083 ± 0,0008	0,0066 ±0,0006	0,0096 ±0,0008
ZnO	0,004±0,0006	0,0055±0,0006	0,0052 ±0,0005	0,0034± 0,0007
MnO	-	0,0027± 0,001	0,0016 ±0,0008	-
WO ₃	-	-	-	0,006 ±0,0029

En **Tabla 4-2** se muestra un resumen de las características de los polvos aglomerados.

Tabla 4-2. Resumen de las características de los polvos aglomerados.

Polvo	Composición química	Técnica de aglomeración	Procesamiento	Distribución tamaño partícula d ₁₀ - d ₅₀ -d ₉₀ (µm)	Morfología de las partículas	Relación de Hausner
AT0A	Al ₂ O ₃	Secado por aspersión	Aglomerados y tamizados	12,5-24,5-37,5	Esférica porosa y tipo dona	1,08
AT13A	Al ₂ O ₃ ≈13 % en peso de TiO ₂			3-8-20		1,16
AT40A	Al ₂ O ₃ ≈40 % en peso de TiO ₂			7,5-12,5-22		1,2
AT0P	Al ₂ O ₃	Peletización en tambor rotatorio		5-20-39	Esférica densa	1,1
AT13P	Al ₂ O ₃ ≈13 % en peso de TiO ₂			5-25-45		1,18
AT40P	Al ₂ O ₃ ≈40 % en peso de TiO ₂			2,5-11-35		1,34

Capítulo 5

RESULTADOS Y ANÁLISIS: RECUBRIMIENTOS

Este capítulo está dedicado a mostrar los resultados y análisis de los recubrimientos depositados. Está dividido en cuatro partes; la primera parte referente a la caracterización de la estructura (porosidad, zonas parcialmente fundidas, espesor), la segunda parte corresponde a la evaluación de las propiedades mecánicas (dureza y módulo de elasticidad) por microindentación, la tercera parte está dedicada a la evaluación del desempeño tribológico y finalmente la cuarta parte está dedicada a la evaluación de la capacidad protectora frente a la corrosión.

5.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Es importante resaltar que, uno de los objetivos críticos en la optimización de los parámetros de depósito es controlar la densidad de las zonas parcialmente fundidas (ZPF), es decir, la densidad de los aglomerados parcialmente fundidos incrustados en la estructura del recubrimiento. Dependiendo de las condiciones de proyección y las características del material de partida, como el tamaño y la morfología, las ZPF pueden ser porosas, como el polvo inicial, o más densas [16]. Las ZPF porosas pueden aparecer en recubrimientos depositados a partir de polvos de bajo grado de compactación, cuyas partículas no alcanzan a sinterizarse adecuadamente durante la proyección, ni la parte fundida del aglomerado se infiltra completamente en el núcleo de la parte no fundida. Por otra parte, las zonas densas aparecen cuando una parte del aglomerado de partículas o casi por completo se ha infiltrado dentro de pequeños capilares del núcleo no fundido, sea en la fuente de calor o al impactar con el sustrato [16] (**Figura 5-1**). Es importante señalar que introduciendo zonas parcialmente fundidas porosas o densas en el recubrimiento se obtiene una estructura bimodal con propiedades muy diferentes e incluso opuestas a la de los recubrimientos de estructura monomodal, que los hacen útiles para una variedad de aplicaciones. Por ejemplo, para aplicaciones de barrera térmica y sellado mecánico, la presencia de zonas parcialmente fundidas porosas es primordial. Por otro lado, para aplicaciones tribológicas, las zonas parcialmente fundidas densas son absolutamente necesarias para inducir altos niveles de resistencia al desgaste [31].

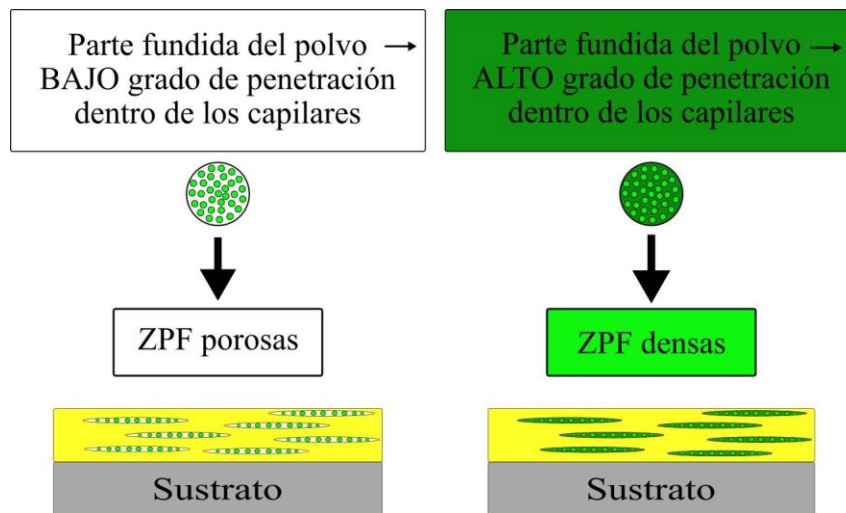


Figura 5-1. Esquema de la formación de ZPF porosas y densas en la estructura del recubrimiento durante el proceso de proyección. Modificado de [16].

En esta sección se muestran los resultados de las mejores condiciones de depósito encontradas. En la **Tabla 5-1** se listan las condiciones de depósito finales para los recubrimientos estudiados. Se observa que la relación acetileno: oxígeno para las composiciones AT0 y AT13 fueron de 1:3,4 y 1:3,2, respectivamente, la cual corresponde a una llama oxidante con una longitud de aproximadamente 8,5 cm en la zona más caliente. Por otro lado, para la composición AT40 se usó una relación 1:1,7, la cual corresponde a la llama neutra con una longitud en su zona más caliente de 6,8 cm, se encontró que las otras relaciones fundían completamente las partículas, resultando en un recubrimiento de estructura monomodal. Así mismo, para el depósito del recubrimiento AT40C se empleó un rotojet para enfriamiento localizado de la llama para evitar la fusión completa de las partículas y preservar el carácter nanométrico de los polvos en la estructura del recubrimiento.

Tabla 5-1. Condiciones de depósito de los recubrimientos.

Condiciones de proyección	AT0 C	AT13 C	AT40 C	AT0 A	AT13 A	AT40 A	AT0 P	AT13 P	AT40 P
Flujo de oxígeno (l/min)	75	70	37	75	70	37	70	70	37
Flujo de acetileno (l/min)	22								
Flujo de polvos (g/min)	9		12	10,8	9				
Distancia de proyección (cm)	9								
Temperatura de precalentamiento (°C)	302	304	310	302	304	310	302	304	310
Pases de proyección	7	8	10	10	6	6	8	6	10
Presión de aire (MPa)	0,21								
Flujo de N ₂ (l/min)	17								
Pases de precalentamiento	3								
Velocidad de la antorcha (cm/s)	0,29	0,59		0,51			0,56	0,51	
Velocidad de portamuestras (Rpm)	46,1	116		127			116	127	
Rotojet	RPA3		RPAF	RPA3					
Enfriamiento del sustrato	No	Si							

En la **Figura 5-2** se muestra una imagen de MEB correspondiente a la superficie de los recubrimientos depositados. Las columnas de la imagen corresponden al tipo de materia prima empleado para depositar los recubrimientos y las filas corresponden a la composición química. Se observa que los recubrimientos AT40 exhiben una alta porosidad interconectada producto del mal apilamiento de las partículas, debido al bajo aporte térmico de la llama neutra a las partículas en vuelo, la cual como ya se indicó tuvo que ser utilizada para evitar la fusión total de los aglomerados. Como consecuencia de esto, los recubrimientos tienen una pobre cohesión entre los *splats* y no son densos. De los tres tipos de materias primas evaluadas para la composición AT40 la que mejores resultados muestra es la materia prima comercial, es decir, el polvo Oerlikon Metco 131VFTM.

Por otro lado, en la **Figura 5-2a** se observa que la superficie del recubrimiento AT0C presenta una pobre formación de *splats*, con partículas esféricas parcialmente fundidas (compuestas por partículas submicrométricas), que proporcionan una pobre cohesión entre los *splats* del recubrimiento. Por su parte, sobre la superficie de los recubrimientos AT0A y AT0P se observó mayor grado de aplanamiento de los *splats*, lo cual indica una mayor fusión de las partículas depositadas, lo que puede estar asociado al menor tamaño de éstas (12–37 y 5–39 μm respectivamente). Además es evidente que los *splats* del recubrimiento depositado a partir de los polvos AT0A tienen un menor grado de fusión que aquellos del elaborado con los polvos AT0P, lo cual puede deberse a que los polvos aglomerados por aspersión son más porosos que los polvos aglomerados por peletización, (**Figura 4-1**) y por lo tanto, la transferencia de calor por conducción

al interior de las partículas AT0A es menos eficiente. Es de resaltar que, durante la proyección de los polvos aglomerados por aspersion, se disgregaron algunas de las partículas que los conforman, generando un flujo de partículas intermitente. Lo anterior puede ser atribuido a que la unión entre las nanopartículas no era muy fuerte y por lo tanto, ellas tienden a disgregarse en el sistema de vibración del distribuidor de polvos y sobre todo debido al cambio de presión que experimentan al salir por la boquilla.

Con respecto a la composición AT13, los splats de los recubrimientos presentaron un mayor grado de fusión y por lo tanto, de aplanamiento respecto a los de AT0, siendo el depositado a partir del polvo AT13A el que presenta mayor cantidad de partículas sin fundir, (**Figura 5-2d, e y f**). Al igual que para el caso de los recubrimientos AT0, esto puede deberse a la menor transferencia de calor por conducción al interior de las partículas que se produciría en el polvo AT13A dada su mayor porosidad. En este caso se utilizó el mismo tipo de llama oxidante y el mismo flujo de polvos para los tres recubrimientos depositados, lo que descartaría el efecto de estos dos parámetros en el grado de fusión de las partículas AT13C, AT13A, AT13P. Además, debido a la morfología porosa que presentan los polvos aglomerados por aspersion, la masa de cada uno de los gránulos es baja y por lo tanto, dada la configuración de la boquilla de la antorcha Terodyn 2000TM, (**Figura 2-5**), la posibilidad de que estas partículas entren a la zona más caliente de la llama disminuye, resultando una mayor cantidad de partículas parcialmente fundidas. En la **Figura 5-3** se muestra un corte transversal de una simulación numérica realizada a la llama, en la que se observa que la región por donde salen los polvos es de menor temperatura que aquella por donde sale la llama y si los gránulos no tienen la masa suficiente para vencer la turbulencia de la zona más caliente de la llama tendrán dificultad para ingresar en ella y por lo tanto, la posibilidad de ser completamente fundidos será baja.

En el caso de los recubrimientos AT40, en términos generales su superficie contiene gran cantidad de partículas parcialmente fundidas con muy bajo grado de aplanamiento de los splats, lo que se debe a una combinación perjudicial de dos factores, a saber: *i*) la baja temperatura de fusión de la mezcla de Al₂O₃ con aproximadamente 40 % en peso de TiO₂ y *ii*) el pequeño tamaño de las partículas que constituyen los aglomerados, 2,5-18,3 μm para los AT40C, de 7,5-22 μm para los AT40A y 2,5-35 μm para los AT40P. Lo anterior obligó al uso de una llama neutra (relación volumétrica de acetileno:oxígeno de 1:1,7), que aunque puede fundir algunas de las partículas más pequeñas, no alcanza a fundir las más grandes, pues la longitud de la zona más caliente es más corta que la de las llamas oxidantes y cuando se intentó proyectar los polvos de la composición química AT40 con llamas oxidantes (incluso ligeramente oxidantes), la totalidad de las partículas se funden proporcionando una estructura monomodal, que no es el objetivo de este estudio.

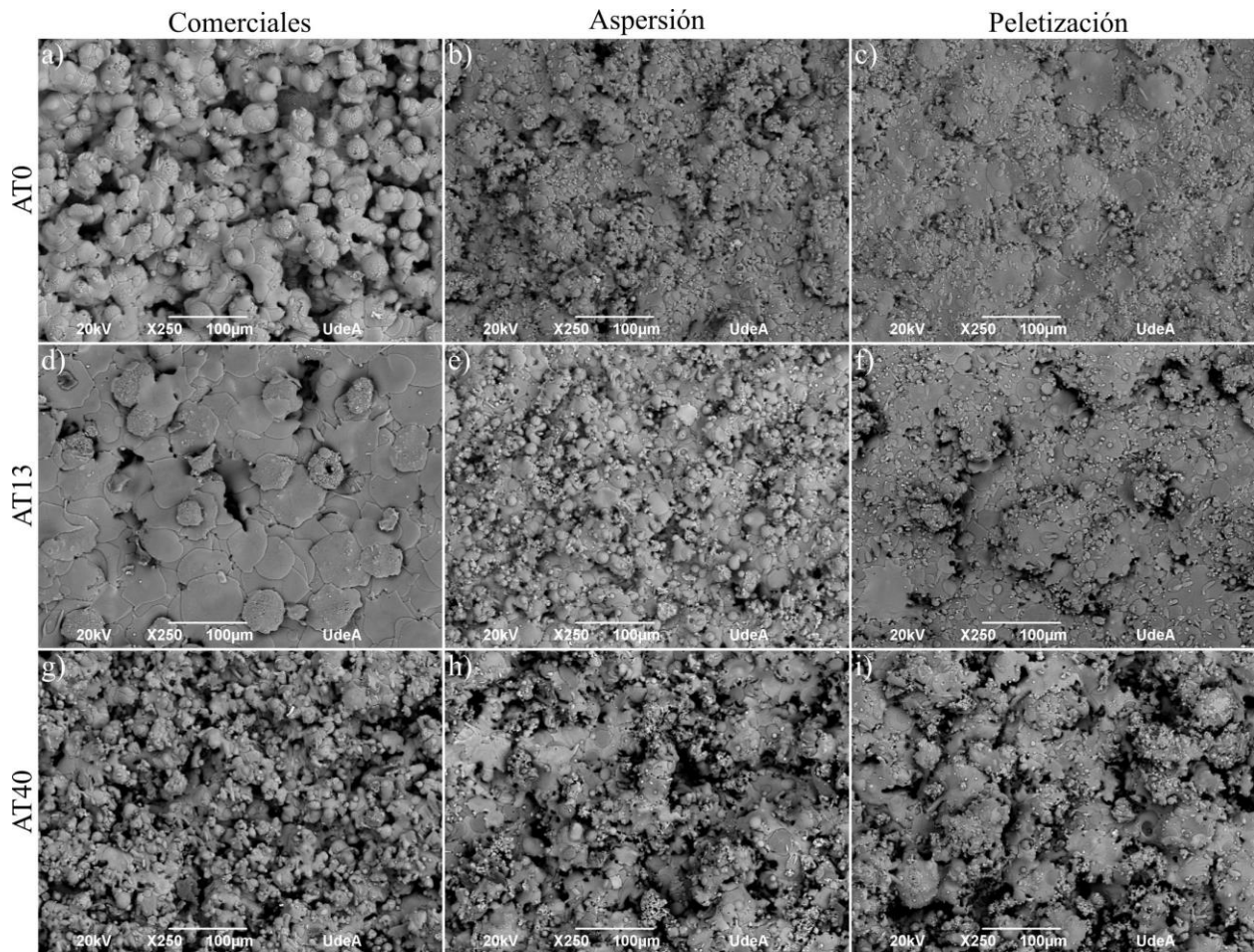


Figura 5-2. Superficie de los recubrimientos estudiados a) AT0C, b) AT0A, c) AT0P, d) AT13C, e) AT13A, f) AT13P, g) AT40C, h) AT40A e i) AT40P.

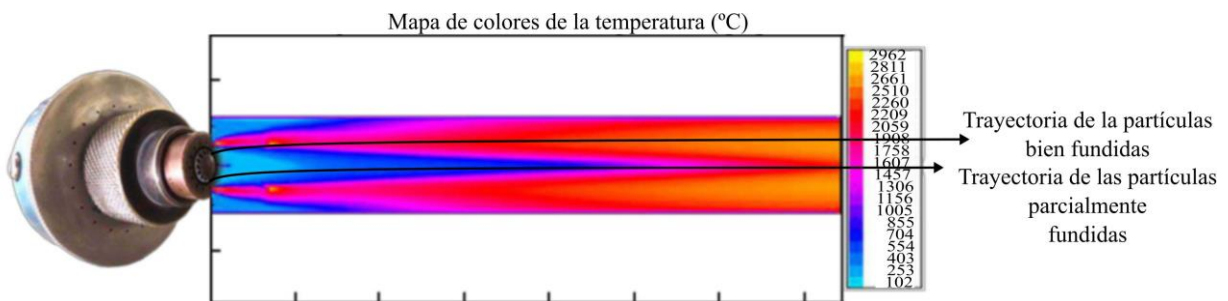


Figura 5-3. Representación esquemática de las trayectorias que siguen las partículas en la llama.
Modificado de [24].

En la **Figura 5-4** se muestra la sección transversal de los recubrimientos evaluados. Se aprecia que las imágenes no están a los mismos aumentos, debido a que el espesor de los recubrimientos es diferente y lo que se busca es comparar su estructura; la cual se evalúa a diferente aumento según el tamaño de lo que se quiera analizar. Se observa que salvo las muestras AT0C, AT40A y AT40P, los recubrimientos presentan una estructura lamelar homogénea, con un grado de compactación que se puede considerar alto y con presencia de los defectos estructurales característicos de este

tipo de recubrimientos cerámicos elaborados mediante proyección térmica, tales como, grietas, poros, partículas parcialmente fundidas, área de superficie de contacto pobre entre *lamelles*, esta última característica se observa principalmente en el recubrimiento AT0P. Además, se observa que los recubrimientos presentan una estructura bimodal compuesta por zonas parcialmente fundidas (ZPF) que conservan las características nanométricas o submicrométricas de la materia prima, rodeadas por zonas completamente fundidas (ZCF) que actúan como matriz, manteniendo la cohesión del recubrimiento.

En el caso particular del recubrimiento AT0C, depositado con el polvo comercial Oerlikon Metco 6103TM, (**Figura 5-4a**), se observa que no es denso ni compacto, por el contrario, se aprecia porosidad interconectada, producto de la baja fusión de las partículas, las cuales interrumpen el apilamiento que se debería lograr para este tipo de recubrimientos o incluso, es probable que estas partículas parcialmente fundidas al impactar con el sustrato reboten dejando huecos en la estructura. El bajo grado de fusión de las partículas del polvo AT0C ya había sido identificado en el análisis realizado a los splats de la superficie de este recubrimiento, (**Figura 5-2a**). A partir de los análisis de las simulaciones y las pruebas de proyección, se encontró que el polvo Oerlikon Metco 6103TM no está diseñado para el proceso de proyección por llama, debido a sus características morfológicas y el tamaño de las partículas que componen los aglomerados, (las cuales durante el proceso de sinterización crecieron hasta convertirse en submicrométricas); ya que a pesar de haber empleado las relaciones de gases que más aporte energético brinda a las partículas no se logró una fusión adecuada de las mismas. Se obtuvo en todas las proyecciones recubrimientos con una gran cantidad de poros interconectados producto del bajo grado de fusión y por ende del mal apilamiento de las partículas. En la literatura se ha encontrado que la estructura porosa de los recubrimientos resulta por varios aspectos, entre los cuales destacan: bajas temperaturas, bajo tiempo de residencia de las partículas a la máxima temperatura y elevado tamaño de partículas del polvo. Teniendo en cuenta lo anterior, se variaron los flujos de partículas, las velocidades de desplazamiento de la antorcha y el portamuestras y la distancia de proyección, con el propósito de suministrar la cantidad adecuada de partículas que impactan el sustrato por unidad de tiempo, buscando generar un mejor grado de fusión, por ende, un mejor apilamiento de las partículas y de esta manera disminuir la porosidad. Sin embargo, no se obtuvieron resultados satisfactorios, como se ha indicado.

Por otro lado, la composición AT13 presentó un buen grado de fusión y apilamiento de las partículas, resultado en recubrimientos muy densos y con una estructura bimodal, con baja porosidad, características muy importantes para aplicaciones antidesgaste, (**Figura 5-4d, e y f**). Destacando el recubrimiento AT13C por su gran cantidad de ZPF y la densidad de las mismas, lo cual es debido al tamaño y morfología del polvo y a las condiciones de proyección empleadas. Para la elaboración de estos recubrimientos se utilizó un sistema de enfriamiento de las muestras durante la proyección, para evitar la formación de grietas paralelas a la superficie del sustrato, producidas principalmente por los esfuerzos térmicos residuales. A partir de los resultados obtenidos en las proyecciones previas se concluye que, con un adecuado control de los parámetros de proyección, tanto el polvo Oerlikon Metco 6221TM, como los aglomerados en laboratorio mediante secado por aspersión y por peletización pueden ser empleados en el proceso de proyección por llama para la obtención de recubrimientos de estructura bimodal, con resultados a

nivel estructural satisfactorios. Para el caso del polvo Oerlikon Metco 6221™ la morfología tipo *dona* favorece la distribución de calor por conducción en el interior de las partículas y como consecuencia aumenta su grado de fusión, a pesar de que su tamaño (25 y 48 μm) podría ser considerado como grande para ser depositado por llama oxiacetilénica. Además, la adición de TiO_2 , según Ahn et al. [95] tiende a disminuir la temperatura de fusión de cada aglomerado, disminuyendo la viscosidad de la partícula, lo que mejora el contacto interlamelar en la estructura del recubrimiento. La temperatura de fusión de la composición AT13 es $\sim 1900\text{ }^\circ\text{C}$.

Con relación a los recubrimientos AT40, aunque se encontraron condiciones en las cuales el tamaño nanométrico de la materia prima se retuvo en la estructura del recubrimiento, la temperatura aportada por la llama neutra a las partículas en vuelo no fue suficiente para generar un recubrimiento con un grado de cohesión adecuado. Por lo tanto, se observan arranques que indican su baja cohesión (**Figura 5-4g, h, i**). Lo anterior revela que, no se encontraron condiciones de depósito adecuadas para esta composición química, ya que como se indicó anteriormente, con una llama de mayor relación volumétrica de acetileno: oxígeno, las partículas se fundían completamente y no se retenían las características nanométricas de los polvos aglomerados, que era uno de los criterios para la selección de los recubrimientos con los cuales se pretende remplazar el cromoduro. Por lo tanto, en la siguiente etapa del proceso, es decir, la evaluación mecánica de los recubrimientos, las muestras de composición química AT40 no fueron tenidas en cuenta.

