



**Efecto de las características estructurales en la tenacidad a la fractura de recubrimientos
cerámicos bimodales de alúmina y óxido de titanio elaborados mediante proyección
térmica**

Edwin Humberto Cadavid Iglesias

Tesis doctoral presentada para optar al título de Doctor en Ingeniería de Materiales

Director

Fabio Vargas Galvis, Docteur (PhD) Sciences des Matériaux Céramiques et traitement des
Surface

Codirector

María Esperanza López Gómez, Doctora (PhD) en Ciencia y tecnología de materiales

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería

Doctorado en Ingeniería de Materiales

Medellín, Antioquia, Colombia

2023

Cita	Cadavid Iglesias [1]
Referencia	[1] E. H. Cadavid Iglesias “Efecto de las características estructurales en la tenacidad a la fractura de recubrimientos cerámicos bimodales de alúmina y óxido de titanio elaborados mediante proyección térmica”, Tesis doctoral, Doctorado en Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia, Medellín, Antioquia, Colombia, 2023.
Estilo IEEE (2020)	



Doctorado en Ingeniería de Materiales

Grupo de Investigación Pirometalúrgicas y de Materiales (GIPIMME)

Centro de Investigación Ambientales y de Ingeniería (CIA)



Centro de Documentación Ingeniería (CENDOI)

Repositorio Institucional: <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mis sinceros agradecimientos

A mis directores de investigación, el Dr. Fabio Vargas y la Dra. Esperanza López por su constante apoyo, los conocimientos transmitidos y la confianza depositada en mí.

A la doctora Carmen BAUDÍN por sus aportes y recibimiento durante mi estadía en el Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV).

A la doctora Hélène AGEORGES por su apoyo durante mi estadía Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER).

Al Fondo Nacional de Financiamiento para la Ciencia, la Tecnología y la Innovación “Francisco José De Caldas” MINCIENCIAS, por el crédito condonable otorgado durante la Convocatoria Doctorados Nacionales 2015, número 727.

A los integrantes de los grupos GIMACYR y GIPPIME, Oscar, Edward, Harold, Hamilton, Jhoman y Santacruz con quienes compartí cada momento en la universidad y que siempre me apoyaron de manera académica y personal, en especial al Doctor Ricardo Aristizábal a quien fui a preguntarle mil cosas día a día y a la Doctora Claudia Serna por su apoyo, además a Oscar Rojas con quien pude contar durante mi estadía en Limoges.

A mis padres Marlín y Humberto y a mi hermana Carolina, que me soportan a diario y no me han dado menos que su amor y apoyo incondicionales.

A mis amigos Daniel y Mateo de los cuales he recibido mucha más que su amistad, soy afortunado de tenerlos en mi vida.

Y para Andrea, quien creyó en mi antes que yo mismo lo hiciera.

RESUMEN

En el presente trabajo se investigó el efecto de diferentes características estructurales y de las fases cristalinas, haciendo énfasis en las zonas parcialmente fundidas (ZPF), sobre las propiedades mecánicas, con énfasis en el comportamiento de propagación de grieta (tenacidad a la fractura), de recubrimientos cerámicos de alúmina con 13% en peso de óxido de titanio aplicados mediante proyección térmica por llama oxiacetilénica, en la Universidad de Antioquia y plasma atmosférico en el *Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER)* de la Universidad de Limoges en Francia.

Los recubrimientos monomodales o de estructura convencional (sin presencia de ZPF en su estructura) se fabricaron a partir de polvos comerciales, mezclados mecánicamente, fundidos y molidos de referencia Saint Gobain 107[®], que sirvieron como base de comparación, mientras que a partir de partículas nanométricas aglomeradas hasta escalas micrométricas y ligeramente sinterizadas, de referencia Oerlikon Metco 6221[®], se fabricaron recubrimientos de estructura bimodal, es decir, con presencia de ZPF en su estructura, teniendo especial cuidado en los parámetros del proceso para evitar la completa fusión de todas las partículas expuestas a la fuente térmica.

Se caracterizó la cantidad, composición química y morfología de las características estructurales de los recubrimientos de estructura mono y bimodal, identificando que, a partir del control de los parámetros del proceso, se obtuvieron diferentes proporciones y morfologías de zonas parcialmente fundidas, clasificadas estas últimas en tres categorías denominadas ZPF1, ZPF2 y ZPF3. Por su parte, se encontró que la cantidad de fase $Al_2O_3-\alpha$ presente en los recubrimientos es directamente proporcional al porcentaje de ZPF en su estructura, que corresponden al material que no alcanza a fundirse completamente. Por el contrario, cuando la alúmina alcanza un estado líquido, cristaliza en su fase metaestable $Al_2O_3-\gamma$, la cual tiende a formarse gracias a las altas tasas de enfriamiento del proceso, convirtiéndose en la fase principal de los recubrimientos monomodales y de las zonas completamente fundidas de los recubrimientos bimodales.

Se encontró además que la composición química de los recubrimientos es heterogénea, con zonas enriquecidas en Ti, promoviendo la existencia de diferentes fases cristalinas, con diversas relaciones de dureza y módulo elástico que, junto con las múltiples morfologías de ZPF presentes, influyen en el desempeño global de los recubrimientos.

Mediante ensayos de flexión en tres puntos y generación de grietas a partir indentación Vickers se evidenció como la propagación de grieta varía dependiendo de su interacción con las diversas características estructurales. La estructura laminar, característica de este tipo de recubrimientos, promueve la deflexión de grietas, mientras que las ZPF, dependiendo de su morfología, además de generar deflexión de grieta durante la propagación por la interfaz entre las zonas completamente fundidas (ZCF) y las ZPF, pueden interrumpir o prolongar su crecimiento al

presentar zonas con menor resistencia. La deflexión y la interrupción del crecimiento de grietas son fenómenos reconocidos por su contribución a la mejora de la tenacidad a la fractura de los materiales cerámicos. A partir de los resultados de los ensayos de flexión se evidenció que las grietas se propagan en modo I a través de las ZCF; sin embargo, en los recubrimientos de estructura bimodal, las ZPF promueven la deflexión de fisuras y su crecimiento en modo II, corroborando el aumento a la resistencia de propagación de grieta proporcionado por las ZPF.

Palabras clave: Proyección térmica por llama oxiacetilénica, Estructuras bimodales, propagación de grieta, Tenacidad a la fractura, Al_2O_3 + 13% en peso de TiO_2 , Fases cristalográficas.

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS.....	iii
RESUMEN.....	iv
CONTENIDO.....	vi
ÍNDICE DE TABLAS.....	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	x
SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS	xvi
1 INTRODUCCIÓN.....	1
2 OBJETIVOS.....	4
2.1 OBJETIVO PRINCIPAL.....	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3 MARCO TEÓRICO	5
3.1 PROCESOS DE PROYECCIÓN TÉRMICA UTILIZADOS EN LA ELABORACIÓN DE RECUBRIMIENTOS CERÁMICOS.....	5
3.1.1 PROYECCIÓN TÉRMICA POR COMBUSTIÓN	7
3.1.2 PROYECCIÓN TÉRMICA POR PLASMA ATMOSFÉRICO (APS)	13
3.2 RECUBRIMIENTOS CERÁMICOS ELABORADOS POR PROYECCIÓN TÉRMICA	16
3.2.1 TRATAMIENTO TERMO CINÉTICO DE PARTÍCULAS EN VUELO.....	16
3.2.2 FORMACIÓN DE LA ESTRUCTURA DEL RECUBRIMIENTO.....	20
3.2.3 NUCLEACIÓN Y CRISTALIZACIÓN DE LAS FASES QUE CONFORMAN LOS RECUBRIMIENTOS	30
3.3 PROPIEDADES MECÁNICAS DE RECUBRIMIENTOS CERÁMICOS APLICADOS POR PROYECCIÓN TÉRMICA	32
3.3.1 DUREZA	33
3.3.2 MÓDULO DE ELASTICIDAD.....	38
3.3.3 TENACIDAD A LA FRACTURA	40
4 ANTECEDENTES	49
4.1 MANUFACTURA DE MATERIA PRIMA	49

4.2	TENACIDAD A LA FRACTURA EN RECUBRIMIENTOS DE ESTRUCTURA BIMODAL	50
5	METODOLOGÍA.....	56
5.1	CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA	56
5.1.1	CARACTERIZACIÓN Y PREPARACIÓN DE SUSTRATOS	57
5.1.2	CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS DE PARTIDA	57
5.2	MANUFACTURA DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	58
5.2.1	ELABORACIÓN DE RECUBRIMIENTOS MEDIANTE PROYECCIÓN TÉRMICA MEDIANTE LLAMA OXIACETILÉNICA (FS)	59
5.2.2	ELABORACIÓN DE RECUBRIMIENTOS MEDIANTE PROYECCIÓN TÉRMICA POR PLASMA ATMOSFÉRICO (APS).....	62
5.3	CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	64
5.3.1	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.....	64
5.3.2	CARACTERIZACIÓN DE FASES CRISTALINAY AMORFA	65
5.3.3	CARACTERIZACIÓN MECÁNICA	65
6	RESULTADOS Y ANÁLISIS	68
6.1	CARACTERIZACIÓN DE MATERIA PRIMA	68
6.1.1	SUSTRATOS	68
6.1.2	POLVOS.....	68
6.2	RECUBRIMIENTOS	72
6.2.1	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.....	72
6.2.2	CARACTERIZACIÓN DE FASES CRISTALINAS y amorfa.....	84
6.2.3	CARACTERIZACIÓN MECÁNICA	93
7	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	124
7.1	CONCLUSIONES	124
7.2	RECOMENDACIONES.....	129
8	REFERENCIAS	130
9	ANEXOS	144

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3-1. Ecuaciones empleadas para el cálculo de la tenacidad a la fractura en materiales cerámicos.....	47
Tabla 5-1. Parámetros de operación para la preparación superficial de los sustratos.	57
Tabla 5-2. Parámetros fijos de proyección térmica por llama oxiacetilénica.....	61
Tabla 5-3. Parámetros variables de proyección térmica por llama oxiacetilénica	61
Tabla 5-4. Parámetros utilizados para la elaboración de recubrimientos mediante APS.	63
Tabla 6-1. Composición química de acero usado como sustrato.	68
Tabla 6-2. Resultados del análisis de composición química realizado a los polvos de partida medida por FRX.	70
Tabla 6-3. Cuantificación de fases cristalinas y amorfas presentes en los polvos usados para elaborar los recubrimientos.	71
Tabla 6-4. Rugosidad media aritmética (Ra) de la superficie de los recubrimientos.....	73
Tabla 6-5. Resultados del porcentaje de defectos y de ZPF, así como del espesor de los recubrimientos estudiados en función de la energía de la fuente térmica y de la tasa de alimentación de polvo.....	77
Tabla 6-6. Distribución de tamaños promedio y relación de aspecto (AR) de las ZPF.	82
Tabla 6-7. Resultados de la cuantificación de las fases presentes en los recubrimientos, porcentajes en peso.....	86
Tabla 6-8. Resultados del análisis químico realizado a los diferentes componentes estructurales de los recubrimientos elaborados mediante FS.	90
Tabla 6-9. Código de colores utilizado para la identificación de las indentaciones afectadas por las ZPF y las ZCF.	95
Tabla 6-10. Resumen del análisis Weibull de la Microdureza.	100
Tabla 6-11. Resumen de análisis Weibull del módulo elástico.....	101

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 6-12. Valores de dureza y módulo de elasticidad medidos a partir de nanoindentación Berkovich para diferentes características estructurales de los recubrimientos AT-13. 104

Tabla A-1. Parámetros para la fabricación de recubrimientos por proyección térmica por llama oxiacetilénica con potenciales mejoras en la tenacidad a la fractura. 144

Tabla A-2. Parámetros para la fabricación de recubrimientos por proyección térmica por plasma atmosférico con potenciales mejoras en la tenacidad a la fractura..... 144

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3-1. Esquema conceptual de proyección térmica, traducida de [3].....	5
Figura 3-2. Clasificación de técnicas de proyección térmica. Traducida de [3], [18].....	6
Figura 3-3. Zonas de la llama y variación de la temperatura a lo largo de la misma. Modificada de [19].....	8
Figura 3-4. Variación de: a. La temperatura de combustión y b. Tipo o forma de llama, respecto a la razón de equivalencia. Traducida y modificada de [19], [20].	9
Figura 3-5. Efecto de la razón volumétrica combustible:oxígeno, para diferentes hidrocarburos, sobre: a. La temperatura de la llama y b. La velocidad de la llama. Traducida de [19].	10
Figura 3-6. Esquema del proceso de proyección térmica por llama. Traducida de [21].	11
Figura 3-7. Modelado de la distribución de: a. Temperatura y b. Velocidad en llama oxiacetilénica. Traducida de [23].	11
Figura 3-8. Simulación de llama oxiacetilénica mediante software jets&poudres [25].	12
Figura 3-9. a. Frecuencia de soplo medida a partir de b. Patrones morfológicos de la llama [25].	12
Figura 3-10. Longitud de zona primaria y secundaria de llama oxiacetilénica generada a partir de diferentes relaciones de acetileno:oxígeno [$m^3:m^3$] [25].	13
Figura 3-11. Esquema de antorcha de plasma, con: a. Cátodo tipo barra y b. Tipo botón. Traducido de [3].	14
Figura 3-12. Perfiles de velocidad y de temperatura de un jet de plasma producido a presión atmosférica con una mezcla de gases Ar:H ₂ de 45:15 litros por minuto en una antorcha Sulzer Metco F-4. Traducido de [4].	14
Figura 3-13. Esquema del efecto de la masa de las partículas su trayectoria. Traducido de [3].	16
Figura 3-14. Interacciones de una partícula en vuelo dentro de una llama/jet. Traducido de [26].	16

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3-15. Variación de la velocidad de partículas proyectadas térmicamente mediante: a. Una llama oxiacetilénica, efecto del flujo del gas de arrastre. Modificado y traducido de [22]. b. En un jet de plasma, efecto de la distancia de proyección. Traducido de [3].	18
Figura 3-16. Posibles estados de fase de una partícula en vuelo dentro de la fuente térmica. Traducido de [4].	20
Figura 3-17. Esquema de la estructura de un recubrimiento elaborado mediante proyección térmica de micropartículas. Modificado y traducido de [32].	21
Figura 3-18. Esquema de la estructura laminar de recubrimientos elaborados mediante proyección térmica: a. Convencional, b. Bimodal. (ZCF corresponde a Zonas Completamente Fundidas y ZPF a Zonas Parcialmente Fundidas). Modificado y traducido de [36].	22
Figura 3-19. Esquema de posibles transformaciones en una partícula aglomerada de AT-13 durante su calentamiento en el proceso de proyección térmica. Modificado y traducido de [45].	24
Figura 3-20. Esquema de un secador por atomización. Modificado y traducido de [68].	25
Figura 3-21. Distribución interna de partículas dentro de gota según valor de número de Peclet. Modificado y traducido de [61].	27
Figura 3-22. Diferentes morfologías obtenidas mediante secado por atomización. Modificado y traducido de [71].	28
Figura 3-23. Esquema de un granulador por tumbling. Modificado y traducido de [47].	29
Figura 3-24. Fases de la formación de gránulos. Modificado y traducido de [47].	29
Figura 3-25. Esquemas de alta y baja deformación de gránulos durante su crecimiento. Modificado y traducido de [47].	30
Figura 3-26. Diagrama de fases del sistema $Al_2O_3-TiO_2$.	32
Figura 3-27. Geometría y huella producida por un indentador a. Vickers, b. Knoop y c. Berkovich. Modificado y traducido de [84]–[86].	34
Figura 3-28. Efecto de la fuerza de indentación en la dureza de cerámicos. Modificado y traducido de [87].	35
Figura 3-29. Huellas Vickers aceptadas para cálculo de dureza. Modificado y traducido de [84].	35
Figura 3-30. Huellas Vickers rechazadas para cálculo de dureza. Modificado y traducido de [84].	36