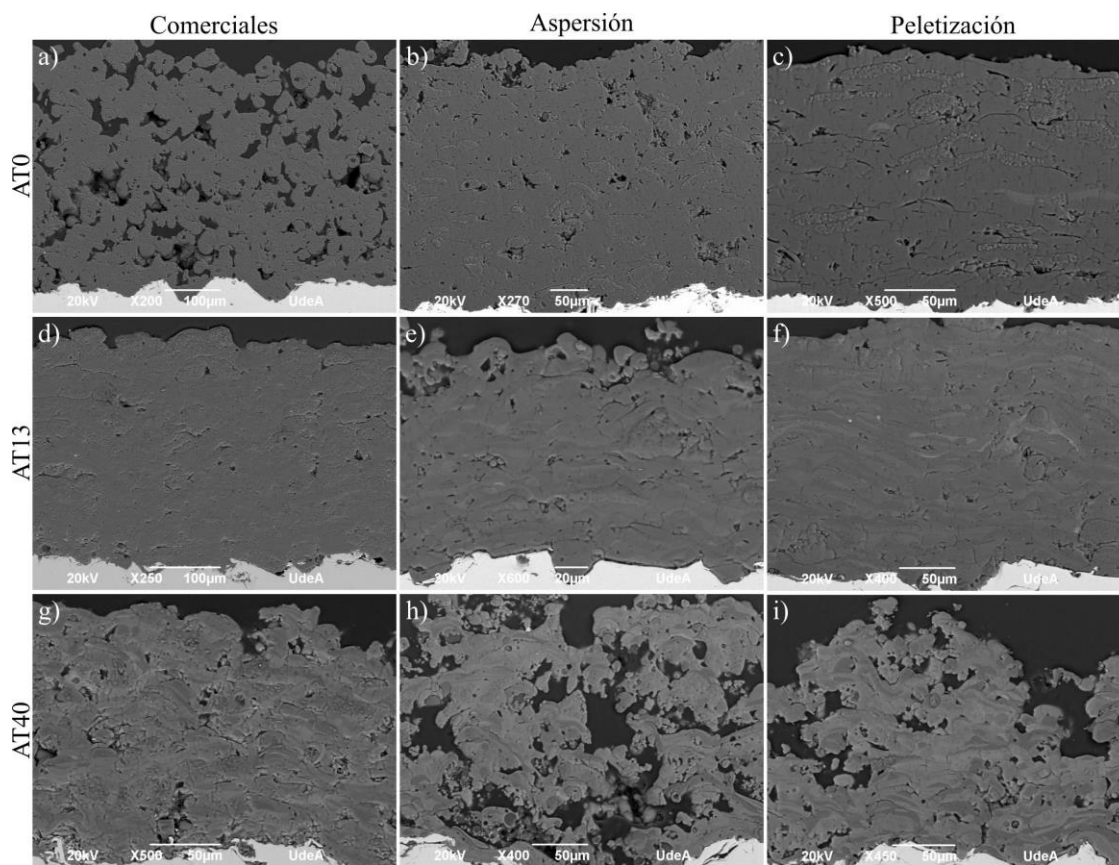


Figura 5-4. Estructura de los recubrimientos depositados a) AT0C, b) AT0A, c) AT0P, d) AT13C, e) AT13A, f) AT13P, g) AT40C, h) AT40A e i) AT40P.

Por último, en la **Figura 5-5** se muestra un detalle de la sección transversal de los recubrimientos, evidenciando la presencia de las ZPF, las cuales son más densas en los recubrimientos AT13 y dentro de ellos principalmente en los recubrimientos depositados a partir de polvos nanométricos aglomerados AT13A y AT13P, lo que significa que la parte fundida de los aglomerados penetró casi por completo en el núcleo poroso de las partículas durante el vuelo y/o en el impacto con el sustrato. El control de este fenómeno es muy importante para obtener recubrimientos con altos niveles de resistencia al desgaste, ya que las zonas porosas incrustadas en la estructura del recubrimiento reducirían su resistencia mecánica e integridad [95].

Rico et al. [62,65,68,96] han estudiado ampliamente la microestructura de los recubrimientos nanoestructurados de Al_2O_3 -13 % en peso de TiO_2 y han determinado que las regiones parcialmente fundidas están compuestas por nanopartículas de Al_2O_3 - α incorporadas en una matriz de Al_2O_3 - γ + TiO_2 , mientras que las regiones completamente fundidas están constituidas por Al_2O_3 - γ con sustituciones parciales de Ti^{4+} , como se ilustra en la **Figura 5-6**.

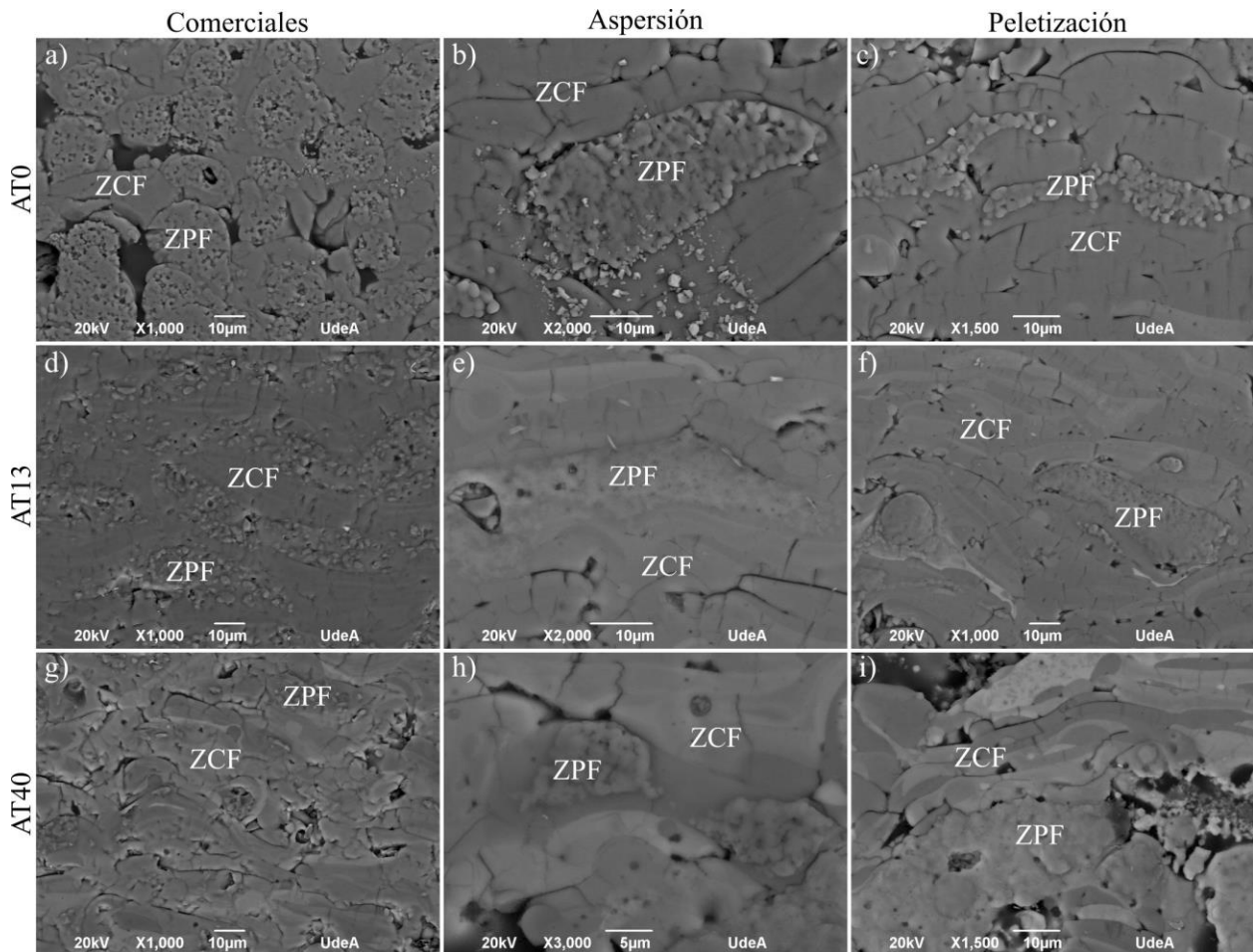


Figura 5-5. Detalle de las regiones estructurales de los recubrimientos a) AT0C, b) AT0A, c) AT0P, d) AT13C, e) AT13A, f) AT13P, g) AT40C, h) AT40A e i) AT40P.

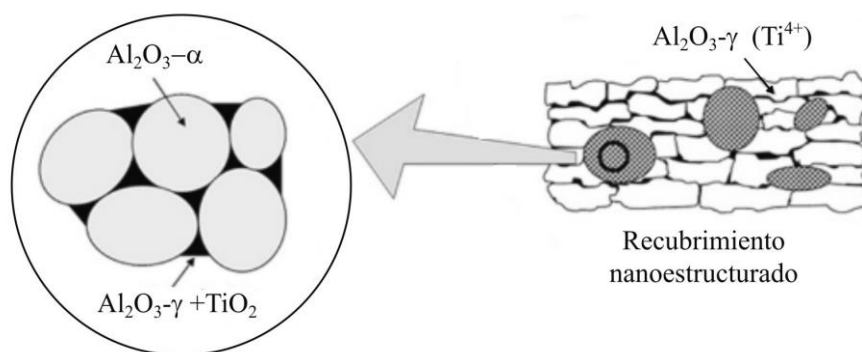


Figura 5-6. Representación esquemática de la microestructura de un recubrimiento nanoestructurado de Al_2O_3 -13 % en peso de TiO_2 . Modificado de [96].

El interés por obtener recubrimientos que retengan en su estructura partículas nanométricas sin fundir (nanoestructurados), se debe a que este tipo de estructura mejora las propiedades de los recubrimientos con respecto a los recubrimientos convencionales, especialmente la tenacidad a la fractura, ya que inhibe el crecimiento y la propagación de las grietas, aumentando su desempeño frente al desgaste [31]. Es por eso que lo fundamental en este trabajo es la formación de este tipo de estructura, ya que se busca un recubrimiento que pueda sustituir el cromoduro, el cual se destaca por su resistencia al desgaste y a la corrosión.

En la **Tabla 5-2** se muestra un resumen de las principales características estructurales de los recubrimientos elaborados. Se observa que los espesores son muy diferentes. En el caso del recubrimiento AT0C el gran espesor se debe al bajo nivel de aplanamiento de las partículas y su pobre apilamiento durante la formación de la capa, a causa del bajo grado de fusión que ellas alcanzan. Por el contrario, el recubrimiento AT40C, obtenido a partir del polvo Oerlikon Metco 131VFTM presentó un bajo espesor, pese a que fue elaborado con mayor cantidad de pases que los otros depositados con polvos comerciales (**Tabla 5-1**). Esto puede explicarse por: *i*) el bajo grado de fusión que logran especialmente las partículas más grandes, hace que algunas de ellas no se adhieran al sustrato y *ii*) las partículas que se adhieren al sustrato (las más pequeñas), por tener una distribución de tamaño inferior ocupan en estado fundido un volumen más pequeño que el de las partículas de los otros polvos.

Tabla 5-2. Características estructurales de los recubrimientos.

Recubrimiento	Espesor (μm)	Porosidad (%)	Zonas parcialmente fundidas (%)
AT0C	430 \pm 11	17,59 \pm 6,68	35,58 \pm 3,23
AT13C	308 \pm 21	5,47 \pm 1,34	56,68 \pm 6,48
AT40C	150 \pm 13	20,68 \pm 7,58	7,25 \pm 3,26
AT0A	320 \pm 15	7,67 \pm 1,25	14,93 \pm 2,58
AT13A	142 \pm 14	6,48 \pm 1,33	12,71 \pm 1,82
AT40A	210 \pm 32	62,43 \pm 3,31	9,98 \pm 2,82
AT0P	167 \pm 16	5,52 \pm 1,74	11,46 \pm 1,38
AT13P	218 \pm 15	3,58 \pm 0,57	9,61 \pm 0,64
AT40P	190 \pm 27	50,78 \pm 5,47	6,27 \pm 0,064

Se observa también que los recubrimientos elaborados a partir de los polvos aglomerados mediante secado por aspersión presentan mayor porosidad y mayor cantidad de ZPF que sus homólogos elaborados con los polvos aglomerados por peletización. Esto puede deberse a la morfología porosa de los gránulos obtenidos por aspersión, ya que la porosidad interna de las partículas disminuye su capacidad de transferencia de calor por conducción, aumentando así el tamaño de las ZPF en la estructura del recubrimiento. En la literatura se ha reportado que para recubrimientos nanoestructurados de Al_2O_3 -13 % en peso de TiO_2 , obtenidos por proyección por plasma, los de mejor desempeño antidesgaste poseían un porcentaje de ZPF de aproximadamente 15-20 % [67,68,97] y 11% [97] en área.

A pesar del hecho de que no existe una correlación establecida entre la cantidad de ZPF incrustadas en la estructura del recubrimiento y su rendimiento, es claro que la presencia de éstas mejora su desempeño.

5.2 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

En la **Figura 5-7** se muestran las gráficas de la distribución Weibull para la dureza de los recubrimientos estudiados, con la misma distribución de filas y columnas empleada en las figuras de la sección anterior. Se observa que la dureza sigue una distribución bimodal en todas las muestras, este comportamiento se puede atribuir a la cantidad de zonas parcialmente fundidas presentes en la estructura de los recubrimientos y a su tamaño, el cual es lo suficientemente grande como para ser detectado por la técnica de microindentación. La gran dispersión observada en los datos de las curvas se atribuye a la falta de homogeneidad y las características físicas complejas de la estructura bimodal. El comportamiento de la dureza analizado por la distribución Weibull en recubrimientos cerámicos ha sido reportado por varios autores [27,33,34,78,90,98-102]. En la **Tabla 5-3** se muestra un resumen del análisis Weibull de la dureza, se muestra el valor R^2 de las regresiones lineales realizadas a cada región de las curvas, se observa que presenta un buen ajuste. También se muestra el valor de la pendiente de cada recta, que de acuerdo al modelo estadístico Weibull representa el módulo de Weibull (m), que es un indicador de la variabilidad de las propiedades mecánicas de los materiales, debido a la distribución de tamaño de las imperfecciones y entre mayor sea su valor, se tiene menor variabilidad de la propiedad evaluada.

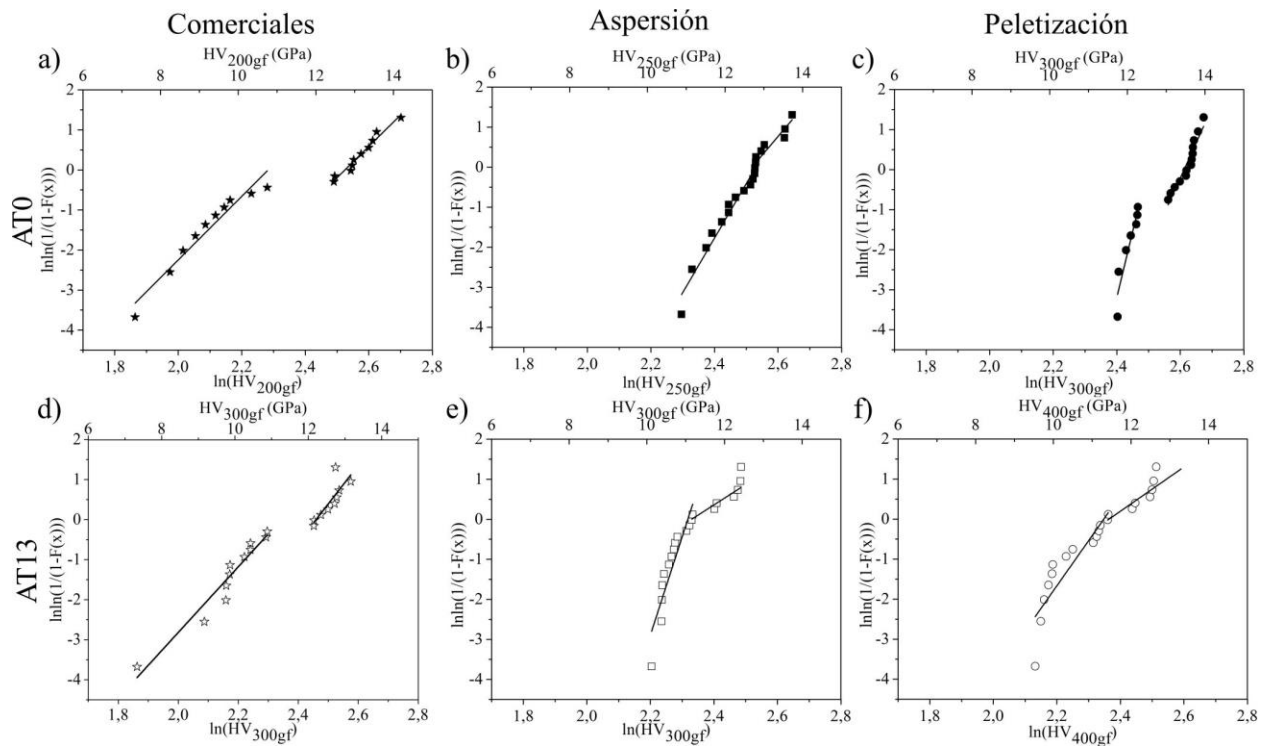


Figura 5-7. Distribución Weibull para la dureza de los recubrimientos estudiados, a) AT0C, b) AT0A, c) AT0P, d) AT13C, e) AT13A y f) AT13P.

Tabla 5-3. Datos del análisis Weibull para la dureza de los recubrimientos estudiados.

Recubrimiento	H _{PF}	f _{PF}	m _{PF}	R ² _{PF}	H _{CF}	f _{CF}	m _{CF}	R ² _{CF}	Dureza (GPa)
AT0C	13,14±0,85	0,32	7,93	0,96	8,16±0,98	0,68	7,81	0,93	9,75±1,29
AT13C	12,25±0,53	0,56	9,63	0,75	8,83±0,97	0,44	8,19	0,92	10,75±1,11
AT0A	11,45±0,84	0,15	13,6	0,94	12,86±0,60	0,85	9,35	0,87	12,65±,03
AT13A	9,61±0,33	0,13	24,5	0,83	11,29±0,72	0,87	5,09	0,88	11,08±0,79
AT0P	11,46±0,31	0,12	32,9	0,86	13,75±0,46	0,88	17,56	0,91	13,49±0,55
AT13P	9,43±0,78	0,09	11,28	0,79	11,78±0,62	0,91	5,52	0,91	11,55±0,99

Es probable que debido al tratamiento térmico de sinterización que recibieron los polvos comerciales y a que están constituidos de Al₂O₃-α, la cual tiene una dureza de 16 GPa a 1N [103], la zona de mayor dureza en los recubrimientos depositados con los polvos comerciales, sea atribuible a las ZPF, las cuales retienen las características de la materia prima. Además, de acuerdo a lo reportado por varios autores, las ZPF presentan los mayores valores de *m* y como se observa en la **Figura 5-7** la pendiente es ligeramente mayor en la región de las curvas de mayor dureza.

En la **Tabla 5-3** se observa que la dureza global de las muestras AT0C y AT13C es de 9,75 y 10,75 GPa, respectivamente, siendo inferior en el recubrimiento AT0C debido al efecto de la mayor porosidad en su estructura, la cual reduce esta propiedad mecánica. Rico et al. [65], estudiaron las propiedades mecánicas de un recubrimiento de Al₂O₃-13 % en peso de TiO₂ de estructura bimodal, elaborado por proyección térmica por plasma, encontrando un comportamiento bimodal tanto para la dureza como para el módulo de elasticidad. Los valores de dureza reportados son 14±0,9 GPa

para la ZPF y $9,7 \pm 0,7$ GPa para la ZCF, los valores para el módulo de elasticidad fueron 300 ± 16 GPa para ZPF y 269 ± 18 para ZCF.

Respecto a los recubrimientos elaborados con las materias primas aglomeradas en el laboratorio, las cuales no fueron sinterizadas posteriormente, se atribuye la menor dureza hallada en la curva a las ZPF. Esto debido a que la unión entre las partículas nanométricas no es tan fuerte como en los polvos sinterizados. En la **Tabla 5-3** se observa que los recubrimientos de alúmina presentan los valores de dureza más grandes. Este resultado era esperado, ya que la alúmina tiene mayor dureza (15-20 GPa) que la titania (8,8 GPa). En general los recubrimientos elaborados a partir de los polvos aglomerados por peletización presentaron valores de dureza superiores a sus homólogos obtenidos a partir de los polvos aglomerados por secado por aspersión. La ligera diferencia en la dureza promedio de los recubrimientos, se puede deber a que el recubrimiento elaborado a partir de polvos aglomerados por peletización poseen menor cantidad de ZPF, las cuales presentan una dureza más baja que las ZCF.

A partir de los resultados de m encontrados, se observa que presentan un mayor valor las ZPF, indicando que éstas poseen menor dispersión de la dureza que las ZCF. Este comportamiento fue reportado por varios autores [33,34,78,99]. Esto puede atribuirse a que como el módulo de Weibull describe el efecto de la distribución de defectos presentes en la estructura del recubrimiento, sobre los valores de dureza. Es de esperar que el efecto que causa sobre la dureza, los defectos presentes en las ZPF, sea menor que el de los defectos en las ZCF, ya que las primeras se encuentran constituidas por partículas submicrométricas (para los recubrimientos elaborados a partir de polvos aglomerados comerciales) y nanométricas (para aquellos depositados a partir de polvos aglomerados en laboratorio), entre las cuales los poros son de menor tamaño, que las porosidades y grietas presentes en las ZCF y por lo tanto, la alteración que causan sobre el indentador es menor.

En la **Figura 5-8** se muestran las curvas de la distribución Weibull del módulo de elasticidad (E) de los recubrimientos estudiados. Se observa que al igual que para la dureza, el módulo presenta una distribución bimodal en todos los casos. El E es una de las propiedades mecánicas más importantes, permite el cálculo de la deformación elástica resultante de la aplicación de un esfuerzo. Consecuentemente, el conocimiento de E proporciona información importante para comprender el comportamiento mecánico de los recubrimientos estudiados (por ejemplo, propagación de grietas y tenacidad). Los valores de E son presentados en la **Tabla 5-4**, se observa que presenta valores acordes a los reportado por otros autores para cada composición química. A excepción del recubrimiento AT0C que se encuentra por debajo de lo comúnmente reportado para su composición, nuevamente este resultado está relacionado a sus características estructurales, especialmente por la gran cantidad de poros que posee. Así mismo, es evidente que el módulo de elasticidad de las ZPF de los recubrimientos elaborados a partir de polvos comerciales es mayor que el de las respectivas ZCF, lo cual al igual que la dureza, está relacionado con el menor efecto que causan sobre la recuperación elástica del material los defectos de orden nanométrico o submicrométrico de dichas ZPF. Sin embargo, en los recubrimientos elaborados a partir de polvos aglomerados en laboratorio, este comportamiento es completamente inverso debido a que los

gránulos no fueron sinterizados y por lo tanto las partículas parcialmente fundidas tienen menor cohesión que las de las ZCF.