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3-31. Huellas Knoop aceptadas para cálculo de dureza. Modificado y traducido de [85].	36
Figura 3-32. Huellas Knoop rechazadas para cálculo de dureza. Modificado y traducido de [85].	36
Figura 3-33. a. Perfil de huella producida por indentación instrumentada, b. Curva carga (P) - desplazamiento (h). Modificado y traducido de [82], [87], [89].	37
Figura 3-34. Esquema de la recuperación elástica de una indentación Knoop. En la parte superior se indica la geometría del indentador. Modificado y traducido de [91].	39
Figura 3-35. Esquema del criterio de balance de energía de Griffith. Modificado y traducido de [95].	41
Figura 3-36. Plano semi-infinito sometido a un esfuerzo externo, con una grieta de longitud c. Modificado y traducido de [95].	42
Figura 3-37. Modos de fractura y el desplazamiento de superficies en un plano normal a la grieta. Modificado y traducido de [95], [96].	43
Figura 3-38. Grietas producidas mediante indentación Vickers. Modificado y traducido de [107].	44
Figura 3-39. Esquema de la generación de una grieta mediana/Half Penny a partir de un indentador piramidal. Modificado y traducido de [108].	45
Figura 4-1. a. Spray Dryer y b. Peletizador de tambor, utilizados para la aglomeración de partículas.	50
Figura 5-1. Equipos utilizados para la elaboración de los recubrimientos mediante proyección térmica por combustión oxiacetilénica. a. Cámara de proyección térmica ARESTE I y b. Esquema antorcha Eutectic-Castolin referencia Terodyn 2000®.	60
Figura 5-2. Montaje en equipo de proyección térmica por plasma atmosférico.	63
Figura 5-3. Esquema de aplicación de esfuerzo en ensayo de flexión en 3 puntos.	67
Figura 6-1. Morfología de los polvos utilizados para elaborar los recubrimientos. a. SG107® y b. OM6221®	69
Figura 6-2. Distribución de tamaño de partícula de los polvos usados como material de partida. a. SG107® y b. OM6221®	70
Figura 6-3. Espectro de difracción de rayos X de los polvos. a. SG107® y b. OM6221®.	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 6-4. Partículas analizadas mediante la técnica de EDS. a. SG107® y b. OM6221®.	72
Figura 6-5. Imágenes MEB de la sección transversal de los recubrimientos a. FSG1, b. FOM1, c. FOM2, d. FOM3, e. FOM4, f. FOM5, g. FOM6, h. PSG1, i. POM1 y j. POM2.	75
Figura 6-6. Imágenes del proceso de binarización realizado para la cuantificación de ZPF y defectos presentes en la estructura de los recubrimientos.	76
Figura 6-7. Relación entre la tasa de alimentación con a. el porcentaje de ZPF y b. el espesor de los recubrimientos elaborados por llama oxiacetilénica.	80
Figura 6-8. Comparación de los valores de rugosidad Ra respecto al porcentaje de ZPF.	80
Figura 6-9. Caracterización morfológica de una ZPF.	81
Figura 6-10. Morfología de ZPF con diferentes valores de AR. a. Con morfología casi esférica. b. Con forma de laminilla.	82
Figura 6-11. Comparación de las partículas que conforman el interior de: a. Una partícula aglomerada. b. Una ZPF.	83
Figura 6-12. Ejemplos de los diferentes tipos de ZPF, a. ZPF1, b. ZPF2 y c. ZPF3.	84
Figura 6-13. Espectro de difracción de rayos X de los recubrimientos elaborados por FS.	85
Figura 6-14. Espectro de difracción de rayos X de los recubrimientos elaborados por APS.	86
Figura 6-15. Comparación entre porcentaje de ZPF y fases presentes en los recubrimientos y polvos de partida.	87
Figura 6-16. Relación entre el porcentaje de ZPF y el contenido de $Al_2O_3-\alpha$ en los recubrimientos elaborados mediante a. FS y b. APS.	88
Figura 6-17. Proceso de fusión de partículas de AT13 aglomerado durante su estadía en la fuente térmica.	91
Figura 6-18. Distribución de la composición química en forma de óxidos de los diferentes componentes estructurales de los recubrimientos.	92
Figura 6-19. Huellas de microindentación Vickers realizadas sobre: a. ZPF1. b. ZPF2. c. ZPF3. d. ZCF.	94
Figura 6-20. Distribución de Weibull aplicada a medidas de microdureza Vickers realizadas sobre la sección transversal de los recubrimientos estudiados.	97

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 6-21. Distribución de Weibull aplicada a medidas de módulo de elasticidad realizadas sobre la sección transversal de los recubrimientos estudiados.	99
Figura 6-22. Efecto de las ZPF sobre las huellas de indentación.	102
Figura 6-23. Dureza y módulo de elasticidad de las diferentes características estructurales presentes en los recubrimientos elaborados por: a. c. FS y b. d. APS.....	103
Figura 6-24. Huellas producidas por nanoindentaciones con una punta tipo Berkovich sobre: a. ZCF, b. una laminilla rica en Ti y c. sobre ZCF adyacente a un poro.....	104
Figura 6-25. Distribución de la dureza y módulo de elasticidad, además de la relación (E/H) de los diferentes componentes estructurales de los recubrimientos.	106
Figura 6-26. Montaje para el ensayo de flexión en tres puntos para los recubrimientos.	108
Figura 6-27. Sección transversal de los recubrimientos en las zonas de fractura producida por ensayos de flexión en tres puntos.	110
Figura 6-28. Distribución de esfuerzos en ensayos de flexión en tres puntos. Modificado y traducido de [82].....	111
Figura 6-29. Superficies de fractura de recubrimientos de estructura bimodal.....	112
Figura 6-30. Evolución de una grieta en modo II de fractura a partir de la deflexión que ocurre alrededor de una ZPF3, para una fisura que se propaga en modo I.....	113
Figura 6-31. Esquema de los tipos de fractura en recubrimientos. a. De estructura monomodal convencional y b. De estructura bimodal.	114
Figura 6-32. Generación de grietas radiales a partir de microindentación Vickers a 500gf. ..	115
Figura 6-33. Grietas regulares que avanzan por las ZCF, sin aparente interacción con alguna otra característica estructural.	116
Figura 6-34. Puenteo producido por interacción entre una grieta radial y un poro.....	117
Figura 6-35. Grietas que se propagan en la interfaz entre las ZCF y las laminillas ricas en Ti. a. Grieta horizontal. b. grieta vertical. c. grietas verticales que además se propaga a través de las laminillas ricas en Ti.....	118
Figura 6-36. Grietas que presentan deflexión y bifurcación debido a la presencia de ZPF	119
Figura 6-37 Grietas radiales que se propagan al interior de una ZPF3.	120
Figura 6-38. Grietas radiales detenidas por las ZPF. a. Grieta horizontal. b. Grieta vertical..	120

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 6-39. $K_{C \text{ relativa}}$ medida a partir de grietas propagadas de acuerdo con los seis comportamientos descritos anteriormente. a. En sentido horizontal y b. En sentido vertical. 121

Figura 6-40 Comportamientos evidenciados en la propagación de las grietas con los valores de $K_{C \text{ relativa}}$ [$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$] de las grietas horizontales (H) y verticales (V). 123

Figura A-1. Sección transversal de los recubrimientos antes y después de fractura producida por ensayos de flexión en tres puntos 148

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

ACRÓNIMOS

<i>AFM</i>	Microscopía de fuerza atómica (<i>Atomic force Microscopy</i>)
<i>AHF</i>	Factor de habilidad de calentamiento (<i>Ability of Heating Factor</i>)
<i>APS</i>	Proyección térmica por plasma atmosférico (<i>Atmospheric Plasma Spray</i>)
<i>AR</i>	Relación de aspecto (<i>Aspect Ratio</i>)
<i>AT13</i>	Alúmina mezclada con 13% en peso de dióxido de titanio
<i>At/ZPF</i>	Atraviesa una zona parcialmente fundida
<i>CPSP</i>	Critical Plasma Spray Parameters
<i>Det/ZPF</i>	Detenida por zona parcialmente fundida
<i>DE</i>	Eficiencia de deposición (<i>Deposition Efficiency</i>)
<i>D-Gun</i>	Antorcha de detonación (<i>Detonation Gun</i>)
<i>DMF</i>	Factor de dificultad de fusión (<i>Difficulty of Melting Factor</i>).
<i>D/P</i>	Deflexión y/o puenteo
<i>DRX</i>	Difracción de rayos X
<i>D/ZPF</i>	Deflexión por zona parcialmente fundida
<i>EDS</i>	Espectroscopía de energía dispersiva
<i>EEO</i>	Espectrometría de emisión óptica
<i>FRX</i>	Fluorescencia de rayos X
<i>FS</i>	Proyección térmica por llama (<i>Flame spraying</i>)
<i>HVAF</i>	Combustión de alta velocidad con aire (<i>High Velocity Air Fuel</i>)

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

<i>HVOF</i>	Combustión de alta velocidad con llama oxiacetilénica (<i>High Velocity Oxi-Fuel</i>)
<i>OM</i>	Oerlikon Metco 6221 [®]
<i>PPF</i>	Partícula parcialmente fundida
<i>PSZ</i>	Zircona parcialmente estabilizada
<i>PTA</i>	Plasma de arco transferido
<i>R</i>	Regular
<i>SEM/MEB</i>	Microscopía electrónica de barrido
<i>SG</i>	Saint Gobain 107 [®]
<i>VPS</i>	Proyección térmica por plasma en vacío (<i>Vacuum Plasma Spray</i>)
<i>YSZ</i>	Zircona estabilizada con itria
<i>ZCF</i>	Zona completamente fundida
<i>ZCF/L</i>	Interfaz entre zona completamente fundida y laminilla rica en Ti
<i>ZPF</i>	Zona parcialmente fundida

ALFABETO LATINO

<i>a</i>	Media diagonal mayor teórica de indentación Knoop, m – Área superficial de la partícula, m ² – Fracción de energía absorbida o difusividad
<i>a'</i>	Media diagonal mayor en huella residual de indentación Knoop, m
<i>Ac</i>	Área de contacto del indentador, m ²
<i>b</i>	Media diagonal menor teórica de indentación Knoop, m
<i>b'</i>	Media diagonal menor en huella residual de indentación Knoop, m
<i>Bi</i>	Número de Biot
<i>C</i>	Compliance (<i>compliance</i>)

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

- c Radio de agujero/defecto en una placa plana – longitud de grieta generada por indentación, m
- C_0 Concentración inicial del precursor en el proceso de secado por atomización
- C_D Coeficiente de arrastre
- C_f Complianza del equipo
- C_m Concentración deseada del componente principal en partículas secas
- C_p Calor específico, J/KgK
- C_s Complianza del material
- d Diagonal promedio de huella por indentación Vickers, m – Diagonal mayor de huella por indentación Knoop, m
- D_d Diámetro inicial de gota en secado por atomización
- d_p Diámetro de partícula, m
- D_s Difusividad del sólido en el interior de la gota
- E Módulo de young o módulo elástico
- E_A Energía de activación de reacción
- E_{eff} Módulo de elasticidad efectivo
- F Fuerza, N
- F_{max} Fuerza de cohesión entre enlaces químicos, N
- G Tasa de liberación de energía en el frente de la grieta
- G_C Valor crítico de liberación de energía
- H Dureza de un material, P/m²
- h Coeficiente de transferencia de calor, W/m²K – Espesor de laminilla después de solidificarse
- h_c Altura de contacto, m
- h_f Profundidad de huella residual hecha por indentación, m

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

- HK_c Dureza Knoop bajo una carga de c Kg fuerza
- H_m Calor por unidad de masa de la partícula
- h_m Penetración máxima de indentación, m
- h_r Coeficiente de transferencia de calor por radiación, W/m^2K
- h_s Altura de contacto con respecto a la superficie de la muestra, m
- HV_c Dureza Vickers bajo una carga de c Kg fuerza
- K Número Sommerfeld
- k Factor de concentración de esfuerzos – Constante de reacción – Tasa de evaporación (secado por atomización)
- K_{IC} Factor de intensidad de esfuerzo crítico o tenacidad a la fractura en modo I, $MPam^{1/2}$
- k_B Constante de Boltzman
- k_x Factor de concentración de esfuerzos de modo $x=1,2$ o 3
- L Distancia desde el equilibrio a la posición de F_{max} , m
- L_0 Distancia de equilibrio entre átomos de un enlace, m
- L_m Calor latente de fusión, J/Kg
- m Módulo de Weibull
- m_p Masa de partícula, g
- Nu Número de Nusselt
- P Carga aplicada, N
- Pe Número de Peclet
- P_m Carga máxima, N
- Pr Número de Prandtl
- q_{cv} Calentamiento producto del gas, W
- Q_F Energía necesaria para fundir una partícula, J

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

Q_L	Requerimientos para lograr la fusión de una partícula
R'	Razón de equivalencia
Ra	Rugosidad aritmética, μm
Re	Número de Reynolds
r_g	Radio de gota, m
r_p	Radio de partícula, m
R_{th}	Resistencia térmica por contacto
S	Rigidez del material
t	Tiempo, s
T_b	Temperatura de ebullición, K
T_c	Temperatura de contacto entre interfaz y sustrato, K
t_f	Tiempo de secado de gota, s
T_G	Temperatura mínima del proceso de secado de aglomerados, K
T_g	Temperatura de gas, K – temperatura de gota
T_m	Temperatura de fusión de una partícula, K
T_p	Temperatura de la partícula, K
T_s	Temperatura del sustrato, K
t_s	Tiempo de solidificación, s
T_{wb}	Temperatura de bulbo húmedo, K
U_s	Energía de deformación
U_γ	Energía superficial
v_g	Velocidad del gas, m/s
v_p	Velocidad de partícula, m/s
x	Distancia, m

Y Factor geométrico que describe la forma de la falla de un material

ξ_V^R Contante relacionada con la geometría del indentador Vickers y las grietas producto de esta

ALFABETO GRIEGO

α	Constante determinada experimentalmente para cálculo de módulo elástico por indentación Knoop, cuyo valor es 0.45
α_0	Constante numérica, para un indentador Vickers = 2
β_0	Factor geométrico para sistemas de grieta <i>Half Penny</i>
γ	Energía superficial de fractura de un sólido
ε	Coefficiente de emisión por radiación – deformación
η_g	Viscosidad dinámica del gas
λ_g	Conductividad térmica del gas, W/cmK
λ_p	Conductividad térmica de la partícula, W/cmK
λ_s	Conductividad térmica del sustrato, W/cmK
μ_g	Viscosidad de gas, Pas
ζ	Parámetro de aplanamiento
ρ	Radio de curvatura de defecto/agujero en una placa plana
ρ_b	Densidad aparente, Kg/m ³
ρ_{be}	Densidad aparente esperada, Kg/m ³
ρ_g	Densidad del gas, Kg/m ³
ρ_p	Masa específica de la partícula, Kg/m ³
σ	Esfuerzo aplicado, Pa – Tensión superficial de la gota al impactar el sustrato
σ_{max}	Esfuerzo máximo de tensión del material, Pa

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

σ_s	Constante de Stefan- Boltzmann
τ_D	Tiempo máximo de secado de gota en proceso de secado por atomización
χ_r	Constante que depende de la razón entre el módulo de Young y la dureza

1 INTRODUCCIÓN

La proyección térmica es una alternativa ampliamente utilizada para la aplicación de recubrimientos protectores a partir de diferentes materiales de alta dureza y alto punto de fusión como es el caso de los cerámicos o cermets, sobre un sustrato ligeramente precalentado para obtener así recubrimientos sin que se dé una alteración microestructural del sustrato [1]–[4].

Los recubrimientos elaborados mediante proyección térmica mejoran el desempeño funcional de diversos elementos, permitiendo que estos se expongan a mayores temperaturas, aumenten su vida útil al reducir su desgaste por corrosión atmosférica y por exposición a diferentes ambientes que promueven la cavitación, la abrasión y la erosión, entre otros mecanismos de daño tribológico; así mismo, se utilizan para reconstruir partes dañadas de maquinaria, recuperando sus dimensiones originales. Además, permiten modificar la conductividad y la resistividad eléctrica, así como el comportamiento biológico de los sustratos sobre los cuales son depositados, lo que sumado al menor costo que representa modificar la superficie de una pieza respecto a la fabricación de todo su volumen en el mismo material, ha hecho que los recubrimientos elaborados mediante proyección térmica sean una de las alternativas más usadas en los últimos años para mejorar el desempeño de piezas y componentes de diversos campos de la industria [1], [3], [5]–[7]. Sin embargo, los recubrimientos elaborados a partir de materiales cerámicos, aún presentan limitaciones relacionadas con la fragilidad propia de este tipo de materiales, a pesar del soporte brindado por los sustratos metálicos [8]–[11].

Entre los diversos materiales que pueden depositarse con esta técnica, se destacan los recubrimientos elaborados con alúmina, alúmina con óxido de titanio, circona estabilizada con tierras raras o alúmina con circona; estos poseen gran dureza, y son utilizados en aplicaciones tribológicas debido a su resistencia al desgaste, también han mostrado ser exitosos al momento de proteger un sustrato metálico sometido a elevadas temperaturas y/o ambientes corrosivos[1], [5]–[7]; sin embargo, debe tenerse en cuenta que los materiales cerámicos son frágiles, por ende, los recubrimientos elaborados con este tipo de materiales también tienen baja tenacidad a la fractura, y a pesar de las diferentes investigaciones enfocadas en acrecentar esta propiedad, no solo de recubrimientos sino también en materiales cerámicos masivos, aún puede ser mejorada [8]–[11].

La fragilidad de los recubrimientos cerámicos limita su rango de aplicaciones, por lo que aumentar su tenacidad a la fractura los hará mejores candidatos para su utilización en la industria, lograr esto implica inhibir el crecimiento o la propagación de grietas dentro del material, lo que puede llevarse a cabo brindándole al material la capacidad de absorber o disipar

mejor la energía que le imprimirán esfuerzos a los cuales se verá expuesto. Las estructuras bimodales (que contienen regiones a escalas nanométricas o submicrométricas y micrométricas) en los recubrimientos cerámicos pueden permitir un aumento de la tenacidad a la fractura, brindándole la capacidad al recubrimiento de inhibir el crecimiento de grietas. Para obtener estas estructuras dentro del recubrimiento la materia prima debe tener una distribución de tamaño específico (nano y submicrométrico), lo que exigirá un preciso control de los parámetros de procesamiento de los polvos usados como materia prima y de las variables involucradas en el proceso de proyección térmica que también afectaran los parámetros de formación del recubrimiento.

A pesar de que las estructuras bimodales han mostrado resultados prometedores respecto al aumento en la resistencia a la propagación de grieta, existen incógnitas respecto a los mecanismos responsables de dicho fenómeno. Mientras algunos autores reportan aumentos en la tenacidad relativa de los recubrimientos, lo que se ve reflejado en mejoras de su desempeño respecto a la resistencia al desgaste abrasivo o como barreras térmicas [12]–[14]; otros, evidencian disminución en las propiedades de recubrimientos bimodales, respecto a sus contrapartes de estructura convencional [15]. Por su parte, la mayoría de las investigaciones alusivas a estructuras bimodales se han enfocado principalmente en recubrimientos elaborados mediante APS.

Teniendo en cuenta lo anterior, se hace imperativo el entendimiento de los mecanismos de propagación de grietas en los recubrimientos cerámicos aplicados por proyección térmica, de tal forma que se pueda controlar el crecimiento de fisuras dentro de su estructura lo cual puede estar altamente influenciado por: *i*) el tipo de estructura (monomodal o bimodal) producida por el apilamiento de partículas formando laminillas (*lamelles*), de diferente tamaño y grado de adhesión, así como por partículas parcialmente fundidas, poros, grietas y otros defectos, *ii*) su microestructura o fases cristalográficas presentes y *iii*) por la distribución de esfuerzos en su interior, por lo que se pretende estudiar el efecto de las diversas estructuras y de las fases cristalinas, que pueden obtenerse a partir de este proceso de manufactura de recubrimientos, sobre su capacidad de disipación de energía para evitar que las grietas generadas por esfuerzos externos se propaguen de manera descontrolada. Por lo anterior, en esta tesis se estudió el efecto de las características estructurales en la tenacidad a la fractura de recubrimientos cerámicos bimodales de alúmina y óxido de titanio elaborados mediante proyección térmica, cuyos resultados se presentan en este informe, distribuidos como se describe a continuación.

En el actual capítulo de esta tesis se presenta la introducción, que brinda el contexto a partir del cual se planteó y desarrolló esta tesis, los objetivos de la investigación se exponen en el segundo capítulo.

El tercer capítulo brinda el soporte teórico del tema desarrollado, haciendo énfasis en el proceso de proyección térmica por llama oxiacetilénica y por plasma atmosférico, utilizados para elaborar los recubrimientos cerámicos, la conformación de la estructura de estos recubrimientos,

INTRODUCCIÓN

sus fases cristalinas y amorfa, además, de sus propiedades mecánicas, como la dureza, el módulo elástico y la tenacidad a la fractura.

En el cuarto capítulo se muestran antecedentes alusivos a recubrimientos cerámicos de alúmina con aproximadamente 13% en peso, de estructura bimodal aplicados por proyección térmica y como sus características estructurales influyen, de manera positiva y/o negativa en el desempeño de los recubrimientos.

El quinto capítulo enseña la metodología empleada para el desarrollo de esta tesis y el sexto capítulo presenta los resultados y análisis, iniciando con la caracterización de las materias primas, seguido de la elaboración de recubrimientos de alúmina con 13% en peso de óxido de titanio por proyección térmica mediante llama oxiacetilénica y por plasma atmosférico, de estructuras convencionales y bimodales con diferentes proporciones y morfologías de zonas parcialmente fundidas; su caracterización estructural, así como del contenido de fases cristalinas y amorfa, del comportamiento mecánico, con énfasis en la dureza, el módulo de elasticidad y la propagación de grietas y su relación con las diversas características estructurales y sus fases cristalinas y amorfa.

El séptimo capítulo recopila las conclusiones de este estudio y recomendaciones para futuras investigaciones.

Finalmente, en el octavo capítulo se presentan las referencias empleadas para el desarrollo del trabajo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO PRINCIPAL

Comprender el efecto de características estructurales sobre la propagación de grietas en recubrimientos cerámicos bimodales de alúmina con 13 % en peso de óxido de titanio (AT13) depositados mediante proyección térmica.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudiar el efecto que tienen sobre las características estructurales (zonas completa y parcialmente fundidas, poros y grietas) de recubrimientos de estructura monomodal y bimodal de alúmina con 13 % en peso de titania (AT13) depositados por proyección térmica por combustión y por plasma atmosférico; la composición química, las fases cristalográficas y las características físicas de la materia prima utilizada para su elaboración.
- Definir parámetros de proyección térmica que garanticen la presencia de estructura bimodal con base en el entendimiento de las características físico-químicas y cristalográficas de las materias primas.
- Evaluar el efecto del tamaño y distribución de diferentes características estructurales, sobre la propagación de grietas inducidas por microindentación y flexión en recubrimientos monomodales y bimodales elaborados mediante proyección térmica por llama oxiacetilénica y por plasma atmosférico.
- Proponer una metodología para la elaboración de recubrimientos AT13 por proyección térmica con tenacidad a la fractura mejorada. Ver Anexo.

3 MARCO TEÓRICO

3.1 PROCESOS DE PROYECCIÓN TÉRMICA UTILIZADOS EN LA ELABORACIÓN DE RECUBRIMIENTOS CERÁMICOS

La proyección térmica (*thermal spraying*) consiste en un grupo de técnicas utilizadas para la aplicación de recubrimientos, que pueden ser protectores y/o funcionales, a partir de diferentes materiales, metálicos o no metálicos, los cuales en forma de partículas y en estado fundido o parcialmente fundido son impulsados sobre un sustrato que, dependiendo de la técnica, debe ser tratado superficialmente mediante procesos mecánicos o térmicos, para garantizar su correcta adhesión y subsecuente formación [1]–[4]. Sus inicios datan de principios del siglo XX, con la invención de dos técnicas para la elaboración de recubrimientos metálicos densos, utilizando una llama de combustión y un arco eléctrico para fundir el material a depositar, las cuales fueron patentadas por Max Ulrich Schoop, quien desarrolló su idea basado en la observación de su hijo disparando un arma tipo “*flobert*” en el patio de su casa, cuyas balas de plomo formaban “*splats*” o discos planos al golpear la pared [16]. La expansión significativa de esta tecnología se da a partir de la segunda guerra mundial, con el uso de materias primas en forma de finas partículas y del plasma, como fuente de energía térmica por Reinecke en 1939. Desde entonces, se han realizado nuevos desarrollos en las fuentes de energía térmica, diseño de antorchas y materia prima; sin embargo, el proceso básico de calentar y propulsar un material hacia una superficie para depositar un recubrimiento ha sido poco modificado, ver Figura 3-1 [17].

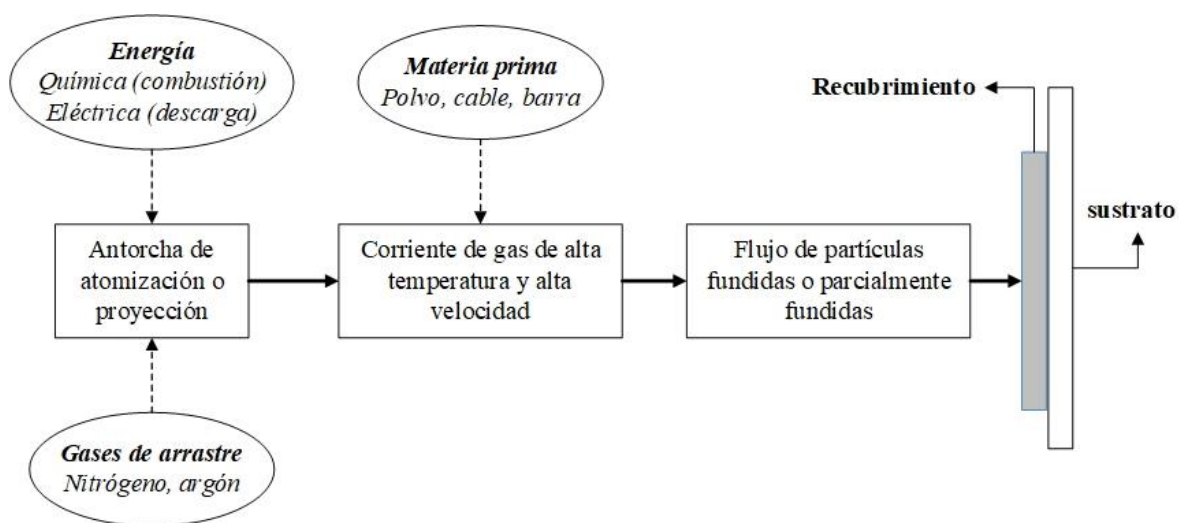


Figura 3-1. Esquema conceptual de proyección térmica, traducida de [3]

MARCO TEÓRICO

Los mayores avances en el proceso de proyección térmica han estado guiados por las necesidades y demandas de las industrias aeroespacial y energética, siendo la tecnología de plasma ampliamente utilizada desde inicios de 1970 gracias al alto nivel de flexibilidad en materiales que pueden aplicarse mediante dicha técnica, y el alto desempeño logrado por los recubrimientos elaborados [17].

Las técnicas para elaborar recubrimientos por proyección térmica pueden clasificarse así [3]:

- Según la fuente de energía térmica, que es la responsable de fundir o darle la plasticidad suficiente a la materia prima para que se forme el recubrimiento, estas fuentes pueden ser producidas por la combustión de gases, por la generación de un plasma, por un arco eléctrico, o por gases a alta presión (*cold-spray*).
- De acuerdo con la forma en que se alimenta la materia prima, que puede ser en polvo, suspensiones, alambre o barras.
- Dependiendo de la presión de trabajo, los procesos de proyección térmica pueden llevarse a cabo a presión atmosférica o a baja presión con atmosfera controlada en una cámara de vacío.
- Según el consumo de energía y tasa de depósito.

La Figura 3-2 resume la clasificación de las técnicas de proyección térmica de acuerdo con la fuente de energía térmica y las características físicas de la materia prima utilizada para elaborar los recubrimientos.

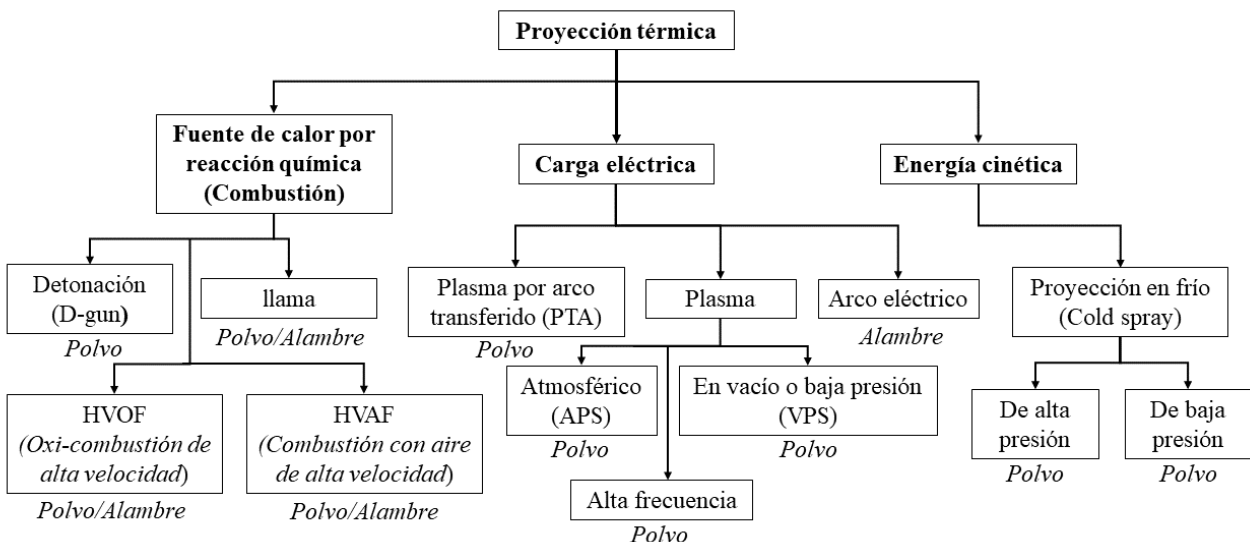


Figura 3-2. Clasificación de técnicas de proyección térmica. Traducida de [3], [18].

Cada uno de los procesos tienen asociados unas variables que deben ser tenidas en cuenta, entre ellas, las relacionadas con la materia prima, la antorcha o equipo de proyección térmica, la fuente de energía térmica, la partícula en vuelo y el sustrato. Cada uno de estos parámetros influirá de

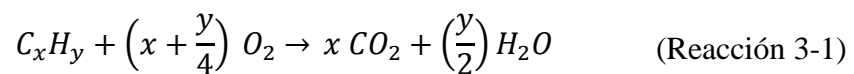
manera directa en la composición, estructura, y desempeño del recubrimiento. En lo referente a la materia prima, factores como su composición química, morfología y tamaño son los más destacables, además de la tasa y método de alimentación. Por su parte, el diseño de la antorcha determinará las características de flujo de gases de combustión o formadores de plasma, brindando propiedades específicas en la llama o jet de plasma, tales como diferentes perfiles de temperatura y velocidad; estos también son influenciados por la composición de los gases de partida; estas fuentes de energía térmica son las encargadas de suministrar a las partículas en vuelo complejos tratamientos termo-cinéticos, que a su vez, están sujetos a la composición, morfología y tamaño del material de partida. Finalmente, las condiciones del sustrato, como el perfil de rugosidad superficial, su temperatura de precalentamiento, composición química y propiedades térmicas dictarán su interacción con las partículas parcial o totalmente fundidas que impacten sobre él, allí se darán fenómenos de transferencia de calor y energía que determinarán la compatibilidad del recubrimiento con el material.

A continuación, se presentan algunas características de las técnicas de proyección térmica mediante combustión por llama oxiacetilénica (en inglés: Flame Spraying - FS) y por plasma atmosférico (en inglés Atmospheric Plasma Spraying - APS) que, por su capacidad para elaborar recubrimientos de alto punto de fusión y baja conductividad eléctrica, como los cerámicos, fueron las utilizadas para fabricar las muestras objeto de estudio en esta tesis.

3.1.1 PROYECCIÓN TÉRMICA POR COMBUSTIÓN

El proceso de proyección térmica por combustión se lleva a cabo utilizando la llama producida a partir de la reacción química entre un combustible, que puede contener moléculas de hidrocarburos C_xH_y o hidrógeno H_2 y un comburente como el oxígeno O_2 [3], [4].

La reacción de combustión libera cantidades significativas de calor; estequiométricamente hablando, esta reacción en equilibrio corresponde al caso donde todos los átomos de carbono e hidrógeno se transforman en dióxido de carbono y agua; ver (Reacción 3-1).



Por lo tanto, la relación de combustión se establece a partir de la razón molar combustible/comburente (F/A), tal y como se indica en la (Reacción 3-2).

$$\frac{F}{A} = nC_xH_y(mO_2)^{-1} \quad (\text{Reacción 3-2})$$

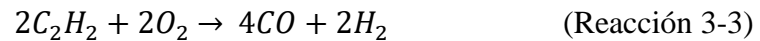
Donde n y m son los números molares de las moléculas de hidrocarburo y oxígeno respectivamente.

Para algunos hidrocarburos, la reacción de combustión total se lleva a cabo en más de una etapa; este es el caso del acetileno (C_2H_2) para el cual su reacción con el oxígeno se da en dos etapas. En la etapa 1 se produce una reacción incompleta entre cantidades equimolares de acetileno y oxígeno para formar monóxido de carbono e hidrógeno dentro de lo que se denomina llama primaria o zona de reacción primaria, de acuerdo a la (Reacción 3-3); la segunda etapa consiste

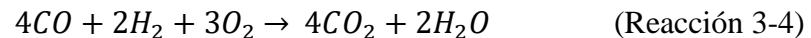
MARCO TEÓRICO

en la reacción del hidrógeno con el oxígeno del aire que está alrededor de la llama primaria, lo que dará lugar a una zona de reacción secundaria o llama secundaria, cuyos productos serán dióxido de carbono y vapor de agua, como se muestra en la (Reacción 3-4). En la (Reacción 3-5) se presenta la reacción global, que corresponde a la transformación completa de carbono en dióxido de carbono y de hidrógeno en agua. Cabe resaltar que para las diferentes zonas de la llama se tendrán diferentes distribuciones de temperatura, siendo la zona de reacción primaria la más caliente, en el caso del acetileno alcanzando los 3200 °C, seguida por la zona de reacción secundaria que pierde temperatura a medida que se aleja de la reacción primaria, lo que se refleja con un penacho de menor brillo [19], ver Figura 3-3.