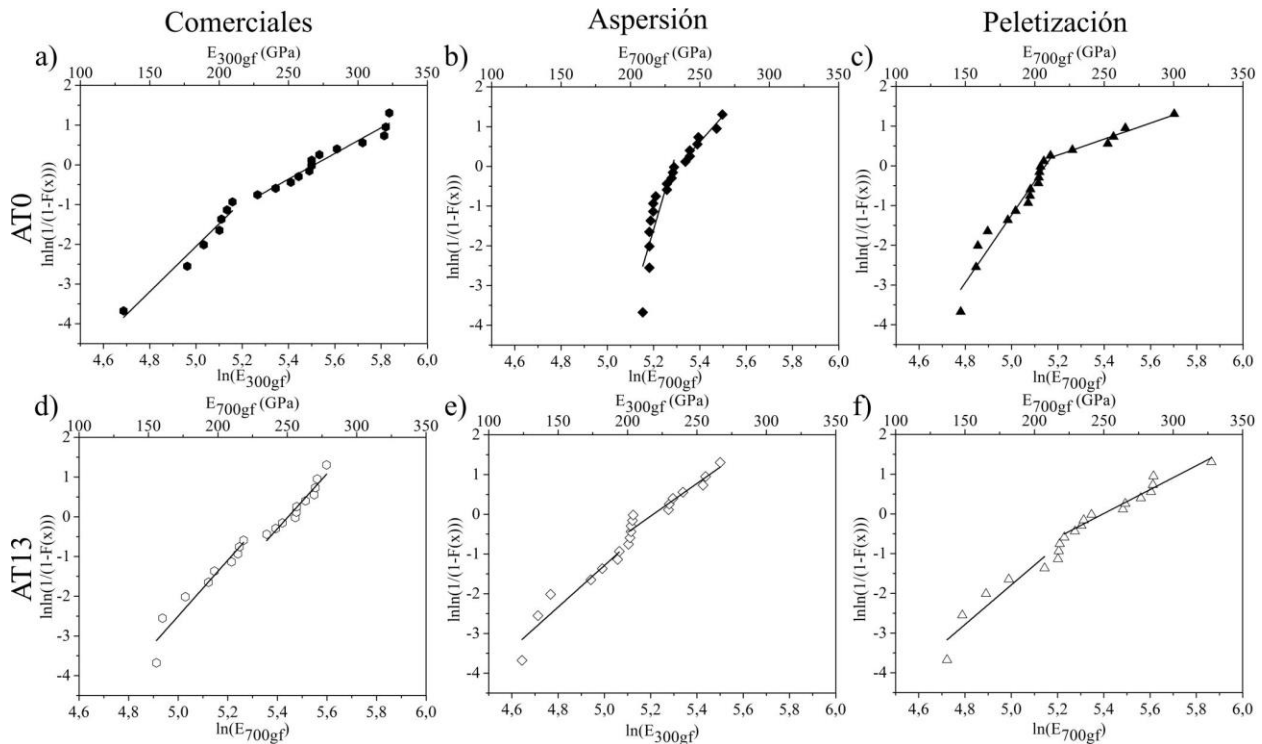


Figura 5-8. Distribución Weibull para el módulo de elasticidad de los recubrimientos estudiados, a) AT0C, b) AT0A, c) AT0P, d) AT13C, e) AT13A y f) AT13P.

Tabla 5-4. Datos del análisis Weibull para el módulo de elasticidad de los recubrimientos estudiados.

Recubrimiento	E_{PF}	f_{PF}	m_{PF}	R^2_{PF}	E_{CF}	f_{CF}	m_{CF}	R^2_{CF}	Módulo (GPa)
AT0C	264,17±50,18	0,32	5,69	0,94	154,05±22,62	0,68	3,22	0,94	189,28±55,04
AT13C	242,46±18,47	0,56	7,02	0,92	169,28±22,07	0,44	6,92	0,91	210,26±28,77
AT0A	185,07±8,60	0,15	19,7	0,73	221,85±13,83	0,85	6,5	0,92	217,17±16,28
AT13A	133,63±22,41	0,13	5,22	0,86	192,40±28,46	0,87	4,11	0,91	186,02±40,73
AT0P	151,84±17,79	0,12	8,5	0,93	227,65±43,21	0,88	2,0	0,94	218,96±46,73
AT13P	149,67±29,15	0,09	4,79	0,77	237,99±48,46	0,91	3,01	0,94	229,50±56,55

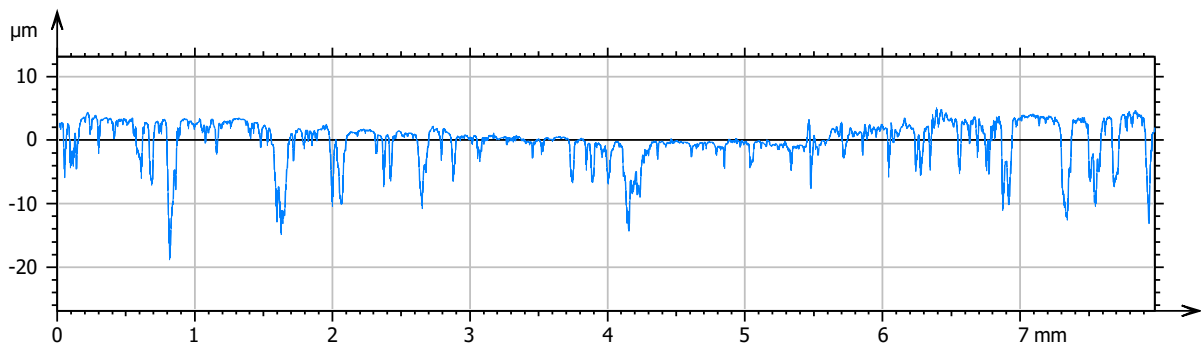
5.3 DESEMPEÑO TRIBOLÓGICO

Como se indicó en la metodología, la resistencia al desgaste por contacto deslizante con la bola de alúmina fue evaluada sobre la superficie de los recubrimientos sin pulir y pulida hasta el mínimo de rugosidad alcanzable. El espesor y la rugosidad de cada una de las muestras son mostrados en la **Tabla 5-5**. En adelante, las muestras cuya superficie fue pulida presentarán un subíndice “p” al final de su codificación.

Tabla 5-5. Condiciones de rugosidad y espesor de los recubrimientos antes de los ensayos de tribología.

Recubrimiento	Espesor (μm)	Rugosidad Ra (μm)
AT0C	430 \pm 11	11,96 \pm 0,4
AT13C	308 \pm 21	9,5 \pm 0,4
AT0A	320 \pm 15	11,8 \pm 0,9
AT13A	142 \pm 14	9,5 \pm 0,5
AT0P	167 \pm 16	6,5 \pm 0,9
AT13P	218 \pm 15	8,8 \pm 0,6
AT0Cp	300 \pm 15	5,52 \pm 0,98
AT13Cp	200 \pm 21	2,0 \pm 0,5
AT0Ap	280 \pm 17	4,39 \pm 0,96
AT13Ap	100 \pm 10	4,92 \pm 0,47
AT0Pp	120 \pm 7	3,71 \pm 0,72
AT13Pp	190 \pm 11	5,15 \pm 0,79

Se observa que la rugosidad de los recubrimientos pulidos es alta en relación a la rugosidad comúnmente reportada para ensayos de desgaste, esto se debe a la porosidad aportada por la estructura bimodal de los recubrimientos, razón por la cual no fue posible llegar a una rugosidad inferior. En la **Figura 5-9** se muestra un perfil de rugosidad de la muestra AT13P después del pulido, se observa que presenta poros con profundidad del orden de 20 μm , los cuales se atribuyen a los defectos estructurales de los recubrimientos e impiden alcanzar una menor rugosidad.

**Figura 5-9.** Perfil de rugosidad del recubrimiento AT13P pulido.

En la **Tabla 5-6** se muestran las ecuaciones analíticas de Hertz, los parámetros fueron obtenidos utilizando los módulos de elasticidad evaluados experimentalmente (**Tabla 5-4**) para las muestras y asumiendo el módulo de elasticidad de 380 GPa y el módulo de Poisson $\nu=0,23$ para la bola de alúmina sinterizada. Se escogió el contracuerpo de alúmina, dado que es el más reportado en la literatura para evaluar recubrimientos de alúmina y alúmina-titania depositados por proyección térmica, además se han encontrado reportes de recubrimientos de cromoduro evaluados con bolas de alúmina [11].

Tabla 5-6. Ecuaciones para obtener los parámetros de contacto Hertziano.

Área de contacto	Presión de contacto máxima	Máximo esfuerzo cortante
$a = \left(\frac{3WR'}{E'} \right)^{1/3}$ $\frac{1}{R'} = \frac{2}{R_A}$ $\frac{1}{E'} = \frac{1}{2} \left[\frac{1 - \nu_A^2}{E_A} + \frac{1 - \nu_B^2}{E_B} \right]$	$P_{max} = \frac{3W}{2\pi a^2}$	$\tau_{max} = \frac{1}{3} P_{max}$ <p>Profundidad máxima $z = 0,638a$</p>

* Donde: a es el radio del área de contacto en m, W es la carga aplicada en N, R' es el radio de curvatura reducido en m (R_A es el radio de la esfera en m), E' es el módulo de elasticidad reducido en Pa, τ es el esfuerzo cortante máximo en Pa, z es la profundidad de penetración donde el esfuerzo de cizalla máximo actúa en m.

Claramente, tales tensiones son válidas en una condición de contacto estático y sin tomar en cuenta las tensiones adicionales debidas a la fricción, que hacen que el contacto sea más severo. Se debe considerar que las tensiones y presiones Hertzianas solo son válidas al comienzo de la prueba; de hecho, a medida que avanza la prueba, la bola se desgasta progresivamente, el área de contacto real aumenta y la presión de contacto consecuentemente disminuye. Se puede observar que las diferencias entre las presiones de contacto y las tensiones de contacto en los recubrimientos surgen debido a los diferentes módulos de elasticidad. Sin embargo, permanecen en el mismo orden de magnitud. Lo que es más importante, los esfuerzos de cizallamiento máximo siempre se producen dentro del recubrimiento, sin una participación significativa del sustrato y la interfaz recubrimiento-sustrato. Por lo tanto, a pesar de que los recubrimientos probados tienen diferentes espesores, se pueden comparar los resultados de las pruebas de desgaste.

Bolelli et al. [104] calcularon los esfuerzos Hertzianos entre un recubrimiento AT13 depositado por plasma y una bola de alúmina de 6 mm de diámetro. Se realizó un ensayo bola-disco a una carga de 5 N, 0,1 m/s de velocidad y una distancia recorrida de 250 m. El módulo de elasticidad del recubrimiento fue hallado experimentalmente con valor de 141±7 GPa y el módulo de elasticidad de la bola fue tomado como 380 GPa. El valor de la presión de contacto reportado fue de 1082,2 MPa, el esfuerzo de cizalla máximo fue de 335,5 MPa y la profundidad del esfuerzo cortante fue de 22,5 μm. Las diferencias encontradas en los valores reportados por los autores y los valores hallados en este trabajo, se deben a las diferencias en los módulos de elasticidad de los recubrimientos (**Tabla 5-4**).

Tabla 5-7. Parámetros obtenidos del análisis de contacto Hertziano realizado a los recubrimientos.

Recubrimiento	Presión de contacto Hertziano Max. (MPa)	Esfuerzo de cizalla Hertziano Max. (MPa)	Profundidad esfuerzo cortante Max. (μm)
AT0C	1563,07	521,02	35,26
AT13C	1630,28	543,43	34,53
AT0A	1659,84	553,28	34,22
AT13A	1545,52	515,17	35,46
AT0P	1663,08	554,36	34,18
AT13P	1691,28	563,76	33,89

El desgaste por deformación frágil en los materiales cerámicos o también llamado desgaste abrasivo puede ser producido por fractura en el material cuando éste se carga de forma tal que se introduzcan grietas por fractura frágil, como sucede en la mayoría de los cerámicos, desarrollándose la fractura de la siguiente manera: al inicio se generan grietas de descarga que se propagan, posteriormente se genera fragmentación localizada y por último se genera una grieta de mediana profundidad [47].

Estudios detallados han revelado que el proceso de corte es el que más se aproxima al mecanismo de desgaste abrasivo, a pesar de que existen otros mecanismos que pueden estar indirectamente implicados. Las protuberancias o partículas duras presentes entre los cuerpos en contacto pueden eliminar el material por microcorte, microfractura, desprendimiento de los *splats* individuales o por fatiga. La superficie desgastada puede presentar fractura, como sucede en los materiales cerámicos, en este caso las partículas o residuos de desgaste son el resultado de la convergencia de grietas. El mecanismo de desprendimiento de *splats*, se aplica a recubrimientos cerámicos elaborados por proyección térmica en los cuales la cohesión entre los *splats* es relativamente débil. En este mecanismo los *splats* se pierden como partícula de desgaste.

La resistencia a la propagación de grietas en los recubrimientos de estructura bimodal de alúmina-titania ha mostrado ser la principal razón de su mejor desempeño al desgaste, frente a los recubrimientos convencionales [31]. La evaluación de la resistencia a la propagación de grietas, en los recubrimientos depositados por proyección térmica se realiza mediante la indentación del recubrimiento utilizando un indentador Vickers a una carga lo suficientemente alta como para inducir la propagación de grietas. Varios modelos han sido propuestos para realizar dicha medida [105,106]. Todos los modelos propuestos se basan en la medida de la longitud de la grieta producida por la indentación y hay ciertas consideraciones que se deben tener en cuenta, dependiendo del modelo. La resistencia a la fractura de los recubrimientos estudiados no fue calculada porque los modelos propuestos no fueron desarrollados para estructuras de tipo bimodal y por lo tanto, no evidencian el aumento en la resistencia a la propagación de las grietas, que presentan los recubrimientos de estructura bimodal. Lo anterior debido a que uno de los criterios para la medida de la longitud de la grieta, es que se debe tomar la grieta más larga y en muchas indentaciones las ZPF presentes en la estructura de los recubrimientos detienen o desvían la propagación de la grieta, haciendo que ésta sea de menor longitud. En la **Figura 5-10** se observa que las ZPF detienen la propagación de las grietas o cambian su dirección de propagación. Además en la **Figura 5-10b** se observa que la longitud de las grietas depende de la ubicación de las ZPF con respecto a la indentación; si la ZPF está cerca, la longitud de la grieta será de menor tamaño. Es decir, que la técnica de indentación no es adecuada para evaluar la resistencia a la propagación de las grietas en recubrimientos de estructura bimodal. Sin embargo, de manera cualitativa sí se aprecia que las ZPF impiden la propagación de las grietas o desvían su trayectoria.

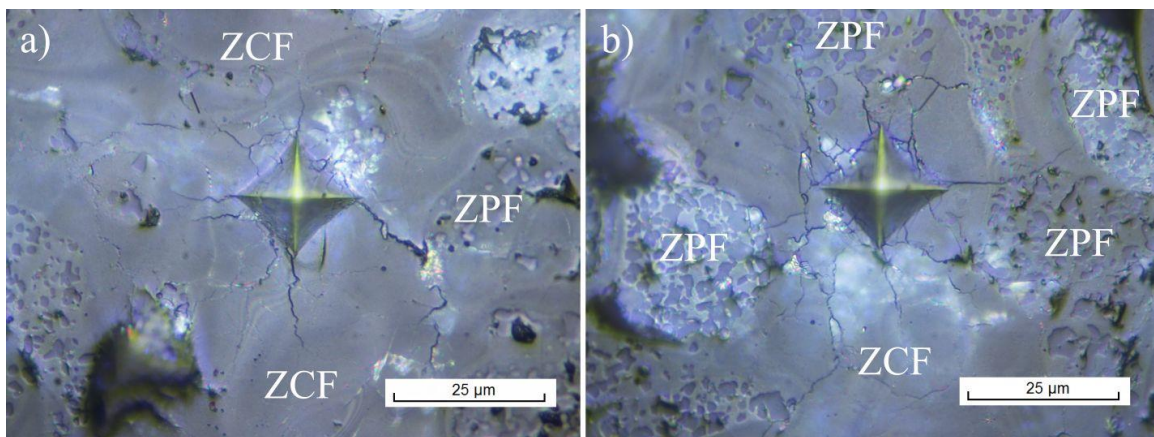


Figura 5-10. Indentaciones Vickers realizadas en la superficie del recubrimiento AT13C_p a una carga de 400 gf.

La pregunta que surge está relacionada con el papel de la estructura bimodal en la mayor resistencia al desgaste de los recubrimientos. Gell et al. [67] y Luo et al. [69] observaron que el mejor desempeño de este tipo de estructuras está relacionado con la detención de grietas y la desviación de éstas al llegar a las ZPF densas embebidas en la estructura del recubrimiento. McPherson [107] ha demostrado que, en los recubrimientos cerámicos obtenidos por proyección térmica convencional, las grietas tienden a propagarse entre los límites de las *lamelles*, que son el enlace más débil de la estructura.

Analizando una de las regiones parcialmente fundidas con más detalle, se observa en la **Figura 5-11b** que están compuestas por partículas nanométricas parcialmente fundidas embebidas en la estructura del recubrimiento. Sin embargo, debido a las condiciones de procesamiento (es decir, la temperatura de la partícula, su tamaño, velocidad y tiempo de permanencia en la llama), la parte fundida de la superficie de los aglomerados se infiltró profundamente en los capilares de los núcleos no fundidos, creando ZPF densas después del impacto de la partícula con el sustrato. Como en estos recubrimientos, la estructura se interrumpe periódicamente por estas zonas, las puntas de las grietas encuentran barreras para propagarse a través de la estructura, mejorando así la tenacidad del recubrimiento, como también lo observaron Gell et al. [67] y Luo et al. [69]. Se debe tener en cuenta que otros autores atribuyen estos niveles de tenacidad más altos a una mayor resistencia interlamelar, y no a la desviación de la trayectoria de la grieta. Ahn et al. [97] observó que en los polvos aglomerados por secado por aspersion, las partículas individuales de alúmina y titania se mezclan íntimamente. La temperatura de fusión de la alúmina pura es ~ 2070 °C, mientras que la de la titania pura es 1855 °C, una adición del 13 % en peso de titania a la alúmina da como resultado una disminución de la temperatura de fusión del compuesto a ~ 1900 °C. Por lo tanto, aglomerados de Al₂O₃ con 13 % en peso de TiO₂ bien mezclados tienden a llegar al sustrato con niveles de viscosidad más bajos debido a la disminución de la temperatura de fusión, que los de las partículas de alúmina pura. Estos niveles de viscosidad más bajos se traducen en una mejor cohesión *splat-splat*, lo que aumenta la tenacidad del recubrimiento. Al observar la **Figura 5-4**, se aprecia un menor grado de unión entre las *lamelles* en los recubrimientos de alúmina pura, como resultado de la temperatura de fusión. Además, se observa que de los recubrimientos AT13, el recubrimiento

AT13C presenta mayor homogeneidad composicional, como resultado del tratamiento de sinterización al que son sometidos los polvos comerciales (dando como resultado la formación de fases compuestas tanto por Al como por Ti) y mejor unión entre las *lamelles*. En los recubrimientos AT13A y AT13P, es posible distinguir entre las fases ricas en alúmina (oscuras) y ricas en titania (claras), como la titania tiene niveles de resistencia mecánica más bajos que la alúmina, probablemente se crean zonas de enlace débil entre las capas de los recubrimientos. A partir de estos estudios, se cree que en los recubrimientos de alúmina-titania producidos a partir de polvos nanométricos aglomerados, actúan dos mecanismos distintos de manera conjunta para mejorar la tenacidad del recubrimiento: (i) la deflexión de la trayectoria de la grieta y (ii) la mejor unión *splat-splat*.

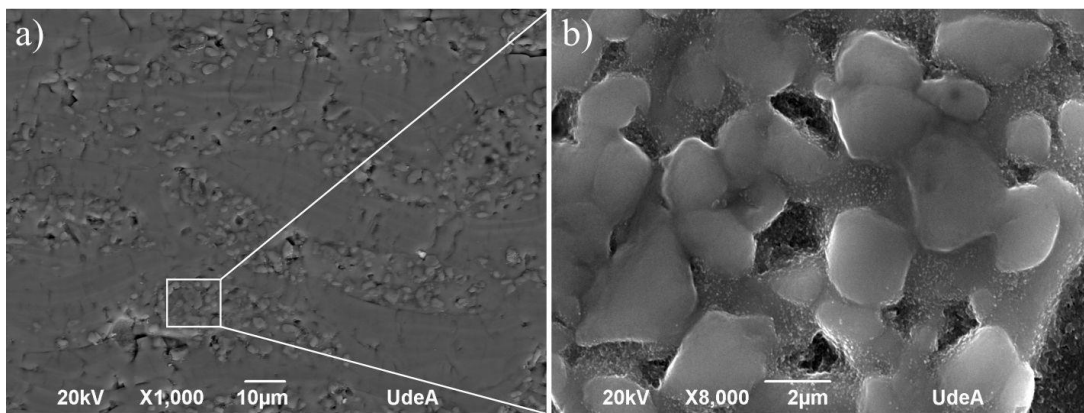


Figura 5-11. a) Micrografía de la sección transversal del recubrimiento AT13C y b) detalle de una ZPF.

En la **Figura 5-12** se muestra las tasas de desgaste de los recubrimientos evaluados. En general los recubrimientos AT13 presentan menor tasa de desgaste que los recubrimientos de alúmina, lo cual puede estar asociado a su estructura, según lo antes mencionado [12]. Se encontró una diferencia importante entre el desempeño al desgaste de los recubrimientos elaborados con los polvos comerciales y los polvos procesados en el laboratorio, cuando éstos son evaluados postdepósito y pulidos. En el primer caso el desempeño es superior en los recubrimientos pulidos, dado que en los no pulidos, las asperezas que se desprenden durante el contacto de la bola con el recubrimiento a causa de los altos esfuerzos de cizalla generados, corresponden a ZPF, que son la parte más débil del recubrimiento y están formadas por partículas submicrométricas en algunos casos de morfología puntiaguda, (**Figura 5-11b**) y de mayor dureza que las ZCF (**Tabla 5-3**), que en lugar de actuar como una capa protectora en el recubrimiento, se quedan atrapadas entre el contracuerpo y la superficie de la muestra, de tal forma que se comportan como un tercer cuerpo y aumentan la remoción del material, aumentando la tasa de desgaste.