Etape 1



Etape 2



Reacción total

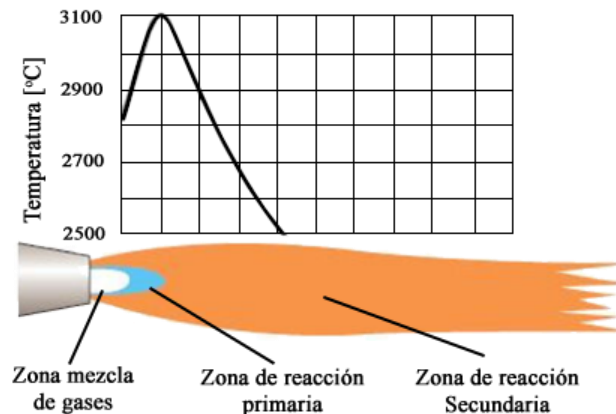
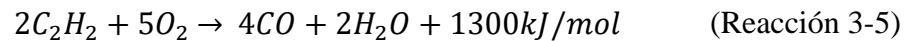


Figura 3-3. Zonas de la llama y variación de la temperatura a lo largo de la misma. Modificada de [19].

Cuando la mezcla es estequiométrica, la razón molar corresponde a $F/A = 1/(x + y/4)$, donde los coeficientes “x” y “y” son los definidos en la Reacción (Reacción 3-2). Usualmente para caracterizar la llama se usa el parámetro R' , denominado razón de equivalencia y se define en la Ecuación (3-1) como:

$$R' = (F/A)/(F/A)_{\text{Estequiométrica}} \quad (3-1)$$

Para sistemas donde hay mayor combustible que el necesario para lograr el equilibrio estequiométrico, $R' > 1$, lo que producirá una llama reductora o carburante. En sistemas donde

es mayor la cantidad de oxígeno se tiene que $R' < 1$, generando llamas oxidantes. Para el caso estequiométrico se tendrá una llama neutra y $R' = 1$. Teóricamente, si se tienen una relación diferente a $R' = 1$, el exceso del gas que no hace parte de la combustión consume parte de la energía de la llama disminuyendo su temperatura global, modificando además su morfología. Tanto para $R' < 1$ como para $R' > 1$ se alcanzarían llamas con menor temperatura global comparadas con una llama neutra, sin embargo, las zonas de reacción primaria y secundaria tendrán diferentes longitudes, siendo la zona primaria (de mayor temperatura) más larga para la llama oxidante y de menor longitud para la llama reductora; en la Figura 3-4 se ilustra el efecto de R' en la temperatura y el tipo de llama [19], [20].

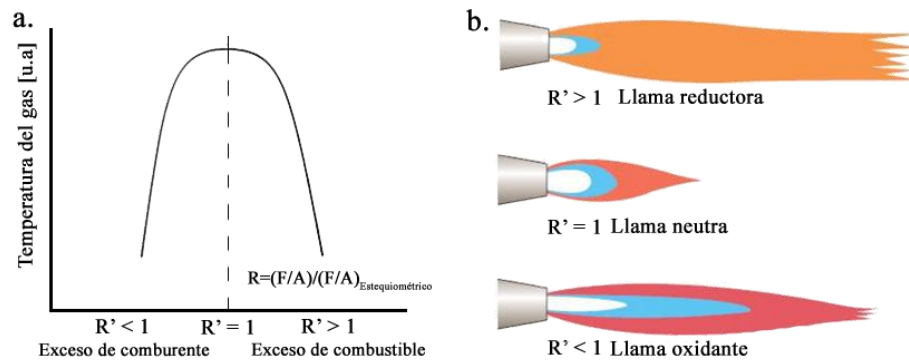


Figura 3-4. Variación de: a. La temperatura de combustión y b. Tipo o forma de llama, respecto a la razón de equivalencia. Traducida y modificada de [19], [20].

Dependiendo del hidrocarburo usado como combustible y de la relación combustible/comburente, se pueden obtener diferentes temperaturas, como se ilustra en la Figura 3-5.

Los gases usados comúnmente para proyección térmica por combustión son: acetileno (C_2H_2), eteno (C_2H_4), propano (C_3H_8), metano (CH_4), propeno o propileno (C_3H_6), metilacetileno (C_3H_4), mezclas de acetileno-eteno e hidrógeno. Entre los anteriores el más utilizado es el acetileno, gracias a que a presión atmosférica su reacción estequiométrica con el oxígeno produce una temperatura máxima superior a los $3100\text{ }^\circ\text{C}$, ver Figura 3-5 a, con velocidad máxima cercana a 12 m/s Figura 3-5 b [3], [4].

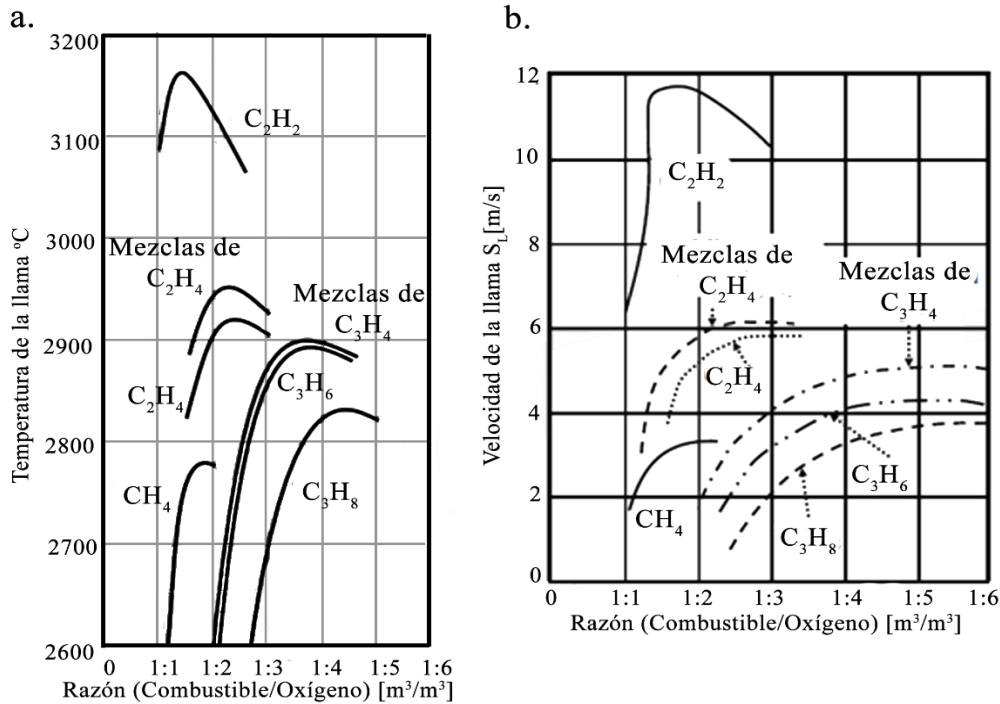


Figura 3-5. Efecto de la razón volumétrica combustible:oxígeno, para diferentes hidrocarburos, sobre: a. La temperatura de la llama y b. La velocidad de la llama. Traducida de [19].

La materia prima utilizada para elaborar los recubrimientos cerámicos mediante esta técnica es suministrada en forma de polvo o cordón (finas partículas que son mezcladas con un aglomerante y posteriormente extruidas para formar barras flexibles que son recubiertas por un polímero) y se introduce a la llama generalmente de manera axial a través de la boquilla, donde las partículas se funden parcial o totalmente y viajan hacia la superficie sobre la cual son depositadas [3], [4], ver Figura 3-6. La principal diferencia entre los diferentes tipos de materia prima (polvo o cordones) es su facilidad para ser fundidos. Los cordones cerámicos utilizados en el proceso de proyección térmica por llama están constituidos por finas partículas (algunas de ellas con tamaño inferior a 5 μm) que logran un mayor grado de fusión (gracias a que alcanzan hasta un 95% de la temperatura de los gases de combustión), que el de los polvos convencionalmente utilizados en este proceso (que logran temperaturas máximas de entre el 70 y el 80% de la temperatura de la llama), sin presentar los problemas de fluidez que son tan frecuentes cuando se trabajan con partículas muy pequeñas, gracias a que son alimentadas hasta la llama en forma de una barra flexible, donde la cubierta polimérica y el aglomerante son fundidos [3], [4].

En esta técnica, la mezcla de acetileno y oxígeno se alimenta a una boquilla a través de un anillo que posee de 16 a 18 orificios, cada uno con aproximadamente 1 mm de diámetro. La velocidad de alimentación de los gases de combustión antes de reaccionar debe ser ajustada respecto a la velocidad de la llama, ya que si la primera es demasiado alta puede apagar o consumir calor de la reacción, y en el caso de que sea muy baja puede darse un retroceso de la llama.

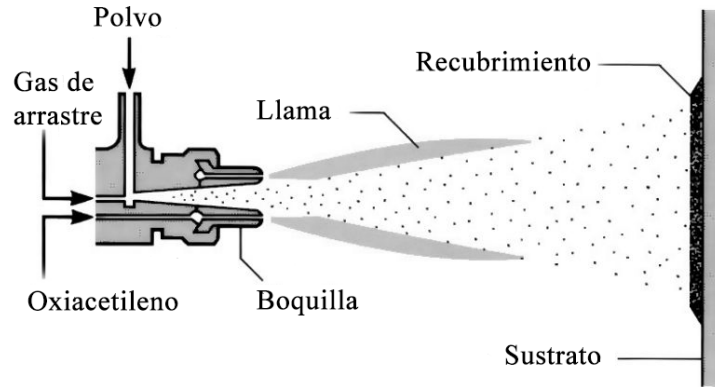


Figura 3-6. Esquema del proceso de proyección térmica por llama. Traducida de [21].

Es importante hacer énfasis en el papel que juegan los gases de combustión y su flujo en la distribución de la temperatura en la llama y en la transferencia de energía a las partículas, siendo estas directamente proporcional al flujo de oxígeno [3], [4], [22]. Estos factores repercuten en la calidad y el posterior desempeño del recubrimiento; sin embargo, pocos autores reportan resultados de la caracterización o del modelamiento de las propiedades térmicas y cinéticas de las llamas de combustión oxiacetilénica de baja velocidad, ya que existe mayor interés en técnicas de mayor energía, tales como HVOF o APS.

Entre estos autores se encuentran Bandgopadhyag y Nylén [23], que han reportado como varía la temperatura y la velocidad de la llama radial y axialmente al salir de la antorcha, ver Figura 3-7. Es importante resaltar que, aunque la velocidad de la llama oxiacetilénica alcanza un valor máximo cercano a 12 m/s, ver Figura 3-5 b, la llama producida en una antorcha de combustión oxiacetilénica alcanza mayores valores de velocidad debido al cambio en el diámetro entre los ductos de transporte de los gases y los agujeros de la boquilla por la que salen hacia la atmósfera donde se produce la reacción de combustión, ver Figura 3-7 b.

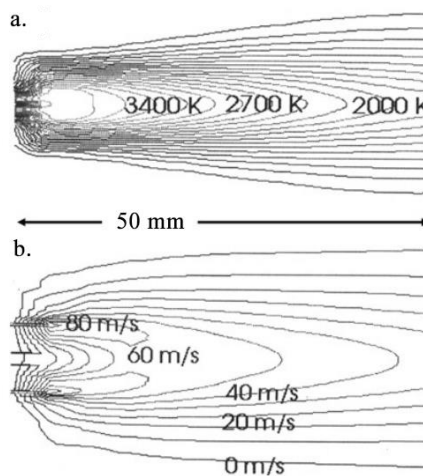


Figura 3-7. Modelado de la distribución de: a. Temperatura y b. Velocidad en llama oxiacetilénica. Traducida de [23].

Partiendo del hecho de que la temperatura de la llama es mayor en la zona primaria, ver Figura 3-3 y Figura 3-7, y que tanto la longitud como la temperatura de esta varía con el flujo de oxígeno alimentado a la reacción, Figura 3-4 b, se reportan estudios de llamas oxiacetilénicas con diferentes proporciones de combustible/comburente, haciendo uso del software *Jets&Poudres*[®] [24], como se ilustra en la Figura 3-8. Además, mediante análisis de imagen y video se determinó la longitud de la zona primaria y secundaria de cada llama, además de su frecuencia de soplo, éstas observaciones se hicieron a partir de una llama generada con un flujo constante de C_2H_2 de 22 L/min y variando el flujo de O_2 . Las investigaciones revelaron que la llama alcanza mayor estabilidad en su frecuencia de soplo a partir de la mezcla estequiométrica de gases, ver Figura 3-9. Por otro lado, con un flujo de oxígeno cuatro veces mayor al de acetileno, se alcanza una longitud de zona primaria de 8,7 cm, ver Figura 3-10, lo que aumenta el tiempo de residencia de las partículas en la zona de mayor temperatura de la llama, aunque se presenta una reducción en la temperatura global de la misma. Esto demuestra que modificando el tipo de llama, a partir de la relación de gases, se puede ajustar el tratamiento termocinético al cual será sometida la partícula en vuelo [25].

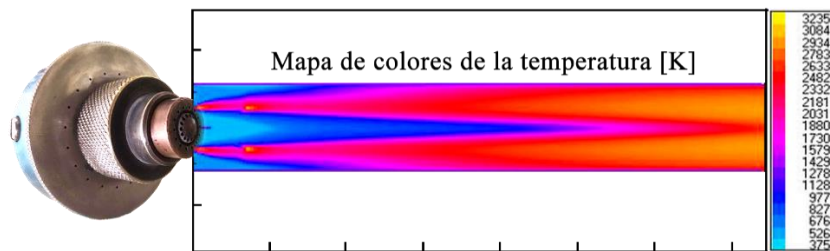
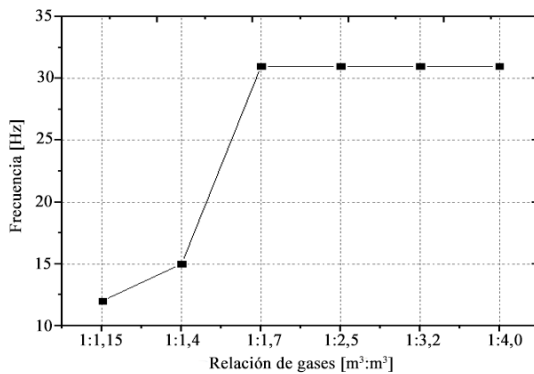


Figura 3-8. Simulación de llama oxiacetilénica mediante software jets&poudres [25].

a.



b.

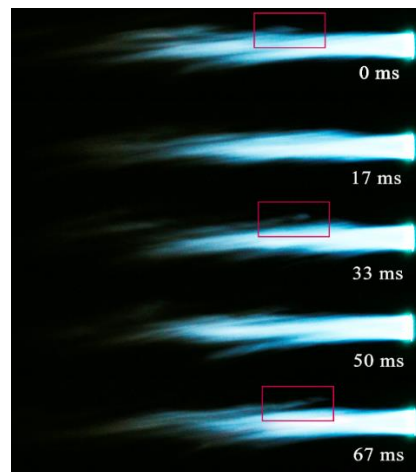


Figura 3-9. a. Frecuencia de soplo medida a partir de b. Patrones morfológicos de la llama [25].

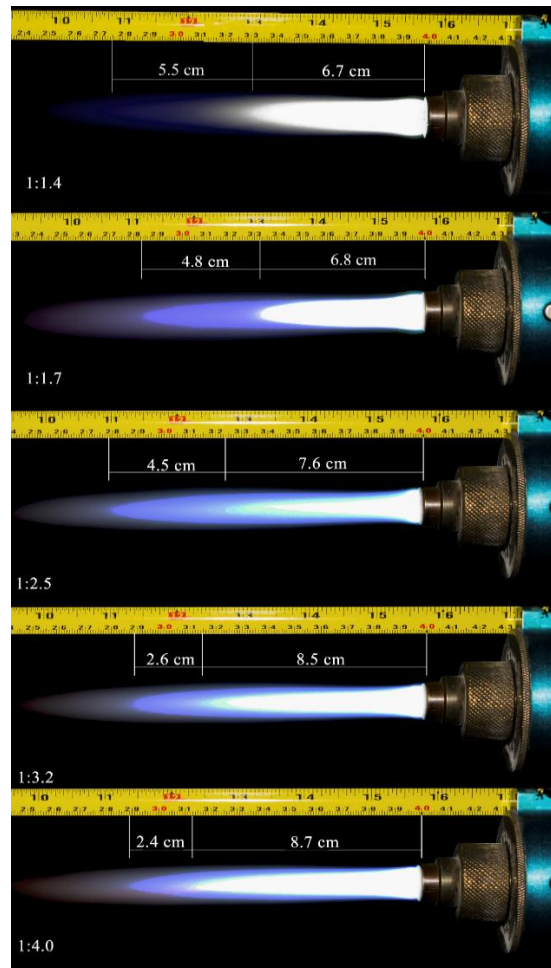


Figura 3-10. Longitud de zona primaria y secundaria de llama oxiacetilénica generada a partir de diferentes relaciones de acetileno:oxígeno [m³:m³] [25].

3.1.2 PROYECCIÓN TÉRMICA POR PLASMA ATMOSFÉRICO (APS)

La técnica de proyección térmica por plasma está basada en el generador de plasma tipo Gerdien (Gerdien y Lotz, 1922). El proceso en general fue patentado por Gage et al. (1962) [4]. El generador de plasma (antorcha) consiste en un sistema de ánodo, generalmente de cobre, y cátodo, usualmente de tungsteno aleado con torio (entre 2 % y 3 % en peso), donde un arco eléctrico es producido entre estos dos electrodos para ionizar el gas de trabajo que luego se expande en la atmosfera dando lugar a la formación del jet de plasma. Mediante un gas de arrastre, la materia prima se alimenta a dicho jet, donde se funde y se acelera hacia el sustrato, impactándolo y formando el recubrimiento [3], [4].

Generalmente se utilizan dos tipos de cátodos: en forma de barra y en forma de botón, (en inglés: *rod type - button type*). En los cátodos tipo barra, ver Figura 3-11 a, la zona de mayor energía del jet de plasma alcanza temperaturas entre 8000 K y 14000 K; por su parte, la velocidad de los gases en la salida de la boquilla para ánodos con diámetros internos de entre 6 y 8 mm varía

MARCO TEÓRICO

en un rango entre 500 y 2600 m/s, con flujos de gases que pueden variar entre 0,8 y 2 g/s. La potencia eléctrica en esta configuración puede ser hasta de 80 kW [3], [4], ver Figura 3-12.

Para los cátodos tipo botón, se usa un elemento en forma de botón de tungsteno con torio, u otro cerámico refractario, que es sostenido por un elemento de cobre, Figura 3-11 b. El arco eléctrico se centrará en este último y generará en los gases formadores de plasma un flujo en forma de vórtice. Este vórtice permite cambiar la longitud del arco en la boquilla del ánodo. En este tipo de cátodo se pueden alimentar flujos de gas entre 5 y 7 g/s con diámetros internos de boquilla entre 8 y 10 mm. Se pueden alcanzar temperaturas en un rango de 8000 a 10000 K con velocidades hasta de 2000 m/s. Los niveles de potencia que se alcanzan están entre 200 y 250 kW [3], [4].

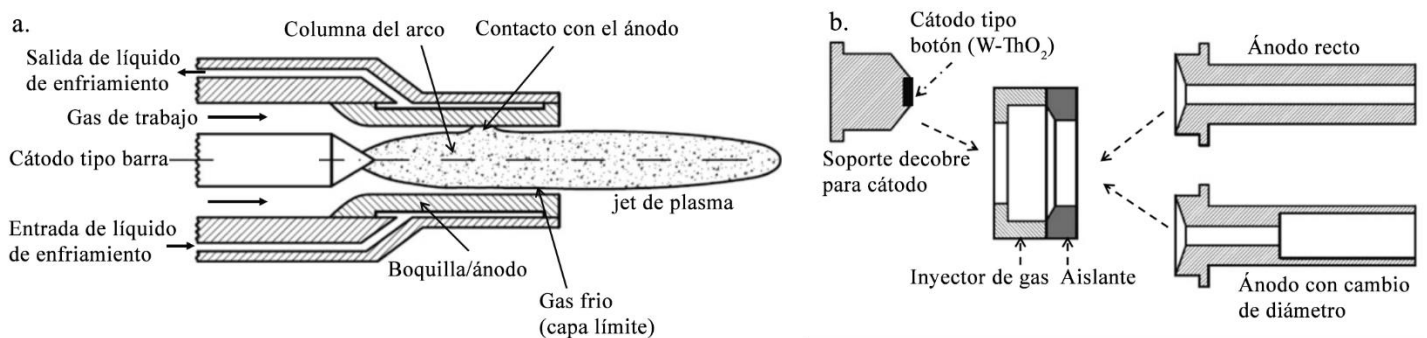


Figura 3-11. Esquema de antorcha de plasma, con: a. Cátodo tipo barra y b. Tipo botón. Traducido de [3].

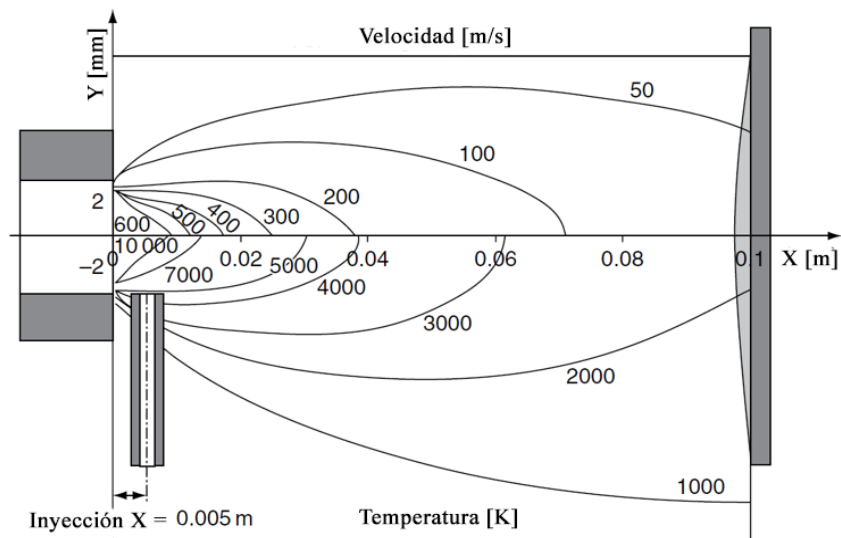


Figura 3-12. Perfiles de velocidad y de temperatura de un jet de plasma producido a presión atmosférica con una mezcla de gases Ar:H₂ de 45:15 litros por minuto en una antorcha Sulzer Metco F-4. Traducido de [4].

La geometría del ánodo y del cátodo influirá directamente en las características físicas y en la energía del jet de plasma. El arco eléctrico hará contacto en diferentes zonas de los electrodos dando lugar a su deterioro, lo que consecuentemente afectará el flujo, patrón, velocidad y

temperatura del jet de plasma. Los ánodos usualmente poseen un canal de cobre que permite la circulación de agua como líquido de refrigeración; dependiendo de su diseño y geometría se tendrán diferentes velocidades, perfiles de temperaturas, longitudes de arco y, por ende, diferentes voltajes y potencia para la antorcha. Los diámetros típicos de boquilla del ánodo están entre 6 y 10 mm para corrientes de arco entre 300 y 1000 A [3], [4].

Los gases generalmente utilizados para la formación del jet de plasma son: el argón (Ar) o una mezcla entre Ar e hidrógeno (H_2), Helio (He) o nitrógeno (N_2), o mezclas de estos gases, siempre y cuando se tenga un gas pesado (Ar o N_2) y un gas secundario (H_2 o He). Cada uno de estos juega un papel en la formación de un jet de plasma. El Ar y el N_2 estabilizan el arco dentro de la boquilla, mientras que el He, y H_2 potencializan la transferencia de calor a las partículas gracias a su alta conductividad térmica. Los gases monoatómicos aumentan la velocidad de las partículas en vuelo, razón por la cual es común utilizar mezclas de gases mono y diatómicos [3], [4].

El arco eléctrico, encargado de la excitación del gas, es producido por una corriente eléctrica de amperajes del orden de 10^2 y voltajes que dependerán de la distancia entre el ánodo y el cátodo (entre mayor distancia mayor voltaje) y el tipo de gas secundario utilizado (los gases diatómicos como el hidrógeno incrementan el voltaje del arco). Voltajes típicos para el arco eléctrico están entre 30 y 70 V. La estabilidad del arco en una zona del ánodo y del cátodo es de gran importancia para el correcto funcionamiento de una antorcha de plasma, esta se ve fácilmente influenciada por la refrigeración asimétrica y por los campos magnéticos producidos, eventos que pueden llevar a la extinción del arco. Idealmente, la posición preferencial del arco, en el ánodo y el cátodo, será aquella donde se minimice la pérdida de energía. Existen varias formas de estabilizar el arco, entre ellas mediante una pared cilíndrica, forzando el arco a permanecer en el eje del cilindro, o superponiendo un gas de enfriamiento axial, en el sentido del arco [3], [4].

Con este tipo de fuente térmica o antorcha suelen fabricarse recubrimientos a partir de polvos de orden nanométrico y micrométrico, que son inyectados al jet de plasma, tanto en forma radial (fuera o dentro de la boquilla), como axial, con ángulos de inyección usualmente entre 60 y 90 grados [3], [4]. La inyección de las partículas afecta de gran manera la calidad del recubrimiento, su trayectoria determina el tiempo de residencia en el jet de plasma, lo cual se refleja en su velocidad y en su calentamiento. No solo el ángulo de inyección y la presión del gas de arrastre utilizado para la inyección de las partículas tendrán efecto sobre su trayectoria, la masa de las partículas a proyectar tendrá gran influencia, pues si la partícula es muy pesada correrá el riesgo de atravesar el jet de plasma y no permanecer en el, por otro lado, si es muy liviana, los gases del jet la repelerán, ver Figura 3-13.

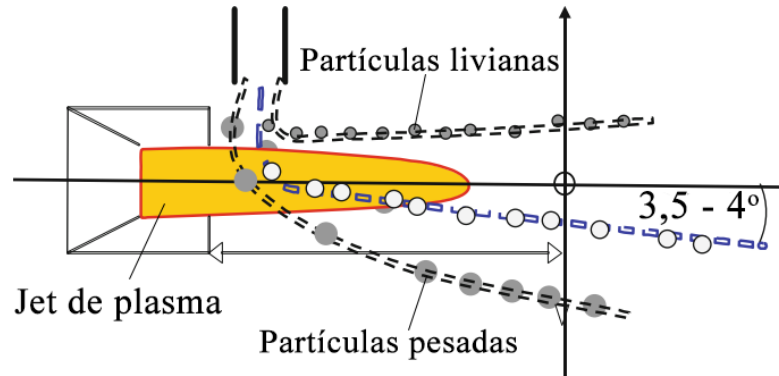


Figura 3-13. Esquema del efecto de la masa de las partículas su trayectoria. Traducido de [3].

3.2 RECUBRIMIENTOS CERÁMICOS ELABORADOS POR PROYECCIÓN TÉRMICA

3.2.1 TRATAMIENTO TERMO CINÉTICO DE PARTÍCULAS EN VUELO

Antes de formar la estructura del recubrimiento, las partículas viajan dentro de la fuente térmica, sea llama o jet de plasma, donde ocurren diversas interacciones energéticas, tales como transferencia de calor y de cantidad de movimiento (*momentum*), ver Figura 3-14 [3], [4].

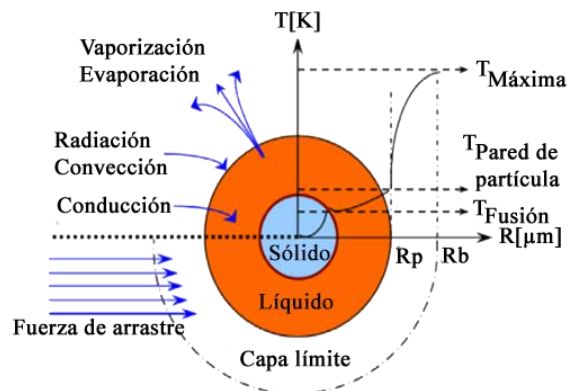


Figura 3-14. Interacciones de una partícula en vuelo dentro de una llama/jet. Traducido de [26].

3.2.1.1 Transferencia de cantidad de movimiento (*momentum*)

Los gases utilizados en el proceso de proyección térmica para la generación de la llama o el jet de plasma son inyectados a alta velocidad, lo que afecta la dinámica de flujo de las partículas que viajan en su interior. La aceleración de las partículas, $\frac{dv_p}{dt}$, dentro de los gases dependerá de la naturaleza de estos, de las fuerzas de arrastre, de los gradientes de presión, de la fuerza de Arquímedes y de fuerzas externas (gravitacional, eléctrica, entre otras). En la práctica, de todas estas fuerzas la que mayor efecto tiene para la dinámica de flujo de las partículas es la fuerza de arrastre, que puede ser descrita por la Ecuación (3-2).

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

Donde v_g y ρ_g son la velocidad, en sentido axial a la antorcha, y la densidad del gas respectivamente y ρ_p , d_p y v_p corresponden a la masa específica, diámetro y velocidad de la partícula, cuya dirección es la misma del flujo de los gases.

A su vez, el coeficiente de arrastre (*Drag coefficient* C_D) dependerá de la velocidad relativa de la partícula respecto a la del gas. Esto se describe a partir del número de Reynolds, tal y como se muestra en las Ecuaciones (3-3) a (3-6):

$$C_D = \frac{24}{Re}, \quad Re < 0,2 \quad (3-3)$$

$$C_D = \frac{24}{Re} \left(1 + \frac{3}{16} Re\right), \quad 0.2 \leq Re < 2 \quad (3-4)$$

$$C_D = \frac{24}{Re} (1 + 0,11Re^{0,81}), \quad 2 \leq Re < 21 \quad (3-5)$$

$$C_D = (1 + 0,189Re^{0,632}), \quad 2 \leq Re < 21 \quad (3-6)$$

La Ecuación (3-3) describe el movimiento en el *régimen de Stokes* y la (3-4) en el *régimen de Oseen*. Las Ecuaciones (3-5) y (3-6) fueron sugeridas por Beard y Pruppacher (1969) [27]. El número de Reynolds usado en las ecuaciones mencionadas corresponde al movimiento relativo de la partícula dentro de los gases de la llama o jet, y está dado por la Ecuación (3-7):

$$Re = \frac{\rho_g d_p (v_g - v_p)}{\eta_g} \quad (3-7)$$

Donde η_g , v_g y ρ_g representa la viscosidad dinámica, la velocidad y la densidad del gas, mientras que d_p y v_p denotan el diámetro y la velocidad de partícula.

Lo anterior indica que la velocidad y la aceleración que adquieren las partículas dentro de la llama o de un jet de plasma dependen no solo de su densidad y tamaño, sino que además son afectadas por las propiedades físicas y por la cinética propia de la llama o del jet de plasma en el cual viajan hacia el sustrato. Teniendo en cuenta que la velocidad y la temperatura de la fuente de calor (llama o jet de plasma) varían axial y radialmente y que la variación de la temperatura del gas de la llama o del jet de plasma además provoca variaciones en su viscosidad en estas direcciones, la velocidad y la aceleración de cada partícula también variará axial y radialmente dentro de la fuente de calor [3], [4]. Además, las partículas usadas en proyección térmica suelen tener una distribución de tamaño del tipo Gaussiano, es decir que no todas tienen el mismo volumen y, por lo tanto, cada una de ellas tiene una masa diferente. La cantidad de movimiento que ganan las partículas a partir del gas en el cual viajan hacia el sustrato depende de su masa, de tal forma que las partículas de gran tamaño, o de mayor masa, al alcanzar su velocidad máxima, mantienen constante la cinética de su movimiento, independiente de la velocidad de

los gases, mientras que la velocidad de las partículas de menor tamaño se comportará con la misma tendencia que la de la llama o el jet de plasma [3], [4].

Como resultado de la transferencia de cantidad de movimiento, las partículas proyectadas en una llama adquieren velocidades máximas cercanas a 40 m/s, mientras que en el jet de plasma las partículas alcanzan velocidades entre 200 y 400 m/s [28]. Wigren et al. [22] reportaron que la velocidad máxima de las partículas en la llama es también afectada por el flujo del gas utilizado para transportarlas desde el alimentador hasta la antorcha. En la Figura 3-15 a se muestra la variación de la velocidad de las partículas en una llama producida a partir de una relación acetileno:oxígeno de 18:28 litros por minuto en una antorcha Metco 6PII con boquilla 7C-M, respecto al flujo de (N₂) usado como gas de arrastre [22]. Por su parte, Vardelle A. et al. [29], estudiaron el efecto de la distancia de proyección sobre la velocidad máxima de una partícula de alúmina de 20 μm de diámetro en un jet de plasma de Ar-H₂, para diferentes coeficientes de arrastre (CD) generados teniendo en cuenta la evaporación y la rarefacción de los gases en el jet de plasma [3], ver Figura 3-15 b.