Por el contrario, en los recubrimientos elaborados con los polvos aglomerados en el laboratorio, las asperezas desprendidas de las muestras no pulidas durante el contacto entre la bola y el recubrimiento (que también corresponden a las ZPF por ser las más débilmente adheridas a la estructura de la muestra), al tener menor dureza que las ZCF, estar compuestas por nanopartículas individuales de morfología redondeada, (**Figura 3-4a y b**) y por su pequeño tamaño se alojan entre los poros de los splats, modificando la topografía y creando una capa protectora que disminuye la

remoción del material. Como se indicó previamente en el numeral 5.2 correspondiente a las propiedades mecánicas de los recubrimientos, la diferencia entre la dureza de las asperezas de las muestras elaboradas con los polvos aglomerados comerciales y los procesados en el laboratorio se debe al tratamiento térmico de sinterización que recibieron los primeros. Dicho tratamiento aporta una alta dureza a las ZPF, las cuales como ya se indicó son las más susceptibles de desprenderse, por su menor cohesión con la estructura de la muestra. También se observa que los recubrimientos depositados con el polvo Oerlikon Metco 6103TM (AT0C y AT0C_P) presentan una alta tasa de desgaste, lo cual se esperaba debido a sus características estructurales y menor dureza global.

En la **Figura 5-13** se muestran las huellas de desgaste de los recubrimientos evaluados sin ningún tratamiento superficial posterior al depósito (en adelante serán llamados postdepósito), se observa que las huellas son uniformes y no presentan características de deformación frágil apreciable.

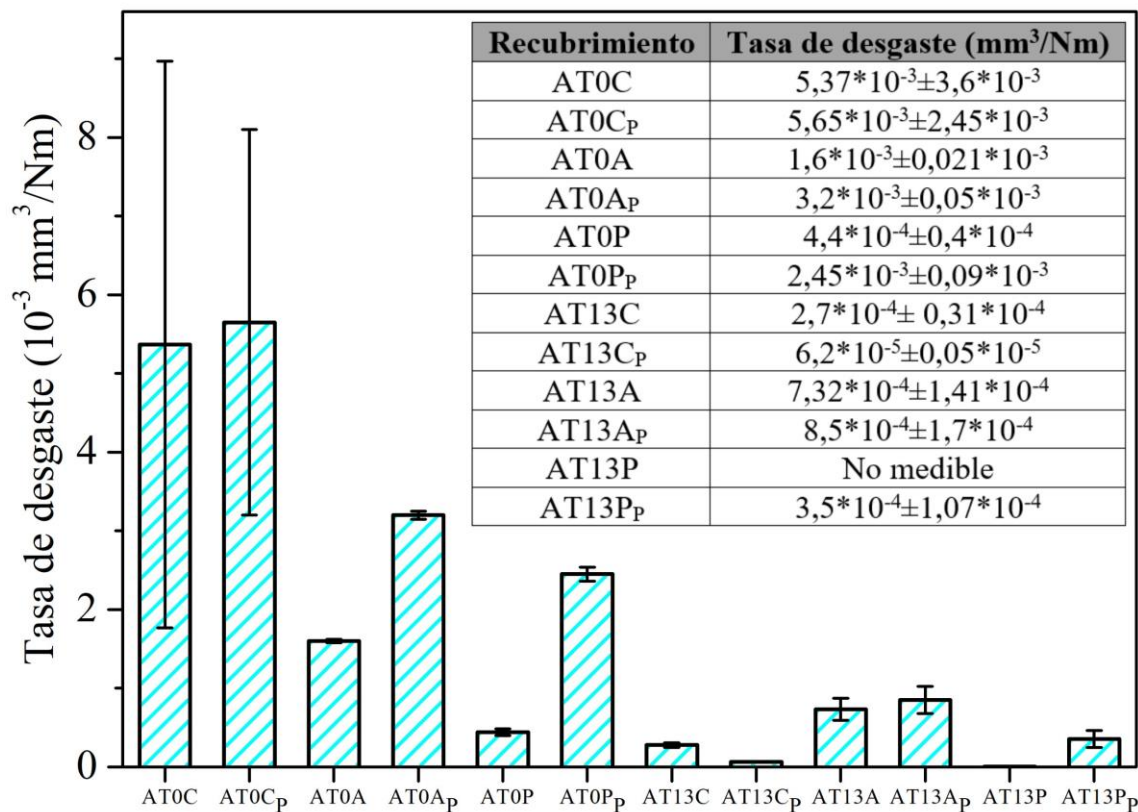


Figura 5-12. Tasa de desgaste de los recubrimientos, evaluados a una carga de 10 N con una bola de alúmina.

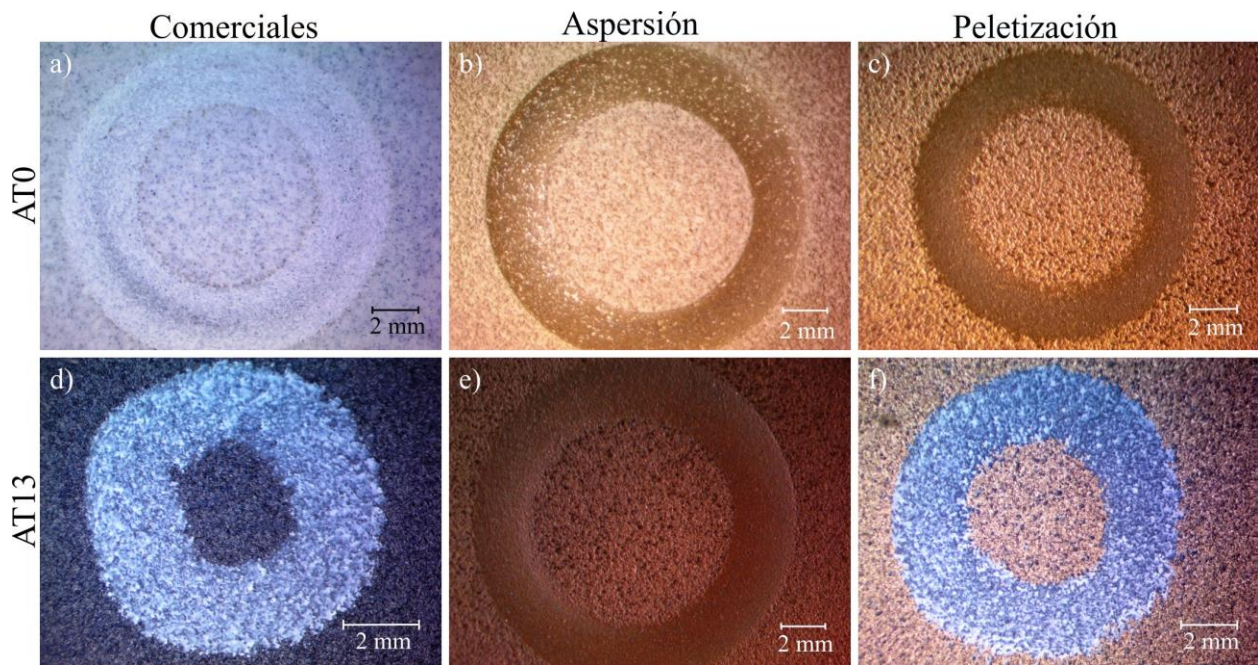


Figura 5-13. Huella de desgaste recubrimientos postdepósito a) AT0C, b) AT0A, c) AT0P, d) AT13C, e) AT13A, f) AT13P.

El recubrimiento AT13C_P logró un excelente desempeño ante la condición tribológica evaluada, con una tasa de desgaste de al menos un orden de magnitud inferior a los otros recubrimientos evaluados. La selección adecuada de los parámetros de proyección hizo posible la obtención de un recubrimiento nanoestructurado con muy buena calidad estructural y un buen balance de las propiedades mecánicas (dureza y capacidad para detener las grietas). Además, las condiciones del polvo facilitaron la distribución de las zonas parcialmente fundidas y la densificación del recubrimiento. Como consecuencia, se obtuvo un apilamiento compacto de los *splats*, promoviendo la disminución de los poros y defectos generados durante el depósito, como se observó en el análisis estructural. También es de resaltar que el recubrimiento AT13P evaluado en condiciones postdepósito presentó un desgaste imperceptible, ya que la huella producida es del mismo orden de magnitud que los defectos de la estructura (**Figura 5-14**) y por lo tanto, el valor de la tasa de desgaste calculado puede ser sobreestimado.

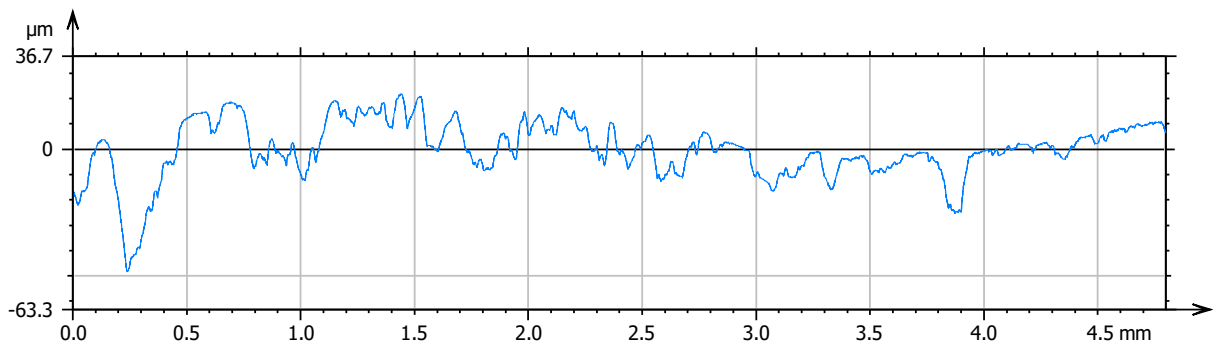


Figura 5-14. Perfil de la huella de desgaste en el recubrimiento AT13P postdepósito.

Por último, es importante mencionar que dentro de los recubrimientos AT13, aquellos depositados con los polvos aglomerados por aspersión presentaron las tasas de desgaste más altas. Esto puede deberse a las características de los polvos aglomerados, los cuales presentaron alta porosidad, la cual disminuyó la capacidad de transferencia de calor en las partículas, disminuyendo el grado de fusión de las mismas y por ende la calidad estructural de los recubrimientos, como se expuso en la sección 5.1. Es de resaltar que en trabajos desarrollados en el grupo de investigación Gimacyr, se encontró que la obtención de aglomerados densos por la técnica de secado por aspersión, es más fácil si se parte de partículas de tamaño submicrométrico [108], sumado a que los polvos aglomerados comerciales, obtenidos en su mayoría por la técnica de secado por aspersión son obtenidos a partir de la mezcla de partículas de tamaño nanométrico y submicrométrico, lo cual puede ser más atractivo desde el punto de vista de los costos, aunque podría sacrificar la capacidad para detener grietas, que tengan los recubrimientos elaborados con este tipo de material y por lo tanto, una de las cuestiones clave que habrá que abordar en trabajos futuros se refiere a la evaluación de recubrimientos producidos a partir de partículas de tamaño submicrométrico, aglomeradas por secado por aspersión.

En la **Figura 5-15** se muestra la pista de desgaste del recubrimiento AT13C_P. Se observa que consiste en *splats* deformados plásticamente y restos de desgaste. La deformación plástica es causada por altas presiones y altas temperaturas de contacto locales, que se deben a la generación de calor por fricción y a la mala conductividad térmica del recubrimiento. Una importante distribución de esfuerzos de compresión aparece justo debajo de la superficie en los puntos de contacto debido a las altas presiones. Otros autores han reportado que, bajo altos esfuerzos producidos por contacto tribológico, los recubrimientos cerámicos depositados mediante proyección térmica pueden deformarse plásticamente en microescala [109,110]. Además, las altas temperaturas locales disminuyen la severidad de las asperezas, favoreciendo la deformación plástica. Se cree que la deformación plástica se da predominantemente por deslizamiento disipativo en "fallas de cizalla" microestructuralmente discretas, por ejemplo, límites de *splats* o grietas preexistentes, las cuales también son ideales para relajar las tensiones, que de otro modo conducirían a una fractura frágil [109]. Se sabe que, debido al enfriamiento rápido que se lleva a cabo durante la elaboración de los recubrimientos mediante proyección térmica, se forman cristales muy pequeños ($\leq 1 \mu\text{m}$) al interior de los *splats* [111], lo que genera una superficie con alta densidad de límites de grano, los cuales proporcionan una gran cantidad de fallas de corte que favorecen la deformación plástica [109,110].

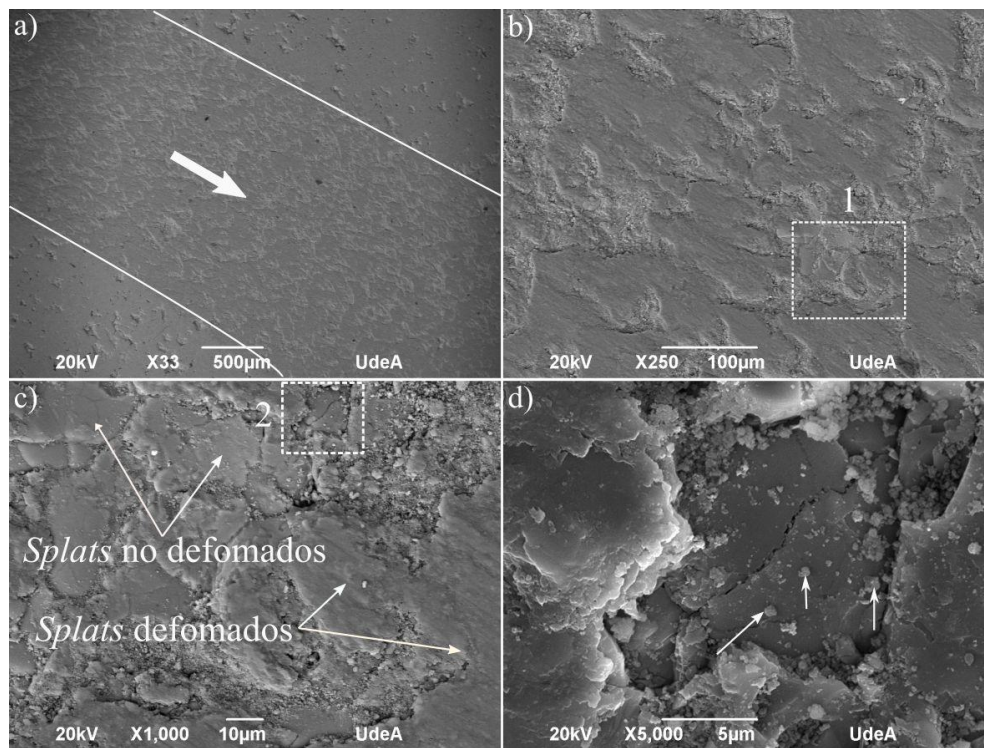


Figura 5-15. Detalles de la pista de desgaste del recubrimiento AT13CP a) pista de desgaste, b) magnificación de la pista de desgaste, c) es una magnificación de 1 y d) es una magnificación de 2.

Teniendo en cuenta lo anterior, la deformación plástica sin agrietamiento subsuperficial es más favorecida en los recubrimientos AT13, donde la cohesión de los *splats* es mayor, debido a la menor temperatura de fusión, respecto a la alúmina pura. Por lo tanto, los *splats* superficiales en el recubrimiento son lo suficientemente libres como para deformarse plásticamente sin agrietamiento subsuperficial, mientras que en los recubrimientos de Al_2O_3 , los *splats* son menos libres de deformarse plásticamente y se agrietan más fácilmente debido a la acumulación de tensiones elásticas. Por lo tanto, en los recubrimientos de alúmina, la película tiene una estructura bastante suelta y durante la prueba, se retira y reforma continuamente sin proteger el recubrimiento, lo que representa una mayor tasa de desgaste.

Song [112] estudió el mecanismo de desgaste de recubrimientos cerámicos de estructura bimodal de Al_2O_3 -8 % en peso de TiO_2 depositados por plasma en diferentes condiciones y observó las superficies desgastadas y sus secciones transversales. Su estudio reveló que el mecanismo principal de desgaste de los recubrimientos proyectados en condiciones de mayor potencia, compuestos principalmente de ZCF, supone la iniciación y propagación de las grietas y la delaminación eventual de partículas. En estos recubrimientos, la grieta se inicia y se propaga en óxidos duros, y las superficies desgastadas se desprenden eventualmente dando como resultado desechos de desgaste considerablemente gruesos. El recubrimiento proyectado en condiciones de baja potencia de plasma contiene una cantidad considerable de ZPF. La delaminación no supone un problema serio ya que la superficie se desgasta sin mucho desprendimiento de partículas. Los desechos del desgaste son menores que los del recubrimiento convencional o monomodal. Ello indica que la resistencia a la iniciación y propagación de grieta en los óxidos juega un papel

importante en la resistencia al desgaste. Considerando los resultados del trabajo de Song se puede suponer que producir regiones parcialmente fundidas relativamente blandas en los recubrimientos de estructura bimodal es un método que se puede utilizar para mejorar la ductilidad y la tenacidad.

De acuerdo con el análisis de las propiedades mecánicas realizado en la sección 5.2, se encontró que los recubrimientos depositados a partir de los polvos aglomerados en el laboratorio exhiben ZPF relativamente blandas (**Tabla 5-3**). Es posible asociar su mejor desempeño en condiciones postdepósito a la distribución de éstas zonas en el recubrimiento. La superficie del recubrimiento ATOP postdepósito muestra un modo de desgaste por deformación dúctil, en el que la superficie desgastada se deforma a lo largo de la dirección de desgaste por una acción de arado en el que las ranuras son poco profundas, como se indica en la **Figura 5-16**.

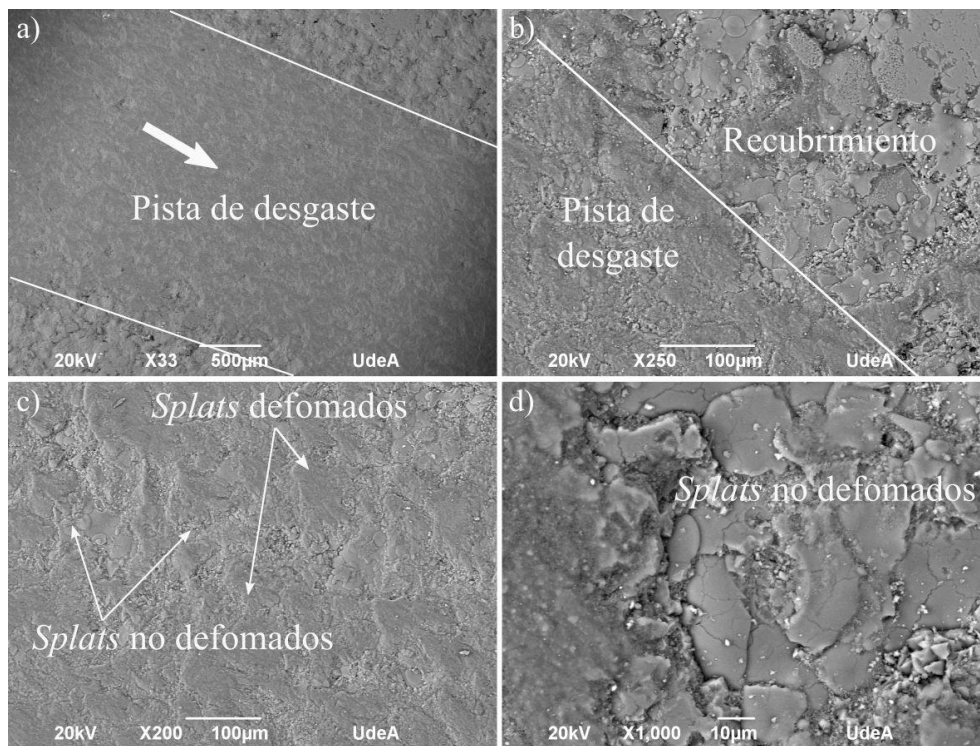


Figura 5-16. Detalles de la pista de desgaste del recubrimiento ATOP a) pista de desgaste, b) pista de desgaste y recubrimiento, c) y d) magnificación de la pista de desgaste.

Por otro lado, la superficie del recubrimiento AT13P postdepósito presenta la formación de una tribocapa, que consiste en residuos de la muestra y la bola, además de *splats* deformados plásticamente. En la **Figura 5-17d** se observa la presencia de *splats* no deformados en los surcos de la pista de desgaste, lo que demuestra la presencia de una capa protectora que evita la alta remoción de material durante la prueba de deslizamiento. Las regiones que se muestran en la **Figura 5-15c** y **Figura 5-16d**, tienen marcas de desgaste más prominentes, lo que está de acuerdo con su menor desempeño al desgaste. Se ha observado que el principal mecanismo de desgaste presente en la mayoría de los recubrimientos evaluados es el mecanismo de deformación dúctil, a través de la deformación plástica y la exfoliación de los *splats*. Sin embargo, en el recubrimiento

AT13P postdeposición se observa la formación de una tribocapa que evita la delaminación del recubrimiento.

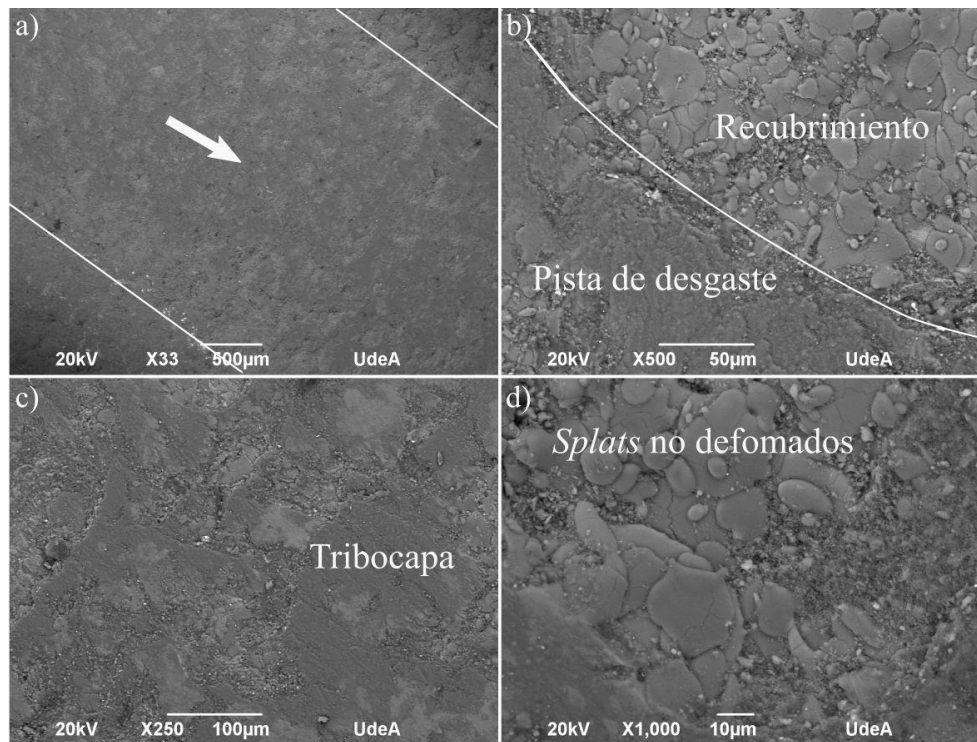


Figura 5-17. Detalles de la pista de desgaste del recubrimiento AT13P a) pista de desgaste, b) pista de desgaste y recubrimiento, c) y d) magnificación de la pista de desgaste.