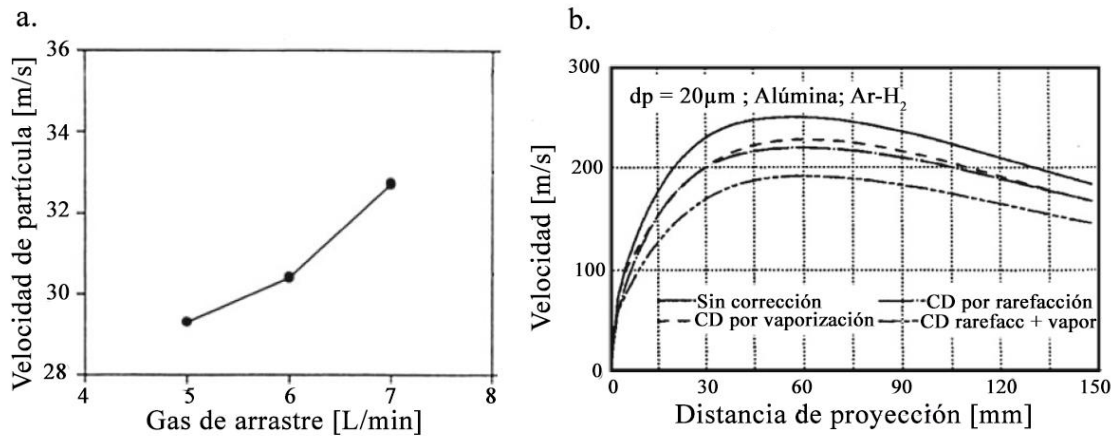


Figura 3-15. Variación de la velocidad de partículas proyectadas térmicamente mediante: a. Una llama oxiacetilénica, efecto del flujo del gas de arrastre. Modificado y traducido de [22]. b. En un jet de plasma, efecto de la distancia de proyección. Traducido de [3].

3.2.1.2 Transferencia de calor

Diversos mecanismos de transferencia de calor están presentes durante el tiempo de residencia de la partícula en la llama/jet. La mayor contribución se da mediante convección de los gases calientes hacia la partícula, lo que resulta en su calentamiento y eventual fusión. Además, las partículas pueden experimentar pérdida de calor por radiación, así como ganancia de este (en partículas porosas), especialmente cuando su temperatura supera los 1800 K (1527 °C) [4]. Por su parte, la fusión total o parcial de la partícula dependerá de su capacidad para transferir el calor recibido en su superficie por conducción y radiación hacia su interior.

La conductividad térmica total λ_{total} , puede descomponerse en las contribuciones de las especies responsables de la transferencia de energía, ver Ecuación (3-8) [4]:

$$\lambda_{total} = \lambda_{átomos} + \lambda_{electrones} + \lambda_{ambipolar} \quad (3-8)$$

Donde la contribución ambipolar se refiere al calor transportado por los átomos que se recombinan en moléculas durante el proceso.

La conducción y la convección pueden ser descritas mediante el número Nusselt (Nu), el cual, para partículas esféricas, está dada por la Ecuación (3-9):

$$Nu = \frac{hd_p}{\lambda_{total}} = 2 + 0,66Re^{0,5}Pr^{0,33} \quad (3-9)$$

Siendo λ_{total} la conductividad térmica del gas y h es el coeficiente de transferencia de calor por convección del gas hacia la partícula. El valor del número de Nusselt alcanzado por una partícula permite identificar si su calentamiento en una llama o en un jet de plasma es preferencialmente conductivo o convectivo. Cuando la partícula tiene una velocidad cercana a la del gas, su valor de Re será pequeño y por lo tanto su valor de Nu tan solo será ligeramente superior a 2, indicando que la conductividad térmica tiene un efecto importante en el calentamiento de la partícula. Por el contrario, si el valor de Re es alto, el número de Nusselt alcanza un valor muy superior a 2 indicando que el calentamiento de la partícula fue predominantemente convectivo. El número Re se definió en la Ecuación (3-7); mientras que el número de Prandtl (Pr) se describe en la Ecuación (3-10).

$$Pr = \frac{\eta_g (c_p)_g}{\lambda_g} \quad (3-10)$$

Donde η_g , $(C_p)_g$ y λ_g son la viscosidad dinámica, el calor específico y la conductividad térmica del gas.

La capacidad de las partículas para conducir hacia su interior el calor que han recibido en su superficie mediante convección a partir de la llama o del jet de plasma, se puede describir a partir del número de Biot presentado en la Ecuación (3-11).

$$Bi = \frac{hd_p}{2\lambda_p} \quad (3-11)$$

Donde h es el coeficiente de transferencia de calor por convección, mientras que d_p y λ_p definen el diámetro y la conductividad térmica de la partícula respectivamente.

Si $Bi < 0,01$, la partícula conducirá de una manera uniforme el calor hacia su interior, de tal forma que, si la energía suministrada por la llama o el jet de plasma es mayor o igual al calor latente de fusión del material, la partícula tendrá alta probabilidad de lograr su fusión durante el tiempo de vuelo en la fuente de suministro de calor, tal y como se describe a través de las etapas 1-2 de la Figura 3-16. La fusión total es más probable en partículas de menor tamaño. Generalmente, entre mayor es el calor latente de fusión del material de la partícula, menor es el tamaño máximo de aquellas que logran su fusión total en la llama o el jet de plasma. Por su parte, si $Bi \geq 0,01$ la partícula tendrá una baja conducción del calor hacia su interior, por lo que la energía suministrada por la llama o el jet de plasma se acumulará en su superficie y puede llegar a ser suficiente para lograr la evaporación parcial de la partícula, como sucede en la etapa 5 y 8 de la Figura 3-16. Dado que la transferencia de calor se lleva a cabo desde la especie de mayor a la de menor temperatura y que la temperatura tanto de la llama como del jet de plasma

disminuye a medida que se aleja de la boquilla de la antorcha, ver Figura 3-7 a y Figura 3-12, una vez la partícula equipara la temperatura de la fuente de generación de calor, la dirección de transferencia de calor se invierte y la partícula empieza a suministrar calor al medio circundante, lo que produce su enfriamiento y su solidificación, como ocurre en las etapas 3-4, 6-7 y 9-10 de la Figura 3-16.

Otro factor para tener en cuenta durante la exposición de la partícula a la fuente térmica es que el aumento de su temperatura no es lineal, se ha demostrado que después de alcanzar el 70% de la temperatura del ambiente circundante, su velocidad de calentamiento disminuye. De acuerdo con lo anterior, en una llama oxiacetilénica, que alcanza una temperatura máxima cercana a los 3000 K, la máxima temperatura que puede esperarse logre una partícula dentro de esta sería de 2100 K [3], [4].

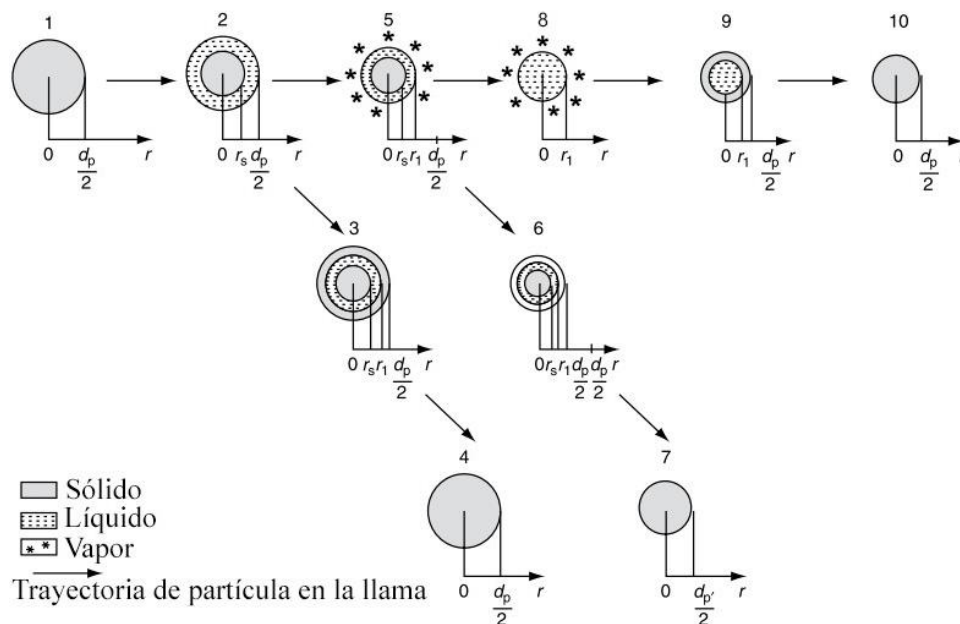


Figura 3-16. Posibles estados de fase de una partícula en vuelo dentro de la fuente térmica. Traducido de [4].

3.2.2 FORMACIÓN DE LA ESTRUCTURA DEL RECUBRIMIENTO

Los recubrimientos aplicados por proyección térmica, independiente de la técnica utilizada, se conforman a partir del apilamiento de partículas individuales que impactan sobre el sustrato. Los parámetros críticos que permiten la correcta formación del recubrimiento son: *i)* el grado de fusión de la partícula (frecuentemente relacionado con la temperatura que alcanza dentro de la llama o el jet de plasma), *ii)* la velocidad y *iii)* el ángulo de impacto de la partícula con la superficie sobre la que es depositada, *iv)* su capacidad para mojar, en estado fundido, al sustrato, *v)* su estado de oxidación y *vi)* su gradiente de temperatura interna, además de *vii)* la rugosidad y *viii)* la temperatura del sustrato.

Las partículas poseen generalmente geometría esférica o adquieren esta forma debido a su fusión y a las fuerzas de cizalla que se producen en su superficie durante el trayecto en la llama o el jet de plasma; estas, al impactar con la superficie donde son depositadas, se deforman adquiriendo

una morfología de discos (en inglés: *splats*), que se van apilando para dar forma a la estructura del recubrimiento. La vista transversal de los discos apilados revela que la estructura del recubrimiento se forma a partir de un empaquetamiento laminar (en inglés: *lamellar*).

Dependiendo del grado de fusión que tengan las partículas al momento de impactar la superficie donde se depositan, pueden alcanzar una mayor o menor área de contacto real. En el caso de las partículas cerámicas proyectadas térmicamente a lo largo de una llama, su grado de fusión puede llegar a ser limitado y, por lo tanto, su área real de contacto con el sustrato puede ser de tan solo el 60% de su área total, lo que reduce la adhesión del recubrimiento depositado. Por su parte, el área real de contacto entre laminillas (*lamelles*) puede ser tan baja como el 30% de su área total, lo cual produce una cantidad importante de espacios vacíos o poros en este tipo de recubrimientos, además de una baja cohesión interlaminar [4]. Además, las partículas que no alcanzan un tratamiento termo-cinético, en la llama o en el jet de plasma, suficiente para lograr su aplanamiento al impactar con la superficie, quedan incrustadas en la estructura del recubrimiento manteniendo su forma esférica, la cual interrumpe el apilamiento de los discos y, por lo tanto, promueven aún más la generación de espacios vacíos o poros a su alrededor. La mayor energía térmica y cinética suministrada por el jet de plasma a las partículas cerámicas les confiere un mayor grado de fusión que el que se logra en una llama y por lo tanto, la porosidad característica de los recubrimientos depositados mediante proyección térmica por plasma suele ser menor (1-5 % en volumen), que la de los elaborados mediante combustión o llama (10-15% en volumen) y su adherencia y cohesión suele ser mayor, entre 10 y 70 MPa para los depositados por APS y ≈ 8 MPa para los depositados por llama [3], [4], [28].

La rápida solidificación de las partículas depositadas, debido a las altas tasas de enfriamiento (mayor a 10^6 K/s [30]), y la diferencia en la contracción experimentada por el recubrimiento cerámico y por el sustrato durante el enfriamiento, conllevan a la generación de grietas verticales que se propagan en el interior de las laminillas que conforman la estructura del recubrimiento [3], [4], [31].

Las diferentes características estructurales de los recubrimientos cerámicos depositados mediante proyección térmica son mostradas en la Figura 3-17.

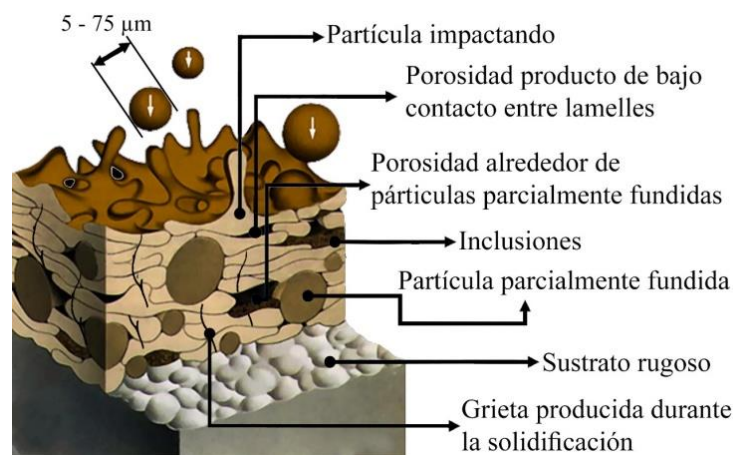


Figura 3-17. Esquema de la estructura de un recubrimiento elaborado mediante proyección térmica de micropartículas. Modificado y traducido de [32].

La búsqueda de recubrimientos con propiedades mejoradas ha llevado a la incorporación de características de orden nanométrico o submicrométrico en su estructura, la cual se construye convencionalmente a partir de polvos con tamaños entre 5 y 75 μm . La combinación de características estructurales de dos o más órdenes de magnitud es posible gracias al uso de polvos aglomerados de tamaño micrométrico que están constituidos por partículas nanométricas o submicrométricas que durante el proceso de proyección térmica no se funden completamente, manteniendo intactas las partículas que constituyen el material de partida. La estructura de este tipo de recubrimientos es denominada bimodal y se obtiene casi que exclusivamente a partir de polvos cerámicos, ver Figura 3-18 [12], [33]–[39].

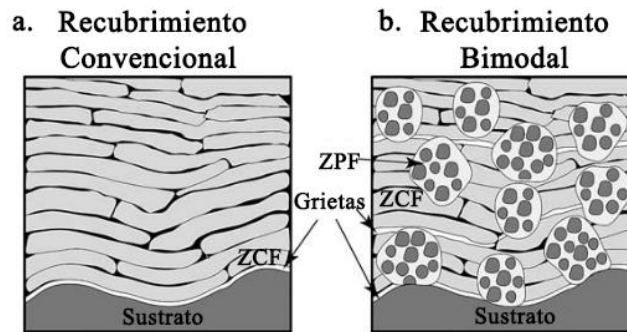


Figura 3-18. Esquema de la estructura laminar de recubrimientos elaborados mediante proyección térmica: a. Convencional, b. Bimodal. (ZCF corresponde a Zonas Completamente Fundidas y ZPF a Zonas Parcialmente Fundidas). Modificado y traducido de [36].

En el caso particular de los recubrimientos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ con estructura bimodal, que son el objeto de estudio de esta tesis, se ha encontrado que las zonas parcialmente fundidas, mejoran su desempeño mecánico respecto a los recubrimientos de la misma composición química, pero de estructura convencional [12], [40]–[46].

La elaboración de recubrimientos a partir de materia prima de tamaño de orden nanométrico presenta diversas dificultades, entre ellas la inyección de la materia prima a la fuente térmica. Debido a su baja masa, las partículas de esta escala generalmente no tienen el momento suficiente para ingresar o para trasladarse dentro de la llama o el jet de plasma; esto podría contrarrestarse aumentando el flujo de gases de arrastre, sin embargo, esta acción afectará la temperatura global de la fuente térmica, ya que los gases de arrastre no participan en la reacción de combustión o en la generación del jet de plasma. Una de las formas propuestas para superar este obstáculo es la aglomeración de partículas nanométricas hasta una escala micrométrica e inyectarlas de manera convencional con el gas de arrastre [15], [33]; sin embargo, debe tenerse en cuenta que la densidad de una partícula aglomerada será menor a la de una convencional del mismo diámetro, además, su fusión será más lenta debido a la porosidad interna del aglomerado [37].

Generalmente, en la elaboración de recubrimientos de estructura convencional se procura el mayor grado de fusión de las partículas proyectadas con el fin de lograr un buen nivel de adhesión y cohesión de ellas con el sustrato y entre las mismas. Sin embargo, para la obtención de recubrimientos de estructura bimodal a partir de nanopartículas o de partículas

submicrométricas aglomeradas se debe evitar la fusión total de las partículas proyectadas, con el fin de retener las características físicas de los materiales utilizados en la aglomeración de las partículas [37]–[39].

Los aglomerados de polvos nanométricos son altamente sensibles al tratamiento termo-cinético que reciben en la llama o en el jet de plasma, por lo que se requiere un estricto control de la alimentación de las partículas, así como de la fuente que se encarga de suministrarles la energía durante el proceso de proyección térmica y de las demás variables de este proceso, con el fin de obtener la cantidad, forma y distribución de las partículas o regiones parcialmente fundidas que se requieren en el recubrimiento de estructura bimodal [33].