En la **Figura 5-18** se muestra la evolución del coeficiente de fricción respecto a los ciclos recorridos de los recubrimientos AT13Cp y AT13P postdeposición. El recubrimiento AT13Cp, obtenido a partir del polvo submicrométrico aglomerado y sinterizado presentó un mayor coeficiente de fricción que el recubrimiento AT13P, en concordancia con los resultados obtenidos por Darut [113]. Esto puede deberse al mayor tamaño de las *lamelles* presentes en la estructura de dicho recubrimiento y a la morfología angular de las partículas submicrométricas.

Durante el contacto deslizante el coeficiente de fricción puede presentar variaciones de acuerdo a las condiciones de desgaste del sistema, se reportan comúnmente dos etapas características: i) periodo de transición y ii) estado estacionario [114]. Ambos recubrimientos muestran un rápido aumento en el coeficiente de fricción durante el periodo de transición, esta etapa se caracteriza por la alta eliminación de fragmentos de los materiales que conforman el tribopar. El recubrimiento AT13P alcanzó un coeficiente de fricción de 0,4 durante los primeros 2500 ciclos, después de esta etapa llegó al estado estacionario donde el coeficiente de fricción se redujo hasta un valor promedio de aproximadamente 0,2, lo que podría ser atribuido a un proceso de pulido. En el estado estacionario el sistema alcanza un estado de equilibrio y las asperezas removidas de la superficie del recubrimiento en la primera etapa, están siendo nuevamente embebidas y adheridas a ésta, formando la llamada tribocapa, la cual a medida que avanza el movimiento y favorecida por el tamaño de grano nanométrico de las ZPF presentes en la estructura del recubrimiento disminuyen

el coeficiente de fricción. Por otro lado, el recubrimiento AT13Cp presentó un único valor del coeficiente de fricción, aproximadamente 0,8, el cual ha sido reportado por otros autores.

En la literatura se reportan coeficientes de fricción entre 0,6 y 0,9 [12,114–117] para el sistema tribológico constituido por recubrimientos de alúmina-titania de estructura micrométrica monomodal depositados por proyección térmica en contacto deslizante con una bola de alúmina. También se han reportado valores de coeficiente de fricción entre 0,1 y 0,4 [38] para el sistema tribológico alúmina-titania en contacto deslizante con una esfera de alúmina, pero esta vez constituido por recubrimientos de alúmina-titania nanoestructurados depositados por proyección térmica por plasma a partir de suspensiones, es decir que los polvos nanométricos no recibieron un tratamiento térmico de sinterización previo a la elaboración del depósito. La reducción en el coeficiente de fricción comúnmente se asocia a la presencia de las nanopartículas, las cuales debido a su tamaño y morfología generan un efecto de rodadura en el contacto disminuyendo su severidad.

Es notable la reducción del coeficiente de fricción en el recubrimiento AT13P postdepósito, a más del 60 % respecto al valor hallado para el recubrimiento AT13Cp. La disminución en el coeficiente de fricción se debe a la presencia de las nanopartículas.

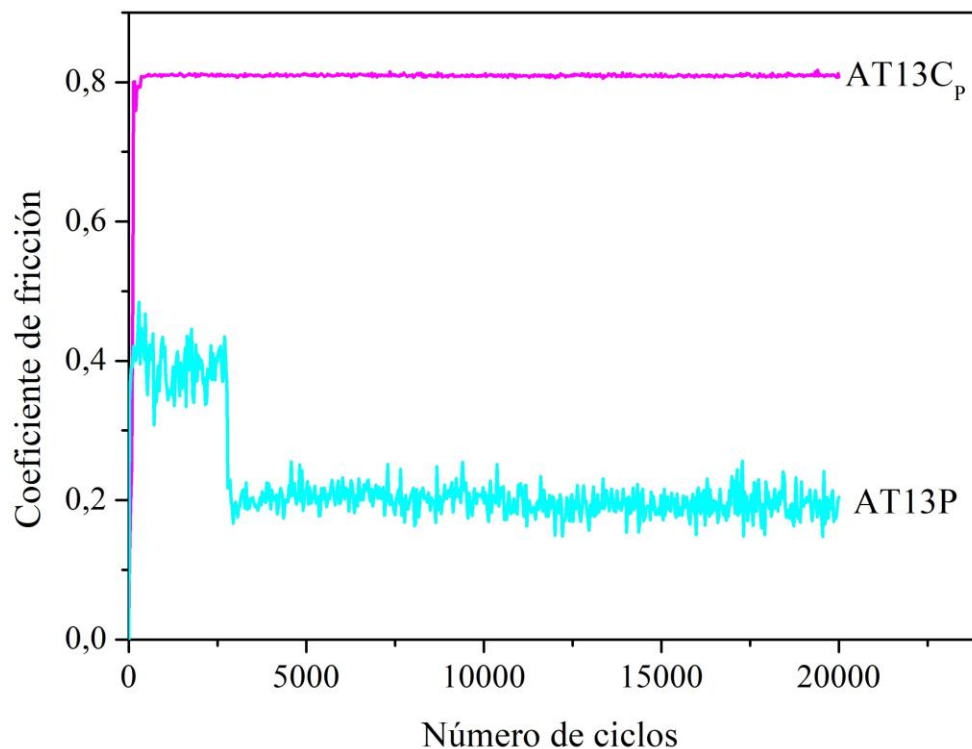


Figura 5-18. Variación del coeficiente de fricción en la superficie de deslizamiento de los recubrimientos AT13Cp y AT13P.

La **Figura 5-19** muestra el desgaste sufrido por un contracuerpo de alúmina, en la zona de contacto con el recubrimiento. La **Figura 5-19b** y **Figura 5-19c** evidencian la existencia de mecanismos de adhesión de partículas como resultado de la fuerza de cizalla, sumada al calor producido en la intercara, además de la presencia de grietas y surcos de arado. Las asperezas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, tanto de

los recubrimientos como de la esfera sinterizada se gastarán por ser equivalentes y por lo tanto, el desgaste será función del área de contacto que exista entre los cuerpos.

Sasada propone que la adhesión entre superficies bajo compresión y cizallamiento se obtiene cuando pequeños fragmentos del material son arrancados y adheridos en las superficies deslizantes; estos fragmentos crean una nueva aspereza en la superficie opuesta y pueden formar una nueva superficie de contacto durante el deslizamiento. El cizallado de la nueva superficie de contacto formada, produce una nueva partícula, la cual se adhiere a una de las dos superficies deslizantes. La repetición de este proceso lleva al crecimiento de la partícula [65].

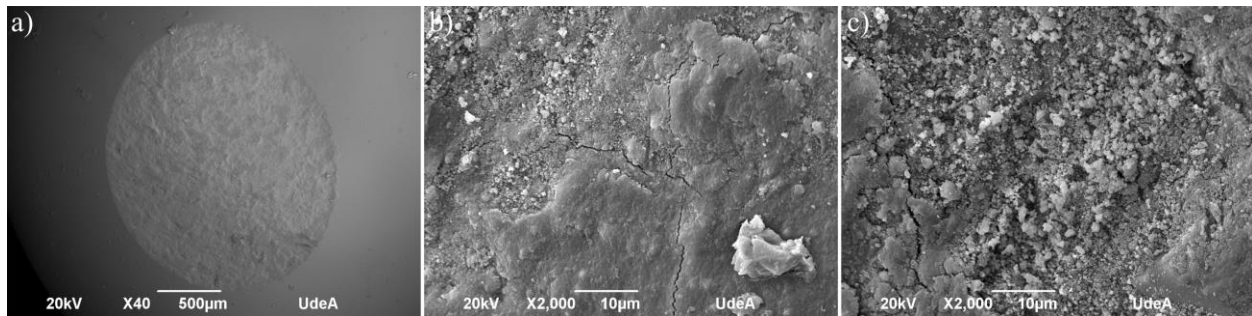


Figura 5-19. Desgaste del contracuerpo de alúmina a diferentes magnificaciones.

5.4 PROTECCIÓN FRENTE A LA CORROSIÓN

De acuerdo con el análisis del desempeño tribológico de los recubrimientos evaluados los mejores recubrimientos fueron AT13C y AT13P, además teniendo en cuenta que el objetivo de este trabajo es encontrar un recubrimiento cerámico que pueda sustituir el cromoduro, quien se caracteriza por su alto desempeño al desgaste y capacidad protectora en ambientes corrosivos. A continuación, se presentan los resultados de los ensayos de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica de los recubrimientos mencionados anteriormente.

La penetración de un electrolito a través del recubrimiento permite cuantificar la conectividad de la red de poros que conectan el sustrato con la atmósfera circundante y determina la capacidad protectora del recubrimiento, mediante el análisis de la reacción química en la interfaz sustrato/electrolito. La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica consiste en medir la impedancia de la celda electroquímica, en la cual el sustrato con el recubrimiento sumergido se comporta como el electrodo de trabajo.

En la **Figura 5-20** se muestran los diagramas de Nyquist de los recubrimientos estudiados, en las curvas los símbolos corresponden a los datos hallados experimentalmente y las líneas continuas corresponden al ajuste realizado con el circuito equivalente mostrado en la **Figura 5-21**, el cual ha sido empleado por otros autores para la evaluación de este tipo de recubrimientos depositados por proyección térmica [70,118]. El circuito equivalente contiene elementos de fase constante (EFC_1 y EFC_2) relacionados con el sustrato y el recubrimiento, respectivamente, en lugar de los condensadores ideales, lo cual mejora el ajuste en la respuesta de simulación debido a los defectos presentes en la estructura de los recubrimientos. De la misma manera, se utilizaron resistencias, como la resistencia de la solución (R_s), la resistencia al flujo de corriente a través de los poros

(R_{poro}) y la resistencia de transferencia de carga (R_C). La resistencia a la polarización (R_p) se definió como la suma de R_{poro} y R_C . La bondad de ajuste determinada por el valor de χ^2 fue en todos los casos del orden de 10^{-3} . El valor de χ^2 es el cuadrado de la desviación estándar entre los datos reales y los datos de ajuste.

A partir de los diagramas de Nyquist se puede determinar R_p , que es proporcional a la resistencia a la corrosión y está representada por una tendencia semicircular en la sección de impedancia a bajas frecuencias [71]. Los recubrimientos cerámicos evaluados presentaron dos bucles capacitivos, uno muy pequeño a altas frecuencias, seguido de uno muy largo a bajas frecuencias. En la **Figura 5-20a** se muestran los diagramas de Nyquist correspondientes a los recubrimientos AT13C a 21 días de exposición, donde se evidenció como a un mayor tiempo la capacidad protectora de los recubrimientos aumenta, alcanzando valores de R_p de $4490 \pm 165 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Este mismo comportamiento se evidenció para los recubrimientos AT13P en la **Figura 5-20b**, donde se encontraron valores de R_p a 21 días de $9143 \pm 132 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Los resultados de R_p de los recubrimientos son presentados en la **Figura 5-22** donde se observa que el recubrimiento AT13P es más protector que el recubrimiento AT13C en las condiciones corrosivas evaluadas, esto debido a la menor cantidad de ZPF retenidas en la estructura del recubrimiento AT13P (**Tabla 5-2**), al menor tamaño de los poros entre las nanopartículas presentes en estas ZPF y a la diferente distribución de dichas ZPF (**Figura 5-23**), lo cual está relacionado con las características de los polvos con que fueron depositados los recubrimientos. Se observa que en general la capacidad protectora de los recubrimientos tiene un aumento lineal con el aumento en el tiempo de exposición al electrolito. Es decir, que durante las primeras horas de exposición los iones agresivos de Cl^- penetraron los recubrimientos rápidamente hasta alcanzar el sustrato y se inició la formación de productos de corrosión que empezaron a difundir a través del recubrimiento hacia la superficie. Luego de los 7 días de exposición del recubrimiento AT13P se observa un aumento en el R_p de los recubrimientos que está relacionado con un efecto de bloqueo de poros y grietas por parte de los productos de corrosión, impidiendo el ingreso de iones agresivos. Con el tiempo los canales permeables presentes en la estructura de los recubrimientos se saturan y disminuye la penetración de los iones agresivos, porque no tienen por donde ingresar. Un comportamiento similar fue encontrado por Tian et al. [14] quienes evaluaron la capacidad protectora de un recubrimiento de AT13 nanoestructurado densificado, expuesto a una solución de NaCl al 3,5 % en peso y observaron que con el aumento en el tiempo de exposición el valor de R_p del recubrimiento aumentó, debido a que los productos de corrosión impedían la difusión de los iones de Cl^- .

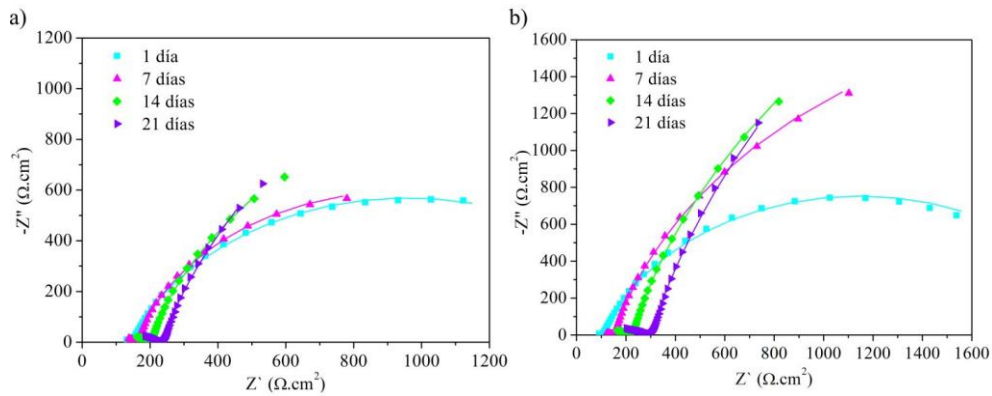


Figura 5-20. Diagrama de Nyquist de las muestras evaluadas en una solución de NaCl al 3,5 % en peso a) AT13C y b) AT13P.

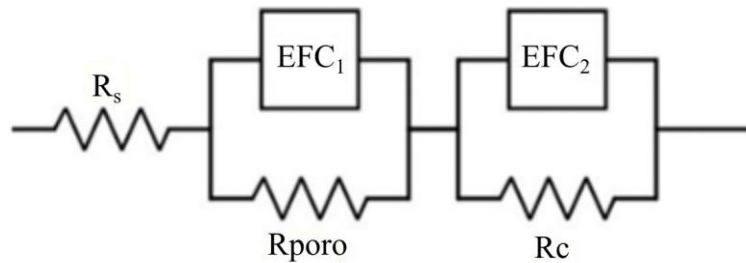


Figura 5-21. Circuito equivalente para EIE para los recubrimientos evaluados en una solución de al NaCl 3,5 % en peso [70,118].

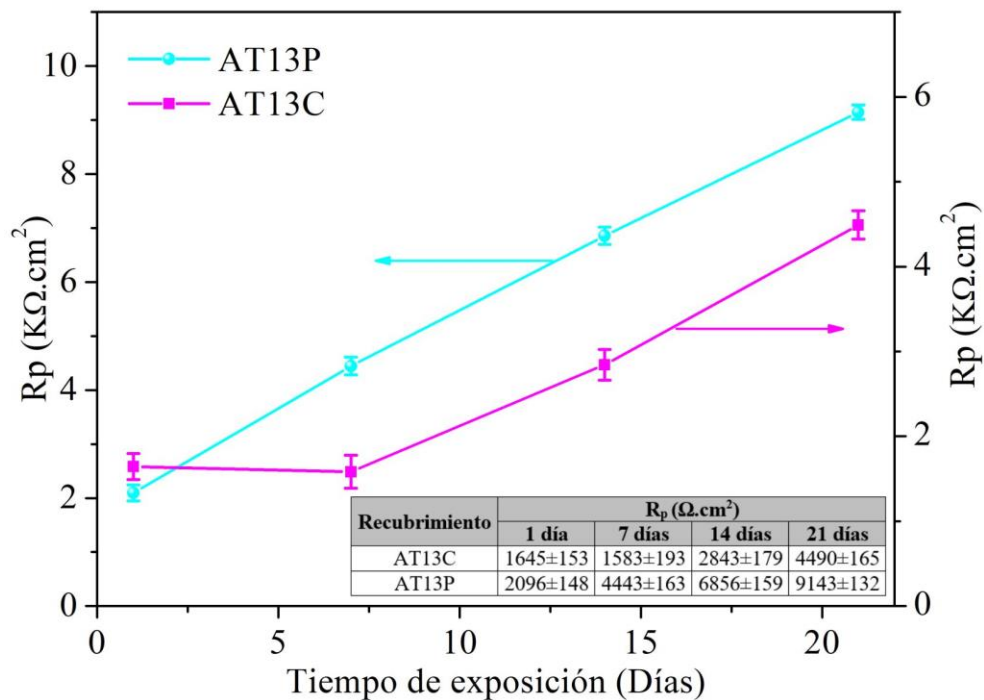


Figura 5-22. Resistencia de polarización de los recubrimientos en función del tiempo de exposición a una solución de NaCl al 3,5 % en peso.

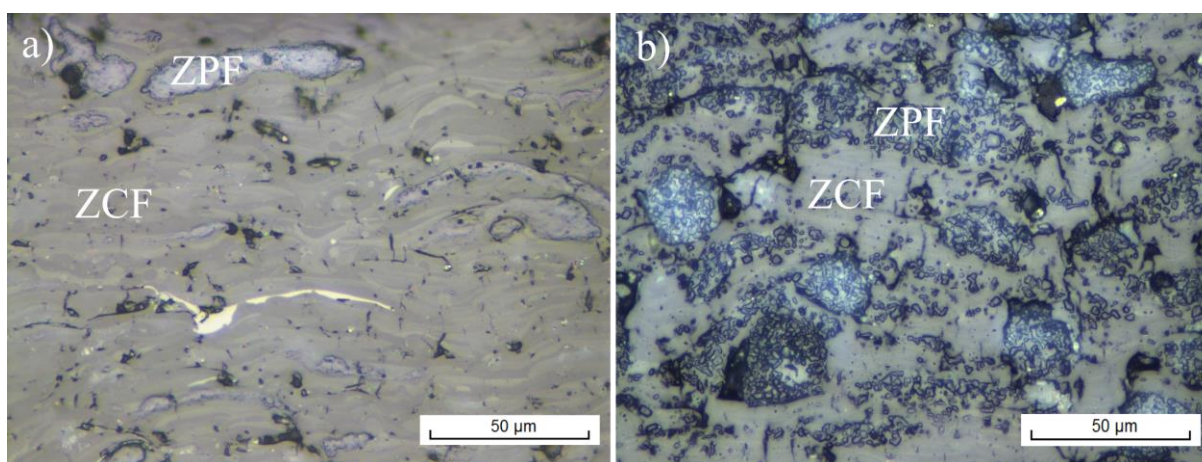


Figura 5-23. Estructura de la sección transversal de los recubrimientos a) AT13P y b) AT13C.

Se realizaron curvas de polarización a 21 días de exposición de los recubrimientos a una solución de NaCl al 3,5% en peso (**Figura 5-24**) para corroborar los resultados obtenidos por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica. Se determinaron los parámetros electroquímicos como la densidad de corriente (i_{corr}), el potencial de corrosión (E_{corr}) y la velocidad de corrosión (CR por sus siglas en inglés). Las pendientes anódica (β_A) y catódica (β_C) de Tafel se determinaron a una distancia de al menos 50 mV del E_{corr} , para minimizar el error.

Es destacable en la **Figura 5-24** que los potenciales de corrosión son muy similares. Se determinaron altos valores de β_A , lo cual es un indicativo característico de un estado pasivo, lo que llevaría a pensar que a mayores tiempos de exposición la composición de los recubrimientos en conjunto con los productos de corrosión, alcanzan a formar un sistema el cual adquiere un comportamiento muy similar a una aleación pasivable. Teniendo en cuenta lo anterior, el mecanismo de protección que se visualiza de los recubrimientos estudiados sería muy prometedor como una alternativa de sustitución del cromoduro.

La i_{corr} y las respectivas CR se calcularon mediante la Ecuación 5-1 (ecuación de Stern-Geary) y la Ecuación 5-2 [92].

$$i_{corr} = \frac{\beta_A \cdot \beta_C}{2.303 (\beta_A + \beta_C) R_p} = \frac{B}{R_p} \quad 5-1$$

Donde B es la constante de Stern-Geary, que se calcula a partir de las pendientes de Tafel anódica (β_A) y catódica (β_C) determinadas por el método de extrapolación de Tafel y R_p es la resistencia a la polarización (calculada a partir de las pruebas EIE).

A partir de i_{corr} se determinó la velocidad de corrosión (CR) mediante la Ecuación 5-2.

$$CR = \frac{K \cdot i_{corr} EW}{\rho} \quad 5-2$$

Donde $K=3,27 \cdot 10^{-3}$ mm/ μ A cm año (constante farádica), $EW=27,94$ g/eq (peso equivalente) y ρ el densidad del acero ($7,87$ g/cm³). En la **Tabla 5-8** se muestran los resultados de los parámetros cinéticos. Teniendo en cuenta las mediciones realizadas después de 21 días de exposición de los recubrimientos a la solución se observa que el recubrimiento AT13P es más protector que el

recubrimiento AT13C, con una tasa de corrosión ligeramente inferior. Para las muestras evaluadas las curvas potenciodinámicas se caracterizan por un comportamiento protectivo-activo, siendo el recubrimiento AT13P el que mostró la i_{corr} más baja después de 21 días de exposición, lo que indica que la cinética del proceso corrosivo fue mucho más lenta que la observada en la otra muestra. Por otro lado, los recubrimientos presentaron valores de E_{corr} similares, con valores promedios de 876 mV.

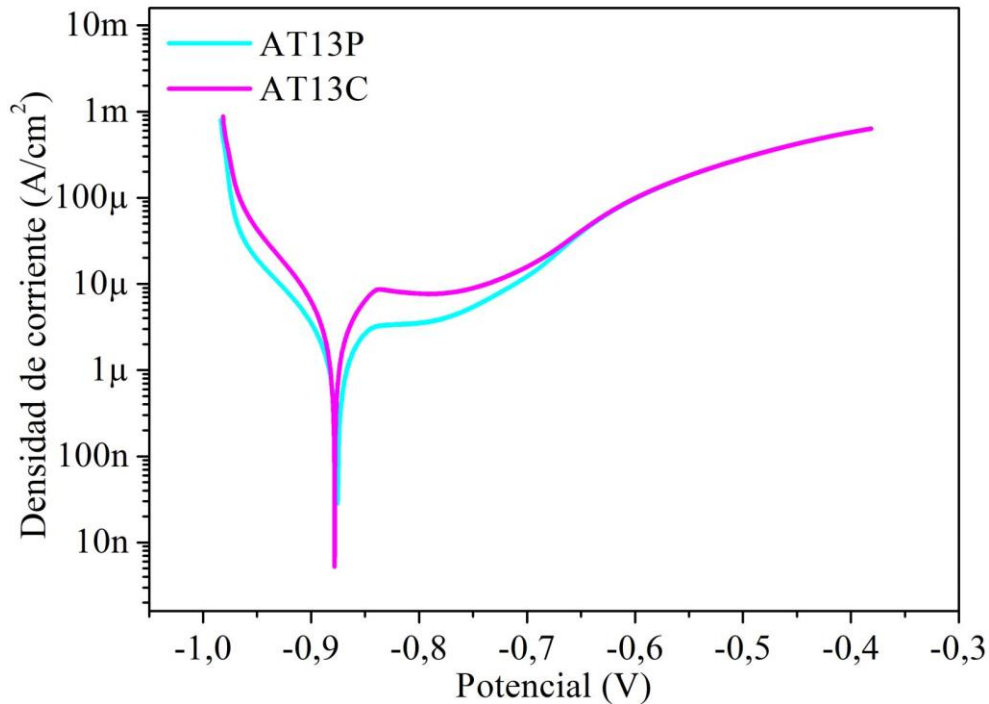


Figura 5-24. Curvas de polarización para los recubrimientos cerámicos evaluados después de 21 días de inmersión en una solución de NaCl al 3,5% en peso.

Tabla 5-8. Parámetros obtenidos de los ensayos potenciodinámicos realizados a los recubrimientos después de 21 días de inmersión en una solución de NaCl al 3,5% en peso.

Recubrimiento	E_{corr} (-mV)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_A (mV/dec)	β_C (mV/dec)	CR (mm/año)
AT13C	878	5,676	270	64	0,06
AT13P	875	3,330	331	76	0,038

En la **Figura 5-25** se muestra una imagen de la superficie del recubrimiento AT13P y el resultado del análisis EED después de la exposición a una solución de NaCl al 3,5 % en peso durante 21 días. Se observa la localización de los productos de corrosión en los defectos del recubrimiento (poros y grietas). El análisis EED (**Figura 5-25b**) realizado puntualmente sobre los productos de corrosión, reveló que los productos de corrosión estaban compuestos principalmente de Fe y O.

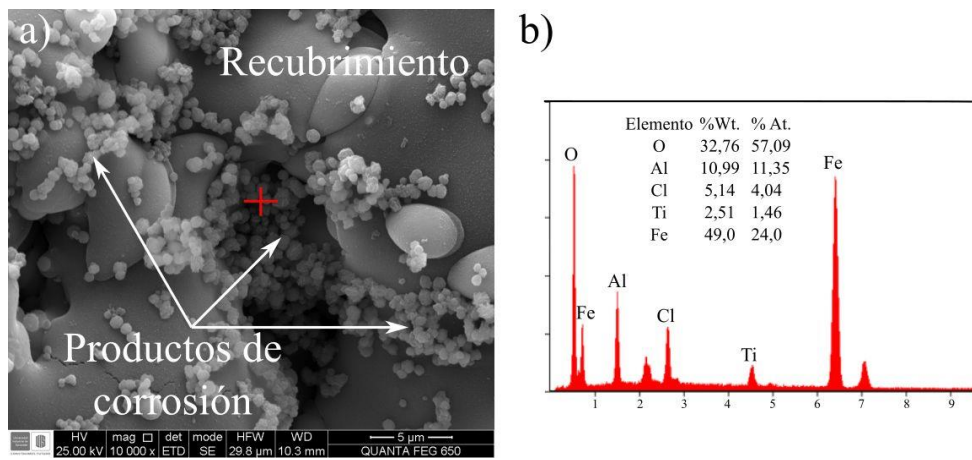


Figura 5-25. a) micrografía MEB del recubrimiento AT13P después de 21 días de exposición a una solución de NaCl al 3,5 % en peso, b) análisis EED de los productos de corrosión.

Capítulo 6

EVALUACIÓN DEL RECUBRIMIENTO DE CROMODURO

Los recubrimientos electrolíticos de cromoduro consisten en películas de metales químicamente homogéneas con porosidad despreciable. Los recubrimientos se caracterizan por numerosas pequeñas microgrietas verticales. La razón de esta particular morfología agrietada no se ha entendido completamente todavía; se cree que son causados por la relajación de las tensiones residuales formadas en el recubrimiento durante su depósito [119]. Dicha relajación tiene lugar a través de un agrietamiento frágil debido a que el recubrimiento ha sido fragilizado por la absorción del hidrógeno atómico producido por la reducción catódica de los iones H^+ , que tiene lugar al mismo tiempo que la reducción de Cr^{6+} . El desarrollo simultáneo de ambos procesos catódicos está claramente indicado por la formación intensa de burbujas alrededor del cátodo durante el proceso de depósito. El hidrógeno atómico adsorbido afecta las propiedades del recubrimiento, aunque es el principal responsable de su alta dureza [120,121].

Para el cromado el problema no es el cromo en sí, sino el cromo hexavalente (Cr^{6+}) del ácido crómico utilizado en su depósito. Se sabe que el cromo hexavalente es carcinogénico y causa una amplia gama de problemas médicos, especialmente en las fosas nasales. Dado que el proceso de recubrimiento es muy ineficiente (generalmente alrededor del 15%), la mayor parte de la energía se destina a la producción de burbujas de gas, que revientan y dispersan una fina niebla de ácido crómico en el aire. El agua de enjuague contaminada con cromo también debe limpiarse y eliminarse adecuadamente [122].

El costo ha sido la barrera más fuerte para el reemplazo del cromoduro. Para los fabricantes de equipos originales, el costo del proceso es el problema crítico, mientras que, para la mayoría de los usuarios, el costo del ciclo de vida es más importante. Sin embargo, la reducción del costo del ciclo de vida puede ser muy difícil de predecir, lo que la convierte en una base débil para el cambio,

a menos que se pueda demostrar de manera clara y convincente. También es importante recordar que puede haber un costo muy alto asociado con el reemplazo, incluida la generación de datos, la validación y los cambios en los contratos [119].

En la mayoría de los casos, por supuesto, las decisiones sobre el reemplazo se basan en sopesar todos los costos, el rendimiento y los factores ambientales/regulatorios. El costo es un tema particularmente difícil de evaluar, ya que la definición de costo depende en gran medida de cuáles son los factores de costo importantes en cada situación. Las evaluaciones que consideran sólo los costos de procesamiento no tienen en cuenta una amplia gama de costos adicionales o ahorros de costos que pueden ser mucho más importantes. existen una amplia gama de factores de costo, incluyendo:

Costo del proceso: por lo general, superior para la mayoría de las alternativas, ya que Cr es un proceso básicamente económico.

Costo del material: los materiales varían mucho en costo.

Eliminación de desechos: incluidos los residuos del proceso, las emisiones al aire y el agua de enjuague.

Costo regulatorio: incluye permisos, trámites, pruebas, etc. El riesgo y el costo de las multas por incumplimiento pueden incluirse en este costo.

Costo de capital y depreciación: la mayoría de los procesos nuevos requieren gastos de capital, mientras que la mayoría de las plantas de Cr están completamente depreciadas. Sin embargo, varios usuarios han invertido grandes sumas en nuevas plantas de chapado para cumplir con las regulaciones cada vez más estrictas.

Falla o costo de la garantía: principalmente importante en los casos en que el reemplazo es requerido por un desempeño inadecuado del recubrimiento original, o en el que un daño colateral serio puede ser causado por una falla que se encuentra comúnmente en el original o en la alternativa. Un ejemplo es la falla por agrietamiento por corrosión bajo tensión del tren de aterrizaje de un avión, que una alternativa podría aliviar.

Con el fin de obtener una imagen real del costo de adoptar una alternativa, todos los costos y ahorros relevantes para el reemplazo específico deben considerarse, y serán diferentes para diferentes usuarios y productores. Debido a que el cromoduro ha estado en uso durante casi 75 años, y ha sido casi el único recubrimiento duro disponible para la mayoría de las aplicaciones, su uso es tan diverso que ninguna tecnología o material único podrá reemplazarlo.

Hay dos usos principales del cromado [119]:

Proporcionar una superficie resistente al desgaste: se debe considerar que el cromoduro a menudo se usa para la resistencia al desgaste, pero rara vez se usa para la resistencia a la corrosión, ya que, por sí solo, es una barrera pobre contra la corrosión. Cuando la corrosión es un problema,

el cromo suele estar combinado con una capa de Ni o sellado con una resina epóxica. Como recubrimiento resistente al desgaste, el cromoduro suele tener un espesor de 25 a 75 μm .

Reconstrucción de componentes desgastados: uno de los usos de mayor volumen del cromado es la reconstrucción de equipos mecánicos desgastados, como cojinetes, varillas de actuadores hidráulicos, rodillos de fabricación, motores, etc. Los recubrimientos de reconstrucción suelen tener un espesor de hasta 250 μm y algunas veces hasta 375 μm .

Los recubrimientos elaborados por proyección térmica han demostrado ser capaces de reemplazar el cromoduro en muchas aplicaciones, como: tren de aterrizaje de aeronaves, actuadores hidráulicos, pistas de aletas y listones, etc., varillas hidráulicas en equipos todo terreno y otros, rodillos de impresión anilox, rodillos de molino y otros rodillos de procesamiento continuo, las válvulas de bola en la industria petrolera, y equipo submarino para yacimientos petrolíferos.

En cumplimiento del tercer objetivo específico de este proyecto en este capítulo se hace el análisis de un recubrimiento de cromoduro comercial, abordando su estructura, desempeño tribológico y capacidad protectora frente a la corrosión. Con el propósito de establecer si es posible considerar alguno de los recubrimientos desarrollados en este trabajo, como posible sustituto del cromoduro.

En la **Figura 6-1** se muestra una imagen de la superficie y de la sección transversal del recubrimiento de cromoduro aplicado a un sustrato de acero al carbono AISI-SAE 1020. Las micrografías de MEB de la sección transversal (**Figura 6-1a**) muestran que el recubrimiento de cromoduro posee una estructura muy homogénea, densa y con baja porosidad, donde se aprecian pequeñas grietas verticales, al igual que en otros estudios [11,123] y un espesor continuo de aproximadamente 77 μm . Se observa una buena adherencia sin defectos interfaciales detectables. En la imagen de la superficie se observa que el recubrimiento consiste en una serie de nódulos, probablemente causado por la nucleación de cromo preferencial y el crecimiento en los picos del sustrato donde el campo eléctrico es más intenso [123], además se observa la presencia de grietas formadas en el recubrimiento para liberar los esfuerzos residuales generados durante su fabricación.

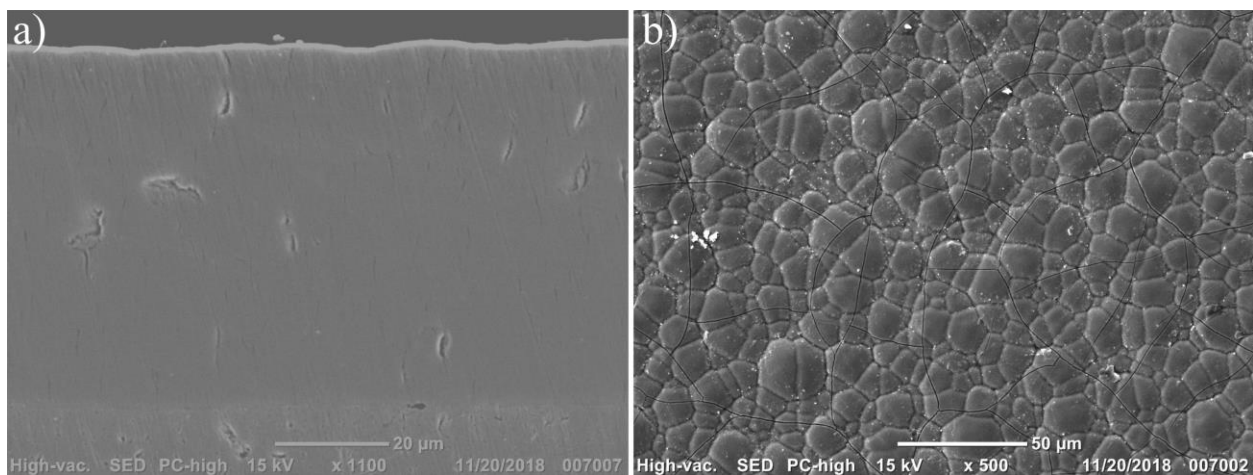


Figura 6-1. Estructura del recubrimiento de cromoduro a) sección transversal y b) superficie.

La tasa de desgaste del recubrimiento de cromoduro en las condiciones evaluadas fue $2 \cdot 10^{-5} \pm 0,86 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, este valor es acorde a los valores reportados en la literatura. Krelling et al. [11] reportó una tasa de desgaste para un recubrimiento de cromoduro de $5,4 \cdot 10^{-5} \pm 7,4 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, evaluado mediante ensayo bola-disco a una carga de 10 N, 0,1 m/s, 1000 m de deslizamiento en un radio de giro de 6 mm, con una bola de alúmina de 6 mm de diámetro. Los valores obtenidos para el cromoduro tuvieron un alto grado de dispersión, con una desviación estándar superior al 40 % del valor promedio calculado, que puede estar relacionada con la dureza del recubrimiento. Una alta dureza de la capa de cromo puede llevar a un desgaste más severo, ya que los fragmentos de alúmina (el material del contracuerpo utilizado), junto con las partículas de cromo, forman películas quebradizas y agrietadas que contribuyen a la eliminación continua de material y el delaminado del recubrimiento. La presencia de grietas en la estructura del recubrimiento es otro factor que puede contribuir a la variación de los resultados, ya que, durante la carga cíclica aplicada en la prueba de deslizamiento, se forman nuevas grietas que se pueden agregar a las existentes en el material que causa el desprendimiento y la fragmentación de la capa de cromoduro. Esta es una desventaja importante de este tipo de recubrimientos, ya que, se vuelve más difícil predecir el rendimiento de los materiales recubiertos mediante este método.

En la **Figura 6-2** se muestra la huella de desgaste del recubrimiento de cromoduro, la flecha blanca indica la dirección de deslizamiento. En comparación con la **Figura 5-17**, se observa un aumento de las marcas de arado producidas por el contracuerpo de alúmina, además del crecimiento de grietas preexistentes (**Figura 6-1b**), así como de otras perpendiculares a la dirección de deslizamiento generadas por acción cortante y fatiga [49] que conllevan a un descascaramiento (spalling) del recubrimiento. En la **Figura 6-2a y d** se observa el mecanismo de desgaste por fatiga, acompañado de líneas oscuras que dan cuenta del arado producido entre los materiales en contacto (**Figura 6-2b y c**) y del material transferido de la bola al recubrimiento por adhesión.

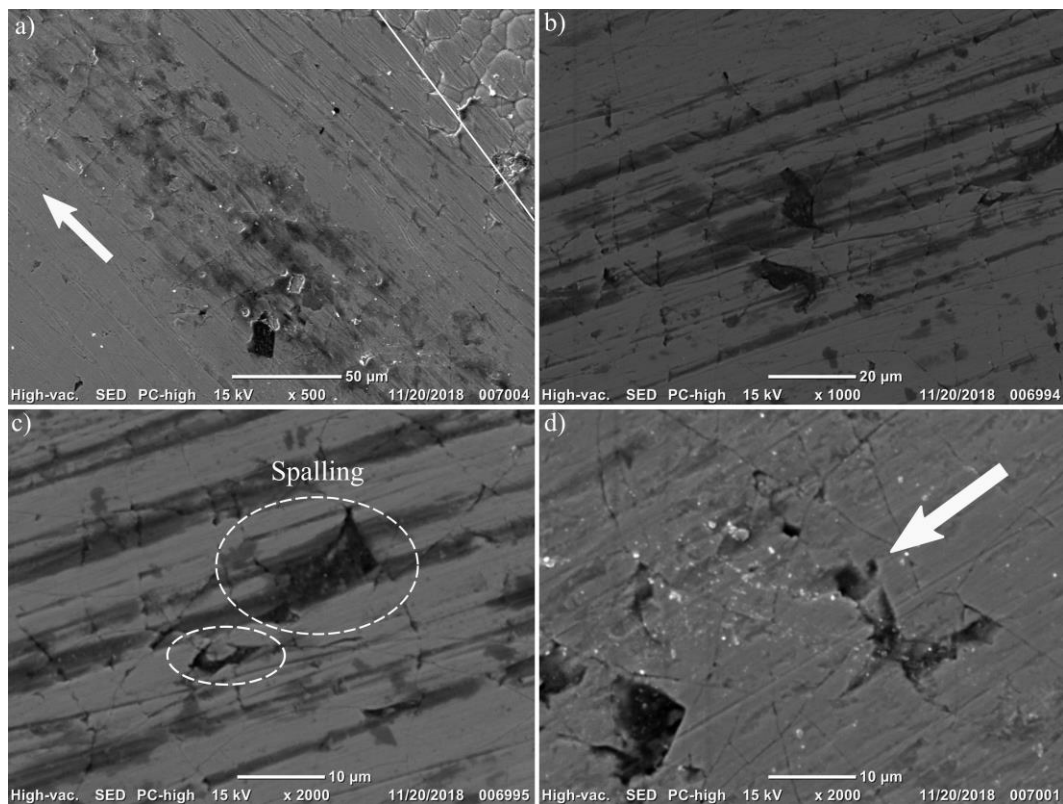


Figura 6-2. Detalles de la huella de desgaste del recubrimiento de cromoduro, a) pista de desgaste, b), c) y d) magnificación de la pista de desgaste.

El comportamiento de los recubrimientos de cromoduro contra la corrosión electroquímica en diferentes medios agresivos ha sido determinado por varios autores [39-42]. Su capacidad de protección contra la corrosión se debe principalmente a su espesor y morfología y se ha informado que la capa de cromoduro por sí sola no provee alta protección frente a la corrosión [119].

Tanto los ensayos de corrosión como las simulaciones fueron realizadas de igual manera que para los recubrimientos cerámicos. En la **Figura 6-3a** se muestra el diagrama de Nyquist del recubrimiento de cromoduro, se observa una buena capacidad protectora del recubrimiento por su alto valor de R_p para 1 día de exposición. Sin embargo, para un tiempo de exposición de 7 días se observa que el recubrimiento pierde su capacidad protectora debido a un ataque localizado del recubrimiento por los iones agresivos. Dicho ataque localizado genera productos de corrosión (regiones oscuras en la **Figura 6-4**) los cuales promovieron fracturas que se propagaron a través del recubrimiento, lo que llevó a su desprendimiento (**Figura 6-4**). El mecanismo de corrosión que se presenta en los recubrimientos de cromoduro expuestos a una solución de NaCl al 3,5 % en peso ha sido estudiado por otros autores [71], quienes han llegado a la conclusión de que inicialmente se producen picaduras localizadas, seguidas de la penetración del ion cloruro, lo que lleva a la formación de una solución ácida, que conduce a una reducción del Ph y esto en consecuencia disminuye la capacidad de protección contra la corrosión del recubrimiento con el tiempo. Además, puede ocurrir la formación de un par galvánico, teniendo en cuenta que el cromo es más noble que el acero al carbono, lo que producirá el inicio y la propagación de procesos corrosivos en el acero.

En la **Figura 6-3b** se observa la disminución progresiva de la R_p hasta los 21 días, donde presenta un valor de $9770 \pm 157 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

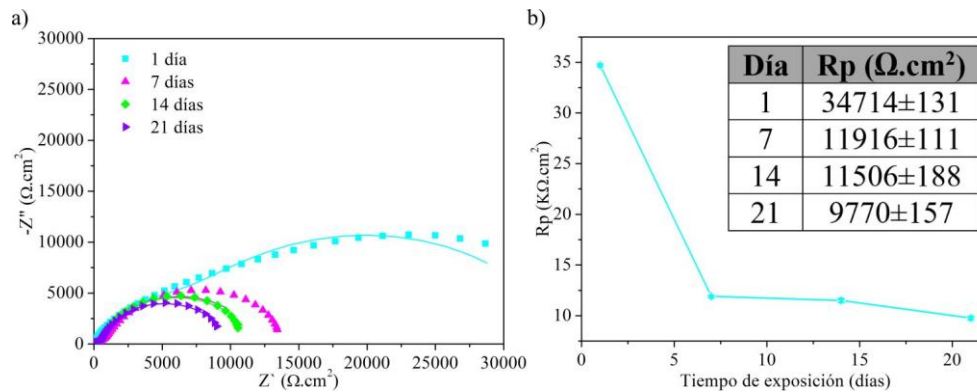


Figura 6-3. a) Diagrama de Nyquist del recubrimiento de cromoduro evaluado en una solución de NaCl al 3,5 % en peso, b) Resistencia de polarización del recubrimiento de cromoduro en función del tiempo de exposición a una solución de NaCl al 3,5 % en peso.

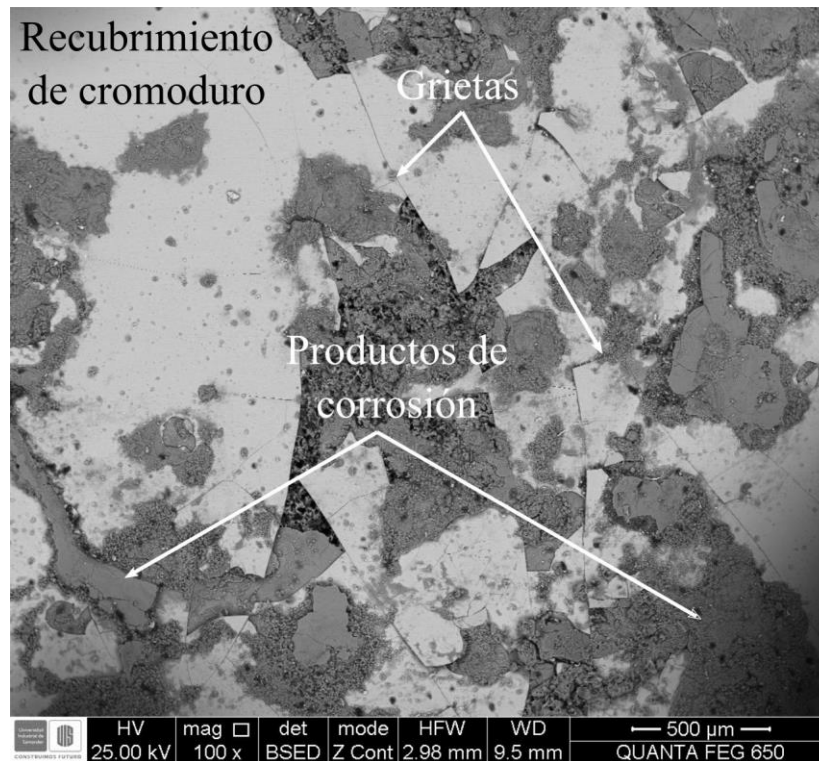


Figura 6-4. Superficie del recubrimiento de cromoduro después de 21 días de exposición a la solución de NaCl al 3,5 % en peso.