Al igual que en la estructura de los recubrimientos obtenidos a partir de polvos micrométricos convencionales, las partículas parcialmente fundidas de polvos nanométricos aglomerados interrumpen la continuidad en el apilamiento de laminillas, creando poros o vacíos a su alrededor. No obstante, parte de las partículas nanométricas o sub-micrométricas que hacían parte de la superficie de los aglomerados puede fundirse e infiltrar a las partículas parcialmente fundidas a través de fenómenos de capilaridad, densificando el interior de estas partículas parcialmente fundidas [11].

En el caso de polvos de alúmina con aproximadamente 13% en peso de óxido de titanio (AT13) aglomerados, como los utilizados para la elaboración de los recubrimientos estudiados en esta tesis, pueden presentarse tres situaciones con la partícula en vuelo: *i*) Que estas alcancen la temperatura de fusión de la alúmina, alrededor de los 2050 °C, en este caso la partícula estará completamente fundida al impactar el sustrato y tendrá un comportamiento igual al de una partícula micrométrica convencional (no aglomerada), *ii*) Que el gradiente de temperatura en la partícula esté entre el punto de fusión del AT13 y el de la alúmina (entre 1800 y 2050 °C), reduciendo el valor de la temperatura desde la capa externa hacia el centro de la misma, debido a la porosidad interna del aglomerado que interfiere con la conducción de calor, en este caso, durante un instante determinado del proceso de proyección térmica, la partícula estará conformada por una fase líquida, compuesta por la mezcla de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, y granos de escala nano o submicrométrica sólidos de Al_2O_3 , ver Figura 3-19; finalmente, *iii*) Si la temperatura es inferior a los 1800 °C, la partícula no se fundirá y por ende, existe mayor probabilidad de que rebote al impactar con el sustrato [46]. La combinación de estas tres situaciones producirá un recubrimiento que, a diferencia de uno convencional, posee dentro de su estructura Zonas Parcialmente Fundidas (ZPF), las cuales, dependiendo de su interacción con las Zonas Completamente Fundidas (ZCF), podrán jugar un papel de refuerzo o, por el contrario, tener efectos negativos para su desempeño.

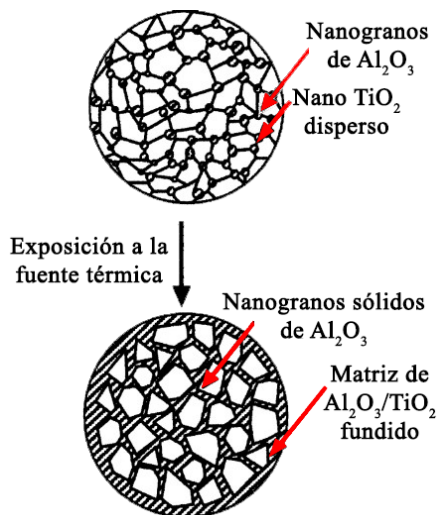


Figura 3-19. Esquema de posibles transformaciones en una partícula aglomerada de AT-13 durante su calentamiento en el proceso de proyección térmica. Modificado y traducido de [45].

Como se ha mencionado anteriormente, las partículas con tamaño de orden nanométrico o submicrométrico deben ser aglomeradas para que puedan ser inyectadas a la fuente térmica de manera convencional. En la aglomeración las partículas finas se unen para formar gránulos de mayor tamaño en los cuales aún es posible identificar sus componentes originales. A través de los años se han venido identificando una cantidad de ventajas por el uso de materias primas con un tamaño cada vez más fino, lo que ha motivado la utilización de partículas de orden nanométrico y submicrométrico en industrias como la farmacéutica, la agrícola y de alimentos, así como, en la de los materiales donde se incluye la minería, la metalurgia y los cerámicos avanzados [47]. Sin embargo, existen diversas razones para querer incrementar el tamaño de las partículas nanométricas o submicrométricas, entre ellas, la reducción de riesgos a la salud por la exposición a polvos finos, reducir la formación de grumos, mejorar la fluidez de un polvo, aumentar la densidad del material para su almacenamiento, la creación de mezclas que no se segreguen con facilidad a partir de polvos con diferentes distribución de tamaño de partícula, proporcionar una cantidad medida de un ingrediente activo a una materia prima, controlar la relación entre volumen y área superficial, entre otros. Las técnicas que se utilizan para este tipo de procesos incluyen la granulación/aglomeración, compactación, extrusión, sinterización, secado por atomización y peletización.

El uso de polvos cerámicos aglomerados como materia prima para la elaboración de recubrimientos mediante proyección térmica se remonta a finales de la década de 1990. Los resultados de los primeros estudios acerca de las características estructurales y de las propiedades mecánicas de recubrimientos elaborados a partir de estos materiales, empezaron a ser publicados entre el año 2000 y el 2005 [45], [48]–[59]. La aglomeración de partículas finas para su uso en la fabricación de recubrimientos por proyección térmica usualmente es realizada mediante secado por atomización (en inglés *spray drying*), método desarrollado hace más de 100 años para otros propósitos y que en la actualidad se emplea para la granulación de partículas para su uso en diversos campos industriales [60]–[62]. No obstante, en los últimos años se ha venido proponiendo la adaptación de otras técnicas como la peletización, para poder aglomerar

partículas de este mismo orden de tamaño con menos consumo de agua y de energía que en el secado por atomización [63]. A continuación, se describen las técnicas de aglomeración mediante secado por atomización y peletización.

3.2.2.1 Secado por atomización

Para el secado por atomización, las partículas finas, preferiblemente de tamaño inferior a 100 nanómetros, son dispuestas en forma de suspensión coloidal acuosa, en la que además del agua y de las partículas se pueden incorporar pequeñas cantidades de sustancias estabilizadoras y ligantes, generalmente de naturaleza polimérica, que contribuyen con la dispersión estable de las partículas y con la conformación del aglomerado [62]. Dado que, en el secado por atomización la cantidad de aglomerante utilizado para mantener unidas las partículas es muy baja, e incluso en algunos casos no se emplea este tipo de ligante, los gránulos obtenidos deben ser posteriormente sinterizados para mantener su integridad [14], [64]–[67]. El secado por atomización permite la aglomeración de partículas tanto de uno, como de varios óxidos o compuestos al mismo tiempo, entre ellos Al_2O_3 , TiO_2 y mezclas de estos óxidos. Para la aglomeración de mezclas de compuestos cerámicos, las partículas deben ser mezcladas y homogenizadas antes de su atomización.

Una vez se tiene la dispersión estable de partículas, la suspensión coloidal acuosa es alimentada a un secador por atomización (en inglés *Spray dryer*), ver Figura 3-20, donde se llevan a cabo 3 etapas: *i*) atomización, *ii*) conversión de gota a aglomerado de partículas finas y *iii*) recolección del gránulo obtenido.

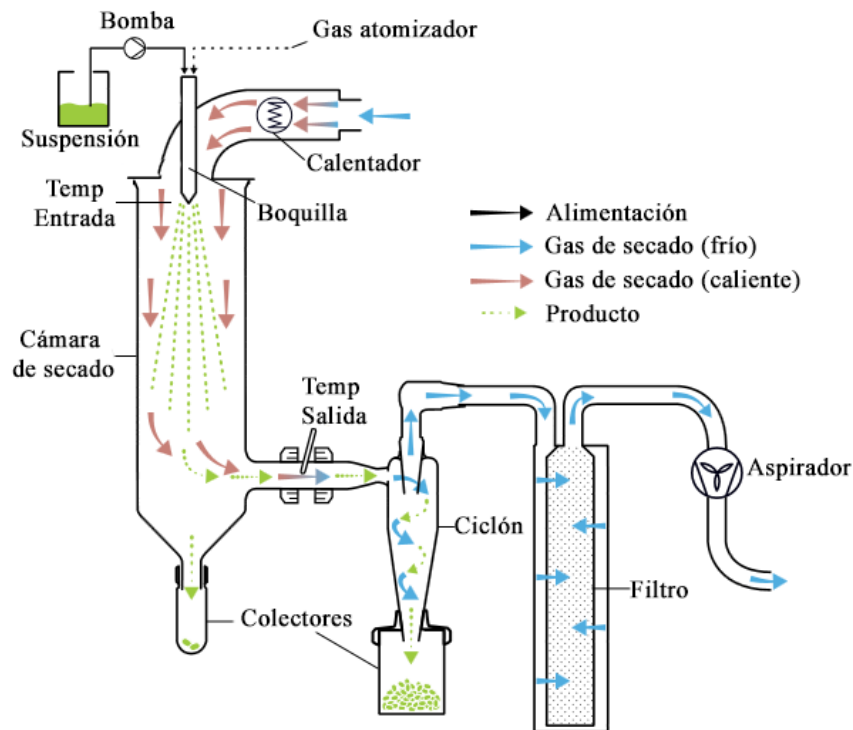


Figura 3-20. Esquema de un secador por atomización. Modificado y traducido de [68].

La *atomización* es el paso clave para definir el tamaño final de los aglomerados obtenidos. En esta etapa la suspensión coloidal es alimentada, a una tasa determinada y controlada, a un dispositivo de atomización (atomizador) que se encargará de convertirla en múltiples gotas, cada una de ellas constituida por las partículas inmersas en una solución de agua y aditivos estabilizadores y ligantes (en caso de que sean necesarios dichos aditivos). Existen diferentes técnicas o fuerzas que pueden aplicarse para promover la atomización, entre ellas, por gradientes de presión, fuerza centrífuga, efecto electrostático, energía ultrasónica entre otras; su selección dependerá del tamaño de partícula deseado. Además, el tamaño y control de las gotas formadas dependen de algunas propiedades fisicoquímicas de la suspensión coloidal, como su tensión superficial, su viscosidad y su densidad, entre otras.

Una vez las gotas ingresan a la cámara de secado en la etapa posterior a la atomización, se produce la evaporación del agua que constituye a cada una de ellas, debido al contacto con aire u otro gas caliente, mientras se mantienen sus demás componentes, produciéndose así la conversión de cada gota a aglomerados de partículas finas. La temperatura mínima T_G del proceso de evaporación del agua y de secado de los aglomerados de partículas finas puede ser calculada a partir de la Ecuación (3-12).

$$T_{wb} = K_1 \left(\frac{T_b}{K_2} \right)^m \text{Log}(T_G) + K_3 \quad (3-12)$$

Donde T_{wb} y T_b son la temperatura de bulbo húmedo y la de ebullición respectivamente. Los términos K_1 , K_2 , K_3 y m son las constantes de Antoine.

Además, para que se logre el completo secado de los aglomerados obtenidos se requiere de un tiempo de residencia t , de los gránulos en la corriente de aire caliente, el cual puede ser calculado mediante la Ecuación (3-13).

$$C_m = C_0 \left(1 - \frac{t}{\tau_D} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (3-13)$$

Donde C_m , C_0 y τ_D son la concentración deseada de partículas finas en los gránulos secos, la concentración inicial de las partículas en la suspensión coloidal y el tiempo máximo de secado de la gota, respectivamente. El tiempo máximo de secado de las gotas puede ser calculado a partir del diámetro inicial de gota D_d y la tasa de evaporación k , utilizando la Ecuación (3-14).

$$\tau_D = \frac{D_d^2}{k} \quad (3-14)$$

Debido a que la energía superficial de la interfaz sólido-vapor es mayor que la de la interfaz líquido-vapor, las partículas dentro de la gota se desplazan al interior de la misma con el fin de minimizar su energía [69], [70]. Si la velocidad de migración de las partículas es más lenta que la de secado, en la superficie no se conservará una saturación de humedad y se formará una costra o concha del material sólido. La medida cuantitativa que representa la capacidad de secado está dada por el número de Peclet Pe , el cual relaciona el tiempo necesario para que las

partículas se reordenen con respecto al tiempo de secado y puede ser calculado a partir de la Ecuación (3-15).

$$Pe = \frac{r_g^2}{t_f \cdot D_s} \quad (3-15)$$

Donde r_g es el radio de gota, t_f el tiempo de secado de la gota y D_s la difusividad del sólido en el interior de la gota, la cual se puede calcular con base en la ecuación de Stokes-Einstein dada por:

$$D_s = \frac{k_B T_g}{6\pi\eta r_p} \quad (3-16)$$

Donde k_B es la constante del Boltzmann, T_g la temperatura de la gota, η la viscosidad de la suspensión y r_p es el radio de las partículas.

Como se muestra en la Figura 3-21, si el número de Peclet es superior a 1, $Pe \gg 1$, el secado es mucho más rápido que la velocidad de difusión de las partículas hacia el centro de la gota, dando paso a la formación de partículas huecas, porosas o con morfología de dona, ver Figura 3-22, por otro lado, si $Pe \ll 1$ se considera un proceso de secado lento, en tal caso las partículas, como se mencionó anteriormente, tendrán el tiempo suficiente para migrar hacia el interior de la gota, produciendo aglomerados principalmente densos, ver Figura 3-22..

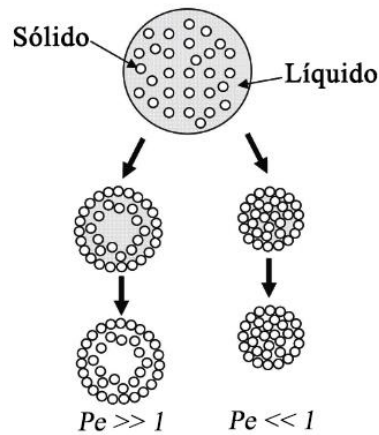


Figura 3-21. Distribución interna de partículas dentro de gota según valor de número de Peclet. Modificado y traducido de [61].

Finalmente, para la *Recolección de partículas*, se utilizan diferentes componentes entre ellos el ciclón clasificador, la bolsa de filtro y el precipitador electrostático. La selección de cada uno de ellos dependerá de las características del material, como su densidad, su masa y sus propiedades físico-químicas, entre otras [71].

El método de secado por atomización tiene un gran potencial para la obtención de partículas con morfologías y composiciones características, como las mostradas en la Figura 3-22.

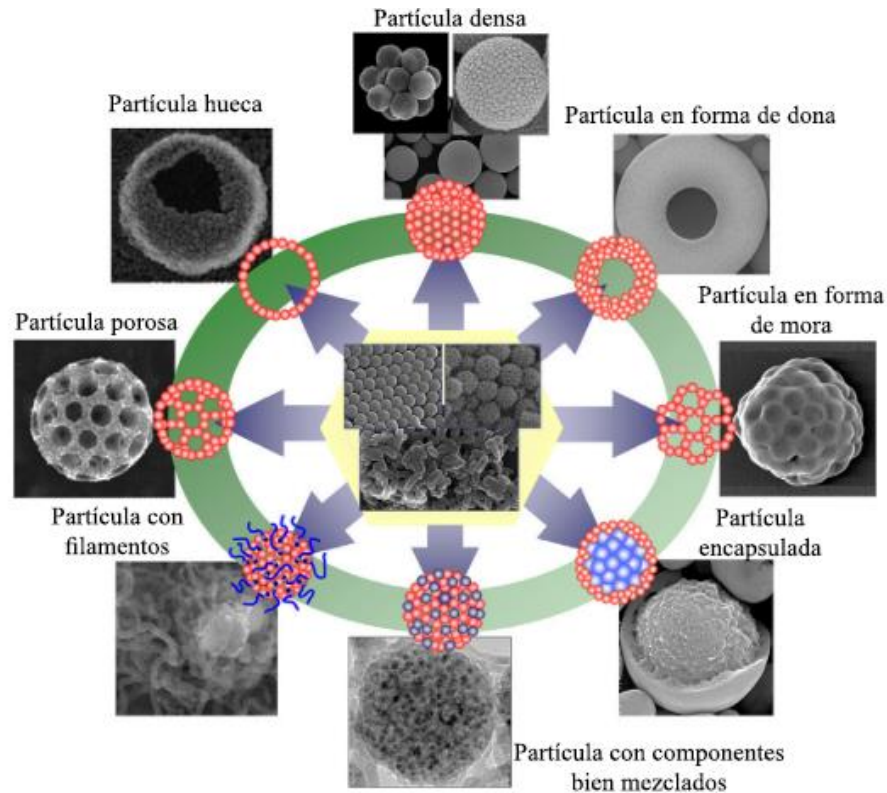


Figura 3-22. Diferentes morfologías obtenidas mediante secado por atomización. Modificado y traducido de [71].

Cambios en la hidrodinámica, en la estabilidad estructural, y en el comportamiento de la gota pueden propiciar la formación de gránulos esféricos, tipo hongo, tipo dona, partículas con forma de filamentos, partículas compuestas y micro-encapsuladas. La forma que adquieran los gránulos dependerá de la viscosidad de la suspensión coloidal, de la temperatura de secado, del flujo de gas caliente o la adición de surfactantes, además del tipo de atomizador y de la interacción entre la gota y el aire caliente, sea co-corriente, contra-corriente o mixto. También influirán, desde la perspectiva de la materia prima, su distribución de tamaño, el tipo de material y sus propiedades fisicoquímicas [71].