En la **Figura 6-5** se muestra la curva de polarización del recubrimiento de cromoduro realizada a 21 de exposición. En la **Tabla 6-1** se muestran los parámetros electroquímicos obtenidos. Se observa que el recubrimiento de cromoduro presenta una tasa de corrosión evaluada a los 21 días, inferior a la de los recubrimientos cerámicos, lo que demuestra que a los 21 días de exposición el recubrimiento de cromoduro es más protector que los recubrimientos cerámicos. No obstante, es

necesario realizar ensayos a mayor tiempo de exposición de los recubrimientos al electrolito, ya que como se observó en las curvas de Nyquist la R_p del recubrimiento de cromoduro disminuye con el aumento en el tiempo de exposición, caso contrario a los recubrimientos cerámicos, en los cuales la R_p aumenta con el tiempo de exposición.

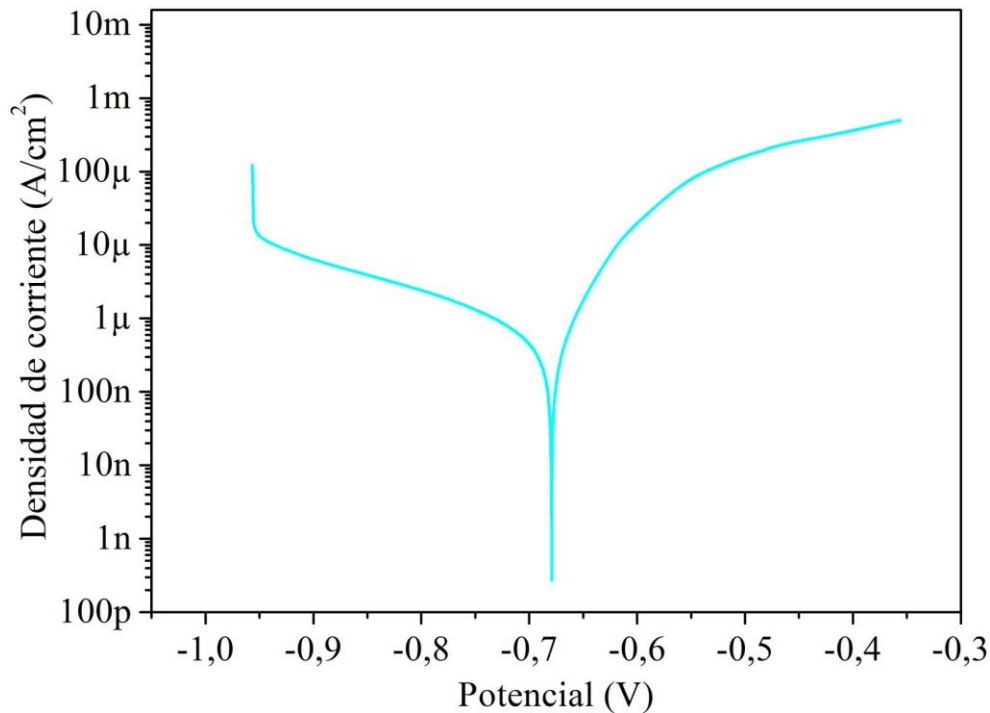


Figura 6-5. Curvas de polarización para el recubrimiento de cromoduro evaluado después de 21 días de inmersión en una solución de NaCl al 3,5% en peso.

Tabla 6-1. Parámetros obtenidos de los ensayos potenciodinámicos realizados al recubrimiento después de 21 días de inmersión en una solución de NaCl al 3,5 % en peso.

Recubrimiento	E_{corr} (-mV)	i_{corr} (μ A/cm ²)	β_A (mV/dec)	β_C (mV/dec)	CR (mm/año)
Cromoduro	679	2,107	52	213,3	0,024

Es de resaltar que la capacidad protectora en las condiciones evaluadas es superior en el recubrimiento AT13P (desarrollado en esta investigación) en comparación con la capacidad del recubrimiento de cromoduro evaluado, dado que con el aumento en el tiempo de exposición la R_p del recubrimiento AT13P aumenta, alcanzando un valor de resistencia evaluada a los 35 días de $15704 \pm 150 \Omega \cdot \text{cm}^2$, mientras que la del cromoduro disminuye hasta un valor de $9770 \pm 157 \Omega \cdot \text{cm}^2$ evaluado a los 21 días (**Figura 6-6**). Se destaca que los mecanismos de protección a la corrosión presentados en ambos recubrimientos son diferentes.

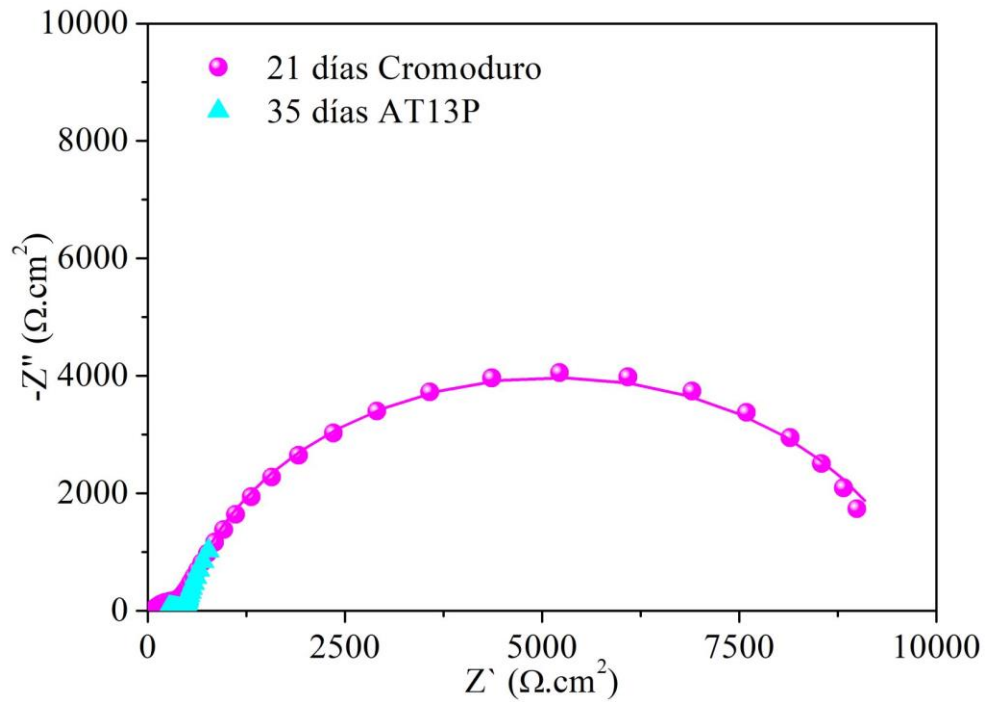


Figura 6-6. Curvas de Nyquist del recubrimiento de cromoduro a los 21 días y del recubrimiento AT13P a los 35 días de exposición a una solución de NaCl al 3,5 % en peso.

De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo es posible afirmar que el recubrimiento AT13P, obtenido a partir de los polvos aglomerados por peletización en tambor, es técnicamente promisorio para la sustitución del recubrimiento de cromoduro.

Capítulo 7

CONCLUSIONES

En este trabajo se desarrollaron recubrimientos alúmina-titania mediante proyección térmica por llama oxiacetilénica, a partir de polvos aglomerados comerciales y nanométricos aglomerados en laboratorio por peletización en tambor rotatorio y mediante secado por aspersión, con el propósito de reemplazar algunas aplicaciones del cromoduro. Basado en los resultados experimentales se pueden formular las siguientes conclusiones:

- Es posible fabricar aglomerados de nanopartículas de AT0, AT13 y AT40 mediante las técnicas de peletización en tambor rotatorio y secado por aspersión, con morfología, distribución de tamaño y fluidez adecuadas, para su uso en proyección térmica por llama.
- El estudio demostró que el polvo Oerlikon Metco 6221TM en condiciones de proyección óptimas es apropiado para el depósito de recubrimientos de estructura bimodal por proyección por llama. Por el contrario, los polvos Oerlikon Metco 6103TM y Oerlikon Metco 131VFTM presentan características poco adecuadas para su depósito por proyección térmica por llama bajo las condiciones utilizadas en este estudio.
- Los recubrimientos depositados a partir de los polvos aglomerados por peletización presentaron menor porcentaje de zonas parcialmente fundidas y mejor apilamiento de las partículas que los recubrimientos depositados a partir de los polvos aglomerados por aspersión, debido principalmente a la alta densidad alcanzada en los gránulos.
- Los recubrimientos AT13 presentan menor tasa de desgaste que los de alúmina, debido a que en los de alúmina-titania producidos a partir de polvos nanométricos aglomerados actúan dos mecanismos distintos de manera conjunta para reducir la propagación de grietas del recubrimiento: (i) la deflexión de la trayectoria de la grieta y (ii) la mejor unión *splat-splat* y con ello evitar el desprendimiento masivo de partículas a causa del contacto deslizante con el contracuerpo de alúmina.
- Se encontró una diferencia importante entre el desempeño al desgaste de los recubrimientos elaborados con los polvos comerciales y los polvos procesados en el laboratorio, cuando éstos son evaluados postdepósito y pulidos. En el primer caso el desempeño es superior en los recubrimientos pulidos, dado que en los no pulidos, las asperezas que se desprenden durante el contacto de la bola con el recubrimiento a causa de los altos esfuerzos de cizalla generados,

corresponden a ZPF, que son la parte más débil del recubrimiento y están formadas por partículas submicrométricas en algunos casos de morfología puntiaguda y de mayor dureza que las ZCF, en lugar de actuar como una capa protectora en el recubrimiento, se quedan atrapadas entre el contracuerpo y la superficie de la muestra, de tal forma que se comportan como un tercer cuerpo y aumentan la remoción del material, aumentando la tasa de desgaste. Por el contrario, en los recubrimientos elaborados con los polvos procesados en el laboratorio, las asperezas desprendidas en las muestras no pulidas durante el contacto entre la bola y el recubrimiento al tener baja dureza que las ZCF, estar compuestas por nanopartículas individuales de morfología redondeada y por su pequeño tamaño se alojan entre los poros de los splats, modificando la topografía y creando una capa protectora que disminuye la remoción del material.

- El recubrimiento AT13C_P logró un excelente desempeño ante el desgaste en las condiciones evaluadas, con una tasa de desgaste de al menos un orden de magnitud inferior a los otros recubrimientos. La combinación de los parámetros de proyección hizo posible la obtención de un recubrimiento nanoestructurado con muy buena calidad estructural. Además, las características físicas del polvo facilitaron la distribución de las zonas parcialmente fundidas y la densificación del recubrimiento. Como consecuencia, se obtuvo una solidificación compacta de los *splats*, promoviendo la disminución de los poros y defectos generados durante el depósito. Por su parte, la resistencia al desgaste encontrada en el recubrimiento AT13P fue aún mayor, ya que la profundidad de la huella producida fue tan baja que no fue posible diferenciarla con la de los defectos estructurales de la muestra.
- Los recubrimientos AT13 depositados con los polvos aglomerados por aspersion presentaron tasas de desgaste superiores a las de los depositados fabricados con los polvos comerciales y con los aglomerados por peletización de la misma composición química. Esto puede deberse a las características de los polvos aglomerados mediante secado por aspersion, los cuales presentaron alta porosidad, la cual disminuyó la capacidad de transferencia de calor por conducción al interior de los gránulos, disminuyendo el grado de fusión de los mismos y por ende la calidad estructural de los recubrimientos.
- El principal mecanismo de desgaste presente en los recubrimientos evaluados es el de deformación dúctil, en el que la superficie desgastada se deforma a lo largo de la dirección del contacto deslizante por una acción de arado y las ranuras son poco profundas. A diferencia del recubrimiento AT13P evaluado en condiciones postdepósito, en el cual se observó la formación de una tribocapa que evitó la delaminación del recubrimiento.
- El recubrimiento AT13P es más protector que el recubrimiento AT13C en las condiciones corrosivas evaluadas, esto debido a la menor cantidad de ZPF retenidas en la estructura del recubrimiento, al menor tamaño de los poros entre las nanopartículas que las constituyen y la diferente distribución de las ZPF. El mecanismo de protección frente a la corrosión de los

Conclusiones

recubrimientos esta relacionado con un efecto de bloqueo de los canales de acceso del electrolito por los productos de corrosión.

- En términos de resistencia al desgaste los recubrimientos AT13P sin pulir y los AT13C pulidos pueden ser considerados como una posible alternativa en la sustitución de los recubrimientos de cromoduro, pues las tasas de desgaste para ellos son inferiores o similares a las del cromoduro. Además, la aglomeración de las partículas mediante peletización a partir del conocimiento disponible supone una reducción en el costo de materias primas aglomeradas, que es el mayor rubro en la elaboración de los recubrimientos depositados mediante proyección térmica.

Capítulo 8

RECOMENDACIONES

- Replicar este estudio, para recubrimientos AT13, depositados a partir de polvos submicrométricos peletizados, que tendrían buen grado de compactación y por lo tanto, no habría necesidad de sinterizarlos, obteniendo gránulos de tamaño micrométrico constituidos por partículas del mismo orden de magnitud que las que conforman los polvos comerciales que son aglomerados y sinterizados, pero a un costo considerablemente menor.
- Evaluar el desempeño tribológico de recubrimientos elaborados con el polvo AT-13 comercial (Oerlikon-Metco 6221), con un porcentaje de zonas parcialmente fundidas de aproximadamente el 30% en área, que de acuerdo con estudios complementarios realizados por Edwin Cadavid en su tesis doctoral tiene un aumento de más del 50% en el valor de tenacidad a la fractura frente a la de los recubrimientos con 54% en área que fueron los estudiados en este trabajo.
- Continuar con la caracterización de recubrimientos bicapa, constituidos por una capa base depositada a partir de polvo AT-13 Saint Gobain 107TM, la cual según estudios previos es altamente protectora frente a ambientes corrosivos y por una capa superior elaborada a partir del polvo Oerlikon-Metco 6221TM, que de acuerdo con los resultados de este estudio tienen muy buena resistencia al desgaste.

Capítulo 9

REFERENCIAS

- [1] Report, H. V. O. F. F. R., “Report issued by science applications international corporation under government contract f09603-90- d2215,” In: *Oklahoma City Air Logistics Center, Tinker Air Force Base*, 1994.
- [2] Sartwell, B. D., “Thermal spray coatings replace hard chrome plating on aircraft components”, *Advanced Materials And Processes Technology The AMPTIAC Newsletter*, 1999.
- [3] Sartwell, B. D., Legg, K., Bodger, B., “HVOF thermal spray coatings as an alternative to hard chrome plating on military and commercial aircraft”, *AESF/EPA Conference For Environmental Excellence*, no. 231, 1999.
- [4] A. Poh Koon, T. Boon Hee, M. Taylor, M. W. and J. Y., HARD CHROME REPLACEMENT BY HVOF SPRAYED COATINGS, SIMTECH TECHNICAL REPORT (PT/99/002/ST), 1999, [Online], Available: <http://www.simtech.a-star.edu.sg/Research/TechnicalReports/TR0300.pdf>, [Accessed: 01-Mar-2017].
- [5] Abdi, S., Lebaili, S., “Alternative to chromium, a hard alloy powder NiCrBCSi (Fe) coatings thermally sprayed on 60CrMn4 steel. phase and comportements”, *Physics Procedia*, vol. 2, no. 3, pp. 1005–1014, 2009.
- [6] Ko, P. L., Robertson, M. F., “Wear characteristics of electrolytic hard chrome and thermal sprayed WC-10 Co-4 Cr coatings sliding against Al-Ni-bronze in air at 21°C and at -40°C”, *Wear*, vol. 252, no. 11–12, pp. 880–893, 2002.
- [7] Sahraoui, T., Guessasma, S., Fenineche, N. E., *et al.*, “Friction and wear behaviour prediction of HVOF coatings and electroplated hard chromium using neural computation”, *Materials Letters*, vol. 58, no. 5, pp. 654–660, 2004.
- [8] Sahraoui, T., Fenineche, N. E., Montavon, G., *et al.*, “Alternative to chromium: characteristics and wear behavior of HVOF coatings for gas turbine shafts repair (heavy-duty)”, *Journal Of Materials Processing Technology*, vol. 152, no. 1, pp. 43–55, 2004.

- [9] Espallargas, N., Berget, J., Guilemany, J. M., *et al.*, “Cr₃C₂-NiCr and wc-ni thermal spray coatings as alternatives to hard chromium for erosion-corrosion resistance”, *Surface And Coatings Technology*, vol. 202, no. 8, pp. 1405–1417, 2008.
- [10] Houdková, Š., Zahálka, F., Kašparová, M., *et al.*, “Comparative study of thermally sprayed coatings under different types of wear conditions for hard chromium replacement”, *Tribology Letters*, vol. 43, no. 2, pp. 139–154, 2011.
- [11] Krelling, A. P., Souza, M. M. De, Da Costa, C. E., *et al.*, “HVOF-sprayed coating over aisi 4140 steel for hard chromium replacement”, *Materials Research*, vol. 21, no. 4, pp. 1–10, 2018.
- [12] Geaman, V., Motoc Luca, D., Radomir, I., “Tribological properties of thermal spray coatings”, *European Scientific Journal*, vol. 3, no. December, pp. 154–159, 2013.
- [13] Zhai, C. S., Wang, J., Li, F., *et al.*, “Thermal shock properties and failure mechanism of plasma sprayed Al₂O₃/TiO₂ nanocomposite coatings”, *Ceramics International*, vol. 31, no. 6, pp. 817–824, 2005.
- [14] Tian, W., Wang, Y., Zhang, T., *et al.*, “Sliding wear and electrochemical corrosion behavior of plasma sprayed nanocomposite Al₂O₃-13%TiO₂ coatings”, *Materials Chemistry And Physics*, vol. 118, no. 1, pp. 37–45, 2009.
- [15] Wang, D., Tian, Z., Shen, L., *et al.*, “Microstructural characteristics and formation mechanism of Al₂O₃-13%wt.% TiO₂ coatings plasma-sprayed with nanostructured agglomerated powders”, *Surface And Coatings Technology*, vol. 203, no. 10–11, pp. 1298–1303, 2009.
- [16] Fauchais, P., Montavon, G., Lima, R. S., *et al.*, “Engineering a new class of thermal spray nano-based microstructures from agglomerated nanostructured particles, suspensions and solutions: an invited review”, *Journal Of Physics D: Applied Physics*, vol. 44, no. 9, p. 093001, 2011.
- [17] Pawlowski, L., *The Science And Engineering Of Thermal Spray Coatings. Chapter 3. Thermal Spraying Techniques*, 2008.
- [18] González Hernández, A. G., “Estudio de la influencia de las propiedades físicas y mecánicas en el comportamiento tribológico de recubrimientos duros para herramientas de corte y procesamiento de polietileno,” p. 118, 2008.
- [19] Siegmann, S., Abert, C., “100 years of thermal spray: about the inventor max ulrich schoop”, *Surface And Coatings Technology*, vol. 220, pp. 3–13, 2013.
- [20] Yavuz, A. A., Glas, B., Ihle, M., *et al.*, *SUPERSONIC MATERIAL FLAME SPRAY METHOD AND APPARATUS*In: US 2011/0229649 A1 US PATENT, USA, 2014.
- [21] Vargas Galvis, F., *Élaboration De Couches Céramiques Épaisses À Structures Micrométriques Et Nanométriques Par Projections Thermiques Pour Des Applications Tribologiques.*, Université de Limoges, 2010.
- [22] Fauchais, P. L., Heberlein, J. V. R., Boulos, M. I., “Overview of thermal spray,” In: *Thermal Spray Fundamentals*, , Springer US, Boston, MA, 2014.
- [23] Linde catalogue, “Acetylene ... there is no better fuel gas for oxy-fuel gas processes”, Linde AG.

- [24] Cadavid, E., Parra, C., Vargas-Galvis, F., “Estudio termo-físico de llamas oxiacetilénicas utilizadas en la proyección térmica”, *Revista Colombiana De Materiales*, pp. 2–2, 2017.
- [25] Ghasemi, R., Shoja-Razavi, R., Mozafarinia, R., *et al.*, “Comparison of microstructure and mechanical properties of plasma-sprayed nanostructured and conventional yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings”, *Ceramics International*, vol. 39, no. 8, pp. 8805–8813, 2013.
- [26] Saremi, M., Vale, Z., “Thermal and mechanical properties of nano-ysz – alumina functionally graded coatings deposited by nano-agglomerated powder plasma spraying”, *Ceramics International*, vol. 40, pp. 13453–13459, 2014.
- [27] Lima, R. S., Marple, B. R., “Thermal spray coatings engineered from nanostructured ceramic agglomerated powders for structural , thermal barrier and biomedical applications : a review”, *Thermal Spray Tecnology*, vol. 16, no. March, pp. 40–63, 2007.
- [28] Jianxin, Z., Jining, H., Yanchun, D., *et al.*, “Microstructure and properties of Al₂O₃-13 % TiO₂ coatings sprayed using nanostructured powders”, *Rare Metals*, vol. 26, no. 4, pp. 391–397, 2007.
- [29] Yusoff, N. H. N., Ghazali, M. J., Isa, M. C., *et al.*, “Optimization of plasma spray parameters on the mechanical properties of agglomerated Al₂O₃-13% TiO₂ coated mild steel”, *Materials And Design*, vol. 39, pp. 504–508, 2012.
- [30] Rayón, E., Bonache, V., Salvador, M. D., *et al.*, “Nanoindentation study of the mechanical and damage behaviour of suspension plasma sprayed TiO₂ coatings”, *Surface And Coatings Technology*, vol. 206, no. 10, pp. 2655–2660, Jan. 2012.
- [31] Lima, R. S., Moreau, C., Marple, B. R., “HVOF-sprayed coatings engineered from mixtures of nanostructured and submicron Al₂O₃-TiO₂ powders: an enhanced wear performance”, *Journal Of Thermal Spray Technology*, vol. 16, no. 5–6, pp. 866–872, 2007.
- [32] Vargas, F., Ageorges, H., Fournier, P., *et al.*, “Mechanical and tribological performance of Al₂O₃-TiO₂ coatings elaborated by flame and plasma spraying”, *Surface And Coatings Technology*, vol. 205, no. 4, pp. 1132–1136, 2010.
- [33] Lima, R. S., Kucuk, A., Berndt, C. C., “Bimodal distribution of mechanical properties on plasma sprayed nanostructured partially stabilized zirconia”, *Materials Science And Engineering A*, vol. 327, no. 2, pp. 224–232, 2002.
- [34] Kang, J., Ma, J., Li, G., *et al.*, “Bimodal distribution characteristic of microstructure and mechanical properties of nanostructured composite ceramic coatings prepared by supersonic plasma spraying”, *Materials & Design*, vol. 64, pp. 755–759, 2014.
- [35] Feeco International, *The Agglomeration Handbook*, FEECO US Headquarters 3913, Green Bay, USA, 2004.
- [36] Vicent, M., Sánchez, E., Santacruz, I., *et al.*, “Dispersion of TiO₂ nanopowders to obtain homogeneous nanostructured granules by spray-drying”, *Journal Of The European Ceramic Society*, vol. 31, no. 8, pp. 1413–1419, 2011.
- [37] Breinlinger, T., Hashibon, A., Kraft, T., “Simulation of the influence of surface tension on granule morphology during spray drying using a simple capillary force model”, *Powder Technology*, vol. 283, pp. 1–8, 2015.

- [38] Klyastkina, E., *Desarrollo Y Caracterización De Recubrimientos Cerámicos Nanoestructurados Obtenidos Mediante Proyección Por Plasma Atmosférico*, Universitat Politècnica de València, 2012.
- [39] Nidhi, K., Indrajeet, S., Khushboo, M., *et al.*, “Spray drying technique. i: hardware and process parameters”, *Journals Of Pharmaceutical Sciences*, vol. 99, no. 2, pp. 26–33, 2009.
- [40] Sánchez, E., Moreno, A., Vicent, M., *et al.*, “Preparation and spray drying of Al₂O₃-TiO₂ nanoparticle suspensions to obtain nanostructured coatings by aps”, *Surface And Coatings Technology*, vol. 205, no. 4, pp. 987–992, 2010.
- [41] Vicent, M., Sánchez, E., Mallol, G., *et al.*, “Study of colloidal behaviour and rheology of Al₂O₃-TiO₂ nanosuspensions to obtain free-flowing spray-dried granules for atmospheric plasma spraying”, *Ceramics International*, vol. 39, no. 7, pp. 8103–8111, 2013.
- [42] Klyatskina, E., Rayón, E., Darut, G., *et al.*, “A study of the influence of TiO₂ addition in Al₂O₃ coatings sprayed by suspension plasma spray”, *Surface And Coatings Technology*, vol. 278, pp. 25–29, 2015.
- [43] Vicent, M., Bannier, E., Moreno, R., *et al.*, “Atmospheric plasma spraying coatings from alumina-titania feedstock comprising bimodal particle size distributions”, *Journal Of The European Ceramic Society*, vol. 33, no. 15–16, pp. 3313–3324, 2013.
- [44] Arias Gómez, J. A., Vargas Galvis, F., López Gómez, M. E., *et al.*, “Aglomeración de partículas nanométricas de ZrO₂ mediante peletización en tambor para uso en proyección térmica por llama oxi-acetilénica”, *Revista Colombiana De Materiales*, no. 5, pp. 290–295, 2012.
- [45] Tabares, T., Hernández, J., Barrera, D., *et al.*, “ESTUDIO de las propiedades físicas y químicas de recubrimientos de TiO₂ elaborados mediante proyección térmica por combustión oxiacetilénica a partir de polvos nanométricos,” In: *Revista Colombiana De Materiales*, pp. 277–283 2013.
- [46] ASTM G99-17, “Standard test method for wear testing with a pin-on-disk apparatus”, *Standard Test Method For Wear Testing With A Pin-On- Disk Apparatus*, vol. 05, no. 2016, pp. 1–6, 2017.
- [47] Astrid, M., *Caracterización De Las Propiedades Tribológicas De Los Recubrimientos Duros*, Tesis de Doctorado, Universidad de Barcelona, 2005.
- [48] Óliver, L. L., *Estudio Tribológico De Fricción Y Desgaste De Capas De Aleación NiP*, Escuela técnica superior de Ingeniería Industrial de Barcelona, 2008.
- [49] Stachowiak, G., Batchelor, A. W., *Engineering Tribology*, 2008.
- [50] Darut, G., Klyatskina, E., Valette, S., *et al.*, “Architecture and phases composition of suspension plasma sprayed alumina – titania sub-micrometer-sized coatings,” vol. 67, pp. 241–244, 2012.
- [51] Dejang, N., Watcharapasorn, A., Wirojupatump, S., *et al.*, “Fabrication and properties of plasma-sprayed Al₂O₃/TiO₂ composite coatings: a role of nano-sized TiO₂ addition”, *Surface And Coatings Technology*, vol. 204, no. 9–10, pp. 1651–1657, 2010.
- [52] Darut, G., Segovia, F., Klyatskina, E., “Sliding wear behavior of Al₂O₃ – TiO₂ coatings

fabricated by the suspension plasma spraying technique”, *Tribol Lett*, 2015.

[53] Singh, V. P., Sil, A., Jayaganthan, R., “A study on sliding and erosive wear behaviour of atmospheric plasma sprayed conventional and nanostructured alumina coatings”, *Materials And Design*, vol. 32, no. 2, pp. 584–591, 2011.

[54] Luo, H., P., S., Khan, *et al.*, “Alternant phase distribution and wear mechanical properties of an Al₂O₃-40 wt % TiO₂ composite coating”, *Ceramics International*, vol. 43, no. March, pp. 7295–7304, 2017.

[55] Sánchez, E., Bannier, E., Cantavella, V., *et al.*, “Deposition of Al₂O₃-TiO₂ nanostructured powders by atmospheric plasma spraying”, *Journal Of Thermal Spray Technology*, vol. 17, no. September, pp. 329–337, 2008.

[56] Vicent, M., Bannier, E., Benavente, R., *et al.*, “Influence of the feedstock characteristics on the microstructure and properties of Al₂O₃-TiO₂ plasma-sprayed coatings”, *Surface And Coatings Technology*, vol. 220, pp. 74–79, Apr. 2013.

[57] Wang, Y., Li, C. G., Tian, W., *et al.*, “Laser surface remelting of plasma sprayed nanostructured Al₂O₃-13wt%TiO₂ coatings on titanium alloy”, *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 20, pp. 8603–8610, Jul. 2009.

[58] Wang, Y., Tian, W., Yang, Y., “Thermal shock behavior of nanostructured and conventional Al₂O₃/13 wt%TiO₂ coatings fabricated by plasma spraying”, *Surface And Coatings Technology*, vol. 201, no. 18, pp. 7746–7754, 2007.

[59] Song, R. G., Wang, C., Jiang, Y., *et al.*, “Microstructure and properties of Al₂O₃/TiO₂ nanostructured ceramic composite coatings prepared by plasma spraying”, *Journal Of Alloys And Compounds*, vol. 544, pp. 13–18, 2012.

[60] Luo, H., Song, P., Khan, J., *et al.*, “Effects of the metal-ceramic transition region on the mechanical properties and crack propagation behavior of an Al₂O₃-40wt%TiO₂ coating”, *Surface And Coatings Technology*, vol. 321, no. April, pp. 200–212, 2017.

[61] Jordan, E. H., Gell, M., Sohn, Y. H., *et al.*, “Fabrication and evaluation of plasma sprayed nanostructured alumina – titania coatings with superior properties”, *Materials Science And Engineering A*, vol. 301, pp. 80–89, 2001.

[62] Rodriguez, J., Rico, A., Otero, E., *et al.*, “Indentation properties of plasma sprayed Al₂O₃-13% TiO₂ nanocoatings”, *Acta Materialia*, vol. 57, no. 11, pp. 3148–3156, 2009.

[63] Shaw, L. L., Goberman, D., Ren, R., *et al.*, “The dependency of microstructure and properties of nanostructured coatings on plasma spray conditions,” pp. 0–7, 2000.

[64] Lin, X., Zeng, Y., Lee, S. W., *et al.*, “Characterization of alumina-3 wt.% titania coating prepared by plasma spraying of nanostructured powders”, *Journal Of The European Ceramic Society*, vol. 24, no. 4, pp. 627–634, 2004.

[65] Rico, A., Poza, P., Rodríguez, J., “High temperature tribological behavior of nanostructured and conventional plasma sprayed alumina-titania coatings”, *Vacuum*, vol. 88, pp. 149–154, Feb. 2013.

[66] Zórawski, W., Góral, A., Bokuvka, O., *et al.*, “Microstructure and tribological properties of

nanostructured and conventional plasma sprayed alumina-titania coatings”, *Surface And Coatings Technology*, vol. 268, pp. 190–197, 2015.

[67] Gell, M., Jordan, E. H., Sohn, Y. H., *et al.*, “Development and implementation of plasma sprayed nanostructured ceramic coatings”, *Surface And Coatings Technology*, vol. 146–147, pp. 48–54, 2001.

[68] Goberman, D., Sohn, Y. H., Shaw, L., *et al.*, “Microstructure development of Al₂O₃ – 13wt.% TiO₂ plasma sprayed coatings derived from nanocrystalline powders,” vol. 50, pp. 1141–1152, 2002.

[69] Luo, H., Goberman, D., Shaw, L., *et al.*, “Indentation fracture behavior of plasma-sprayed nanostructured Al₂O₃–13wt.%TiO₂ coatings”, *Materials Science And Engineering: A*, vol. 346, no. 1–2, pp. 237–245, 2003.

[70] Vargas, F., Ageorges, H., Fauchais, P., *et al.*, “Permeation of saline solution in Al₂O₃–13 wt.% TiO₂ coatings elaborated by atmospheric plasma spraying”, *Surface And Coatings Technology*, vol. 220, pp. 85–89, Apr. 2013.

[71] Vanessa, A., Julieth, K., González-hernández, A., *et al.*, “Corrosion protection of carbon steel by alumina-titania ceramic coatings used for industrial applications”, *Ceramics International*, no. August, 2018.

[72] Akhtari Zavareh, M., Sarhan, A. A. D. M., Karimzadeh, R., *et al.*, “Analysis of corrosion protection behavior of Al₂O₃-TiO₂ oxide ceramic coating on carbon steel pipes for petroleum industry”, *Ceramics International*, vol. 44, no. 6, pp. 5967–5975, 2018.

[73] Arias Gómez, J. A., *Aglomeración De Partículas Cerámicas Nanométricas Mediante Peletización En Disco Para Uso En Proyección Térmica Por Llama Oxi-Acetilénica*, Universidad de Antioquia, 2012.

[74] Arias Gómez, J. A., Vargas Galvis, F., López Gómez, M. E., “Aglomeración de partículas nanométricas de ZrO₂ mediante peletización en tambor para uso en proyección térmica por llama oxi-acetilénica,” In: *Revista Colombiana De Materiales*, pp. 290–295 2014.

[75] ASTM D7055-09, “Standard practice for preparation (by abrasive blast cleaning) of hot-rolled carbon steel panels for testing of coatings-d7055 – 09,” pp. 1–3, 2013.

[76] FEUM, *Densidad Aparente Y Densidad Compactada De Polvos*In: CONSULTA A USUARIOS DE LA FEUM 2016-3, Ciudad de México, México, 2016.

[77] Vicent, M., Sánchez, E., Moreno, A., *et al.*, “Preparation of high solids content nano-titania suspensions to obtain spray-dried nanostructured powders for atmospheric plasma spraying”, *Journal Of The European Ceramic Society*, vol. 32, no. 1, pp. 185–194, 2012.

[78] Wang, L., Wang, Y., Sun, X. G., *et al.*, “Microstructure and indentation mechanical properties of plasma sprayed nano-bimodal and conventional ZrO₂-8wt%Y₂O₃ thermal barrier coatings”, *Vacuum*, vol. 86, no. 8, pp. 1174–1185, Feb. 2012.

[79] Nandiyanto, A. B. D., Okuyama, K., “Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: from the nanometer to submicrometer size ranges”, *Advanced Powder Technology*, vol. 22, no. 1, pp. 1–19, 2011.

- [80] Sosnik, A., Seremeta, K. P., “Advantages and challenges of the spray-drying technology for the production of pure drug particles and drug-loaded polymeric carriers”, *Advances In Colloid And Interface Science*, vol. 223, pp. 40–54, 2015.
- [81] Pateyron, B., JETS&POUDRES AND T&TWINNER, [Online], Available: <http://www.unilim.fr/SPCTS>.
- [82] G. Delluc, G., Mariaux, A Vardelle, ““A numerical tool for plasma spraying. part i: modelling of plasma jet and particle behaviour,” ispc16,” pp. 1–6, 2003.
- [83] ASTM E1920-03, “Standard guide for metallographic preparation of thermal sprayed coatings,” pp. 1–5, 2003.
- [84] ASTM B487-85, “Standard test method for measurement of metal and oxide coating thickness by microscopical examination of cross section,” no. Reapproved 2007, pp. 1–4, 2011.
- [85] ASTM E2109 - 01, “Standard test methods for determining area percentage porosity in thermal sprayed coatings”, *ASTM International*, vol. 10, no. Reapproved 2014, pp. 1–6, 2014.
- [86] ASTM C1327 - 15, “Standard test method for vickers indentation hardness of advanced ceramics”, *Test*, no. March, pp. 1–10, 2003.
- [87] ASTM C1326 - 13, “Standard test method for knoop indentation hardness of advanced ceramics 1”, *Methods*, vol. 03, no. April 1999, pp. 1–11, 2003.
- [88] Marshall, D. B., Noma, T., A.G. Evans, “A simple method for determining elastic modulus to hardness ratio using knoop indentation measurements,”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 65, p. Cap.10 175-176, 1982.
- [89] Zhou, H., Li, F., He, B., *et al.*, “Air plasma sprayed thermal barrier coatings on titanium alloy substrates”, *Surface And Coatings Technology*, vol. 201, no. 16–17, pp. 7360–7367, 2007.
- [90] Orlovskaja, N., Peterlik, H., Marczewski, M., *et al.*, “The validity of weibull estimators-experimental verification”, *Journal Of Materials Science*, vol. 32, no. 7, pp. 1903–1907, 1997.
- [91] Lin, C. K., Berndt, C. C., “Statistical analysis of microhardness variations in thermal spray coatings”, *Journal Of Materials Science*, vol. 30, no. 1, pp. 111–117, 1995.
- [92] ASTM G3-89, “Standard practice for conventions applicable to electrochemical measurements”, *ASTM Standards*, vol. i, no. Reapproved 2010, pp. 1–9, 2010.
- [93] Lister, J., Ennis, B., “Granulation,” In: *Handbook Of Powder Technology*, A. D. Salman, , M. J. Hounslow, , and J. P. S. K., , 2004.
- [94] Davis, J. R., *Handbook Of Thermal Of Spray Tecnhology*, J. Robert C. Tucker, vol. 5A, ASM International, 2004.
- [95] Ahn, J., Hwang, B., Song, E. P., *et al.*, “Correlation of microstructure and wear resistance of Al₂O₃ -TiO₂ coatings plasma sprayed with nanopowders,” vol. 37, no. June, pp. 1851–1861, 2006.
- [96] Rico, A., Rodriguez, J., Otero, E., *et al.*, “Wear behaviour of nanostructured alumina-titania coatings deposited by atmospheric plasma spray”, *Wear*, vol. 267, no. 5–8, pp. 1191–1197, 2009.
- [97] Ahn, J., Hwang, B., Song, E. P., *et al.*, “Correlation of microstructure and wear resistance of Al₂O₃-TiO₂ coatings plasma sprayed with nanopowders”, *Metallurgical And Materials*

Transactions A, vol. 37A, no. June, pp. 1851–1861, 2006.

[98] Hurtado, F. M., Hernández, A. G., Gómez, M. E. L., *et al.*, “Estudio de la estructura y las propiedades mecánicas en un recubrimiento de circonita estabilizada con 8% en mol de itria elaborado por proyección térmica por plasma a partir de suspensiones”, *Matéria (Rio De Janeiro)*, vol. 21, no. 1, pp. 49–60, 2016.

[99] Zhao, Y., Gao, Y., “Deposition of nanostructured YSZ coating from spray-dried particles with no heat treatment”, *Applied Surface Science*, vol. 346, no. March, pp. 406–414, 2015.

[100] Dey, A., Rani, R. U., Thota, H. K., *et al.*, “Microstructural, corrosion and nanomechanical behaviour of ceramic coatings developed on magnesium AZ31 alloy by micro arc oxidation”, *Ceramics International*, vol. 39, no. 3, pp. 3313–3320, 2013.

[101] An, Y., Li, S., Hou, G., *et al.*, “Mechanical and tribological properties of nano/micro composite alumina coatings fabricated by atmospheric plasma spraying”, *Ceramics International*, vol. 43, no. 6, pp. 5319–5328, 2017.

[102] Wang, H., Ma, J., Li, G., *et al.*, “The dependency of microstructure and mechanical properties of nanostructured alumina – titania coatings on critical plasma spraying parameter”, *Applied Surface Science*, vol. 314, pp. 468–475, 2014.

[103] Habib, K. A., Saura, J. J., Ferrer, C., *et al.*, “Comparison of flame sprayed Al₂O₃/TiO₂ coatings: their microstructure, mechanical properties and tribology behavior”, *Surface And Coatings Technology*, vol. 201, no. 3–4, pp. 1436–1443, 2006.

[104] Bolelli, G., Cannillo, V., Lusvardi, L., *et al.*, “Wear behaviour of thermally sprayed ceramic oxide coatings”, *Wear*, vol. 261, no. 11–12, pp. 1298–1315, 2006.

[105] Rocha Rangel, E., “Fracture toughness determinations by indentation means of indentation fracture”, *Journal Of The American Ceramic Society*, vol. 59, no. 7–8, pp. 371–372, 1976.

[106] ANSTIS, G. R., CHANTIKUL, P., LAWN, B. R., *et al.*, “A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: i, direct crack measurements”, *Journal Of The American Ceramic Society*, vol. 64, no. 9, pp. 533–538, 1981.

[107] McPherson, R., “A review of microstructure and properties of plasma sprayed ceramic coatings”, *Surface And Coatings Technology*, vol. 39–40, no. C, pp. 173–181, 1989.

[108] Estrada Zapata, G., *Aglomeración De Al₂O₃ Submicrométrica Y Nanométrica Mediante Secado Por Atomización Para Su Uso Como Materia Prima En La Elaboración De Recubrimientos Por Proyección Térmica Por Combustión*, Universidad de Antioquia, 2018.

[109] Xie, Y., Hawthorne, H. M., “Wear mechanism of plasma-sprayed alumina coating in sliding contacts with harder asperities”, *Wear*, vol. 225–229, no. I, pp. 90–103, 1999.

[110] Xie, Y., Hawthorne, H. M., “The damage mechanisms of several plasma-sprayed ceramic coatings in controlled scratching”, *Wear*, vol. 233–235, pp. 293–305, 1999.

[111] Bianchi, L., Denoirjean, A., Blein, F., *et al.*, “Microstructural investigation of plasma-sprayed ceramic splats”, *Thin Solid Films*, vol. 299, no. 1–2, pp. 125–135, 1997.

[112] Song, E. P., Ahn, J., Lee, S., *et al.*, “Microstructure and wear resistance of nanostructured

- Al₂O₃-8wt.%TiO₂ coatings plasma-sprayed with nanopowders”, *Surface And Coatings Technology*, vol. 201, no. 3–4, pp. 1309–1315, 2006.
- [113] Darut, G., *Elaboration De Revêtements À Structure Sub-Micrométrique Pour Applications Tribologiques Par Projection Plasma De Suspensions*, Université de Limoges, 2010.
- [114] Fervel, V., Normand, B., Coddet, C., “Tribological behavior of plasma sprayed Al₂O₃-based cermet coatings”, *Wear*, vol. 230, no. 1, pp. 70–77, 1999.
- [115] Sahab, A. R. M., Saad, N. H., Kasolang, S., *et al.*, “Impact of plasma spray variables parameters on mechanical and wear behaviour of plasma sprayed Al₂O₃ 3%wt TiO₂ coating in abrasion and erosion application”, *Engineering Procedia*, vol. 41, no. Iris, pp. 1689–1695, 2012.
- [116] Duran Forero, M., Moreno Dulce, H., Pacheco Ferrer, M., *et al.*, “Wear and corrosion behaviour of Al₂O₃ -TiO₂ coatings produced by flame thermal projection”, *Journal Of Physics: Conference Series*, 2017.
- [117] Kusoglu, I. M., Celik, E., Cetinel, H., *et al.*, “Wear behavior of flame-sprayed Al₂O₃-TiO₂ coatings on plain carbon steel substrates”, *Surface And Coatings Technology*, vol. 200, no. 1–4 SPEC. ISS., pp. 1173–1177, 2005.
- [118] Wang, Y., Tian, W., Zhang, T., *et al.*, “Electrochemical corrosion behavior of plasma sprayed Al₂O₃-13%TiO₂ coatings in aqueous hydrochloric acid solution”, *Materials And Corrosion*, vol. 61, no. 7, pp. 611–617, 2010.
- [119] Legg, K. O., “Overview of chromium and cadmium alternative technologies”, *Surface Modification Technologies XV*, pp. 1–10, 2002.
- [120] Bolelli, G., Giovanardi, R., Lusvarghi, L., *et al.*, “Corrosion resistance of HVOF-sprayed coatings for hard chrome replacement”, *Corrosion Science*, vol. 48, no. 11, pp. 3375–3397, 2006.
- [121] Picas, J. A., Forn, A., Matthäus, G., “HVOF coatings as an alternative to hard chrome for pistons and valves”, *Wear*, vol. 261, no. 5–6, pp. 477–484, 2006.
- [122] NEWMOA, “Pollution prevention technology profile trivalent chromium replacements for hexavalent chromium plating”, *Plating*, pp. 1–14, 2003.
- [123] Bolelli, G., Cannillo, V., Lusvarghi, L., *et al.*, “Mechanical and tribological properties of electrolytic hard chrome and HVOF-sprayed coatings”, *Surface And Coatings Technology*, vol. 200, no. 9, pp. 2995–3009, 2006.