3.2.2.2 Peletización

La *peletización* es un proceso que se lleva a cabo por el movimiento repetitivo en forma de cascada (en inglés: *tumbling*), de las partículas en el interior de un tambor o disco como el que se muestra en la Figura 3-23. En el que las partículas se aglomeran a partir de las siguientes etapas: *i*) la humectación de la superficie de las partículas con una fina capa de aglomerante y la nucleación de gránulos debido a la interacción entre partículas humectadas, *ii*) el crecimiento y la consolidación de los gránulos, que se produce cuando dos o más núcleos se unen, terminando con *iii*) la fractura de los gránulos cuando alcanzan un tamaño mayor al crítico, aquí se da la competencia de mecanismos de unión con los de rotura, ver Figura 3-24.

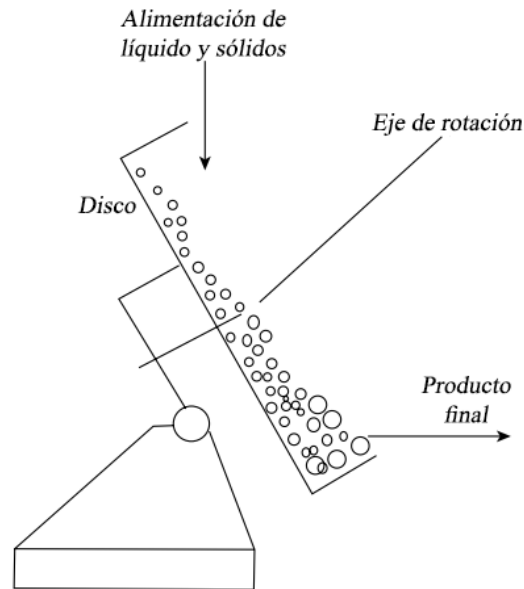


Figura 3-23. Esquema de un granulador por tumbling. Modificado y traducido de [47].

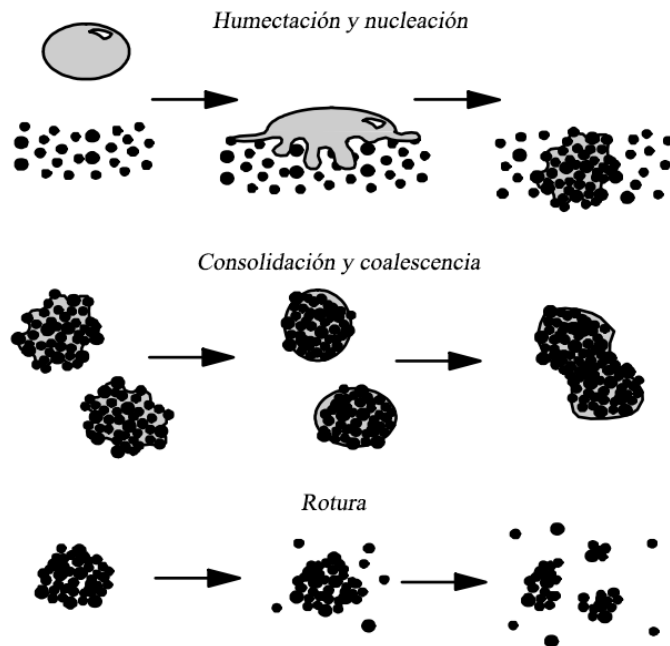


Figura 3-24. Fases de la formación de gránulos. Modificado y traducido de [47].

La *humectación* de las partículas estará determinada por la tensión superficial del líquido utilizado como ligante y la mojabilidad del material aglomerar. La tasa a la cual ocurre la humectación es fundamental, ya que, si se controla este factor, se puede mantener una distribución de tamaño deseada y buena resistencia de los gránulos obtenidos. En la práctica, la tasa de humectación tendrá influencia directa en la cantidad de masa que podrá ser mojada y estará en competencia directa con la velocidad de evaporación del ligante.

La tasa de humectación incrementará a medida que se reduzca la viscosidad del ligante, aumentando la tensión superficial y minimizando el ángulo de contacto con las partículas. La viscosidad a su vez depende de la concentración del ligante y de la temperatura de trabajo. Por otro lado, el tamaño de gota y la distribución del líquido sobre la masa de partículas juegan un papel crucial en el proceso de peletización. Si solo se adiciona una gota a la masa de polvo, se formará solo un núcleo de granulo, y el tamaño de este será proporcional al de la gota.

Por su parte, la *consolidación* se refiere al aumento en la densidad de los gránulos a causa del empaquetamiento que experimentan las partículas primarias cuando el líquido en su interior se desplaza hacia su superficie, debido a las colisiones que se dan entre las partículas al rodar sobre una superficie, por lo tanto, la consolidación será posible mientras el ligante se encuentre en estado líquido. Durante esta etapa se define la porosidad y la densidad de los gránulos finales, lo cual depende de la distribución de tamaño de las partículas y de la viscosidad del ligante. Para que se dé la coalescencia de dos gránulos primarios que colisionan entre sí o el *crecimiento del gránulo*, la energía cinética de la colisión debe ser disipada y además la fuerza de enlace debe ser capaz de resistir los esfuerzos externos que se generen sobre ellos durante la aglomeración en el peletizador. Aquellos gránulos que se deformen fácilmente absorberán la energía de la colisión y generarán mayor área de contacto para favorecer la unión; a medida que los gránulos crecen, los esfuerzos internos que tratan de disgregar a las partículas aglomeradas también crecerán, ver Figura 3-25 [47].

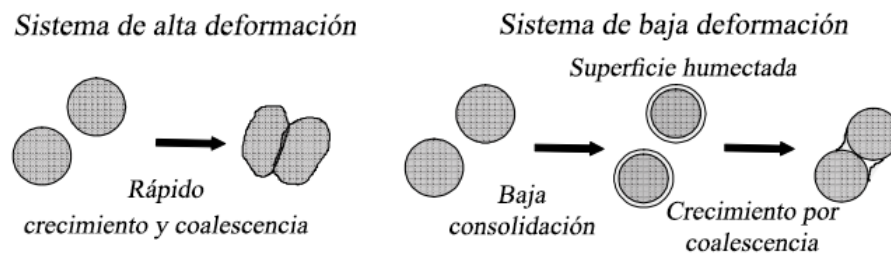


Figura 3-25. Esquemas de alta y baja deformación de gránulos durante su crecimiento. Modificado y traducido de [47].

Una vez la interacción de múltiples partículas llevan al crecimiento de los gránulos por encima de su tamaño crítico, estos pueden fragmentarse por dos razones: *i)* Por el impacto que experimentan durante su movimiento en forma de cascada y *ii)* Por la fricción que se genera ya sea entre gránulos o con la superficie sobre la cual ruedan durante el proceso, dando origen a múltiples gránulos de tamaño inferior al crítico [47].

3.2.3 NUCLEACIÓN Y CRISTALIZACIÓN DE LAS FASES QUE CONFORMAN LOS RECUBRIMIENTOS

Durante la proyección térmica, las partículas pueden iniciar su solidificación bien sea cuando se encuentran finalizando su trayecto en la fuente de energía, como fue indicado en el apartado 3.2.1.2, Figura 3-16, o cuando impactan con la superficie del sustrato. Durante la solidificación pueden darse dos mecanismos diferentes: *i)* sub-enfriamiento, en el cual la temperatura de

nucleación es más baja que la de fusión y se favorece la nucleación homogénea y *ii*) resistencia térmica en el punto de contacto, lo que obstaculiza el flujo de calor hacia la superficie sobre la que es depositada la partícula, ralentizando la solidificación de la laminilla [4].

Durante la solidificación, la mayoría de los materiales suelen alcanzar las condiciones termodinámicas propicias para la formación de fases cristalinas (excepto en aquellos que contienen elementos o sustancias químicas que impiden la formación de redes cristalinas de largo alcance o que son formadores de red vítrea), sin embargo, en los procesos de proyección térmica, las altas tasas de enfriamiento de las laminillas, generalmente del orden de 10^6 - 10^8 K/s [30], promueven no solo la formación de fases cristalinas, sino también la de fases amorfas, además de un crecimiento columnar de ambas [4], [30]. Por otro lado, cuando las partículas son depositadas sobre superficies que se encuentran a temperaturas suficientemente altas para reducir los gradientes de temperatura al interior de las laminillas, el crecimiento de las fases cristalinas y amorfas suele ser en forma de pequeños granos equiaxiales.

Las fases cristalinas presentes en los recubrimientos de AT13 elaborados por proyección térmica, tanto por llama como por plasma, suelen estar asociadas a la alúmina, al dióxido de titanio y/o a soluciones entre ambas. En lo que respecta a la alúmina, su carácter polimorfo le permite estar presente en forma de las fases cristalinas Al_2O_3 alfa (α) y gamma (γ), así como en fase amorfa [30], [72], [73]. Dado que las propiedades mecánicas (principalmente la dureza y el módulo de elasticidad) de la Al_2O_3 - α son superiores a las de las demás fases de la alúmina, tanto cristalinas como amorfa, con frecuencia existe un interés por aumentar la presencia de esta fase en los recubrimientos. Sin embargo, la menor energía requerida para la nucleación de la Al_2O_3 - γ a partir de la alúmina fundida, sumado a las altas tasas de enfriamiento del proceso, conllevan a que las fases que mayoritariamente constituyen este tipo de recubrimientos sean la fase metaestable Al_2O_3 - γ y la fase amorfa, respectivamente [30], [72], [74]–[76]. Además, la Al_2O_3 - γ tiende a estabilizarse más fácilmente cuando su área superficial es relativamente alta respecto a su volumen, por lo que sus cristales tienden a crecer hasta tamaños de orden nanométrico.

La Al_2O_3 - α que permanece en el recubrimiento proviene de dos fuentes: *i*) Partículas que no se funden en su totalidad y, por lo tanto, no sufren transformaciones cristalinas y *ii*) producto de la transformación de la Al_2O_3 - γ , que se lleva a cabo cuando el recubrimiento es depositado sobre superficies calentadas a temperaturas por encima de 1100 °C [30]. En el primer caso la Al_2O_3 - α se denomina alúmina alfa residual.

Por su parte, la adición de dióxido de titanio (TiO_2) a la alúmina promueve la formación de titanatos de aluminio, como se ilustra en el diagrama de fases del sistema Al_2O_3 - TiO_2 en la Figura 3-26, bien sea en los polvos de partida o en los recubrimientos depositados mediante proyección térmica [77]. Dado que la formación de los titanatos de aluminio, Al_2TiO_5 y $\text{Al}_6\text{TiO}_{13}$, requiere de un contenido másico cercano al 43% de TiO_2 y una temperatura entre 1800 y 1860 °C [73], [78], [79], en algunos casos todo el dióxido de titanio presente en las partículas depositadas no alcanza a reaccionar con la alúmina para formar los titanatos de aluminio, por lo que TiO_2 residual también puede estar presente en las fases cristalinas de este tipo de recubrimientos, bien sea en forma de la fase rutilo, o disuelto en la fase Al_2O_3 - γ [35], [42], [80].

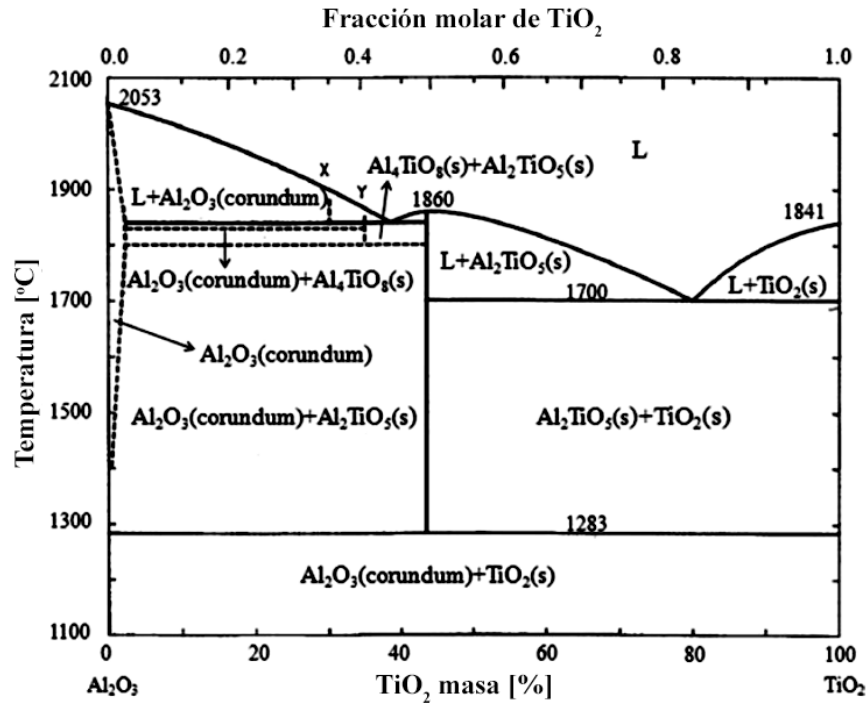


Figura 3-26. Diagrama de fases del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.

3.3 PROPIEDADES MECÁNICAS DE RECUBRIMIENTOS CERÁMICOS APLICADOS POR PROYECCIÓN TÉRMICA

Las propiedades mecánicas de los materiales dependen de: *i*) su composición química, lo que engloba a los enlaces entre sus átomos, *ii*) sus fases cristalinas y *iii*) su procesamiento o conformación, lo cual está ligado a su estructura. En el caso particular de los recubrimientos depositados por proyección térmica, su estructura es el fruto del apilamiento de laminillas, que conllevan la presencia de porosidad entre ellas, grietas producto de rápidos enfriamientos y segregaciones u óxidos dependiendo del material aplicado. En consecuencia, la dureza, el módulo de elasticidad y la tenacidad a la fractura de los recubrimientos cerámicos elaborados mediante proyección térmica, son respuesta de las relaciones entre sus fases, cristalinas y amorfa, el apilamiento interlaminar y demás características que hacen parte de su estructura. Con el fin de entender el efecto que puede llegar a tener cada uno de los constituyentes estructurales y las fases cristalinas y amorfa presentes en estos recubrimientos, sobre su resistencia a la propagación de grietas, a continuación, se describen los aspectos de mayor relevancia en la determinación de las propiedades mecánicas relacionadas con la tenacidad a la fractura de este tipo de materiales.

3.3.1 DUREZA

En términos globales podría describirse la dureza como la capacidad que posee un material de resistirse a la deformación permanente que le puede causar un indentador. Sin embargo, esta es una propiedad mecánica que representa una respuesta más compleja que únicamente la deformación plástica, por lo que algunos métodos de medida también tienen en cuenta la deformación elástica, la energía superficial de contacto y la fuerza de enlace entre los átomos que constituyen al material. Por lo anterior, los valores de dureza medidos a partir de diferentes métodos no son directamente comparables entre sí [81]. Existen dos grupos de ensayos utilizados para medir la dureza de los materiales: *i)* Los estáticos, basados principalmente en la medición de la deformación plástica o elasto-plástica del material producida por la aplicación de energía a través de un indentador y *ii)* los dinámicos, dentro de los que se pueden citar el de rayado, el de rebote, el de péndulo, el de amortiguación, entre otros [81]. Los ensayos de indentación estáticos son los más utilizados para la evaluación de la dureza de los materiales cerámicos, como los recubrimientos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, depositados mediante proyección térmica, que son objeto de este estudio.

Los ensayos de dureza estática consisten en forzar la penetración de un indentador, ya sea de forma esférica, cónica o piramidal, sobre el material a probar, produciéndole una huella debido a la deformación plástica o elasto-plástica generada en la zona de contacto; lo que permitirá obtener una relación entre la carga aplicada y la geometría de la huella, como una representación de la resistencia del material a ser indentado por un cuerpo extraño [82]. Dependiendo de la forma del indentador y de la unidad de área o volumen de la muestra que este logra afectar, se tienen diferentes modelos de evaluación. En el ensayo *Brinell* se hace uso de una pequeña esfera y se calcula la dureza con base en el área de contacto. Por su parte, el ensayo *Rockwell* se realiza a partir de un indentador esférico o esfero-cónico, y la dureza se calcula con base en la profundidad de penetración. Cuando se evalúa el material con un indentador piramidal, cuyas caras se encuentran a 136° , y se usa el área de contacto para los cálculos de dureza, hablamos del modelo *Vickers*. Por su parte, la dureza *Knoop* se mide con base en el área proyectada sobre la superficie evaluada a partir de la huella generada por un indentador piramidal cuyas caras poseen dos ángulos, de $172,5^\circ$ y 130° . Por último, el indentador *Berkovich*, es una pirámide triangular con un ángulo de 65° entre el eje vertical y cada una de las tres caras [82].

En los materiales cerámicos (tanto en volumen, como en forma de recubrimiento) la dureza se determina utilizando indentadores de punta aguda, como *Vickers*, *Knoop* y *Berkovich*, ver Figura 3-27, con el fin de producir un esfuerzo suficientemente alto, capaz de generarles una huella debido a su deformación plástica sin tener que afectar una gran área, en la que la probabilidad de múltiples fracturas podría ser alta debido a la fragilidad de estos materiales [83].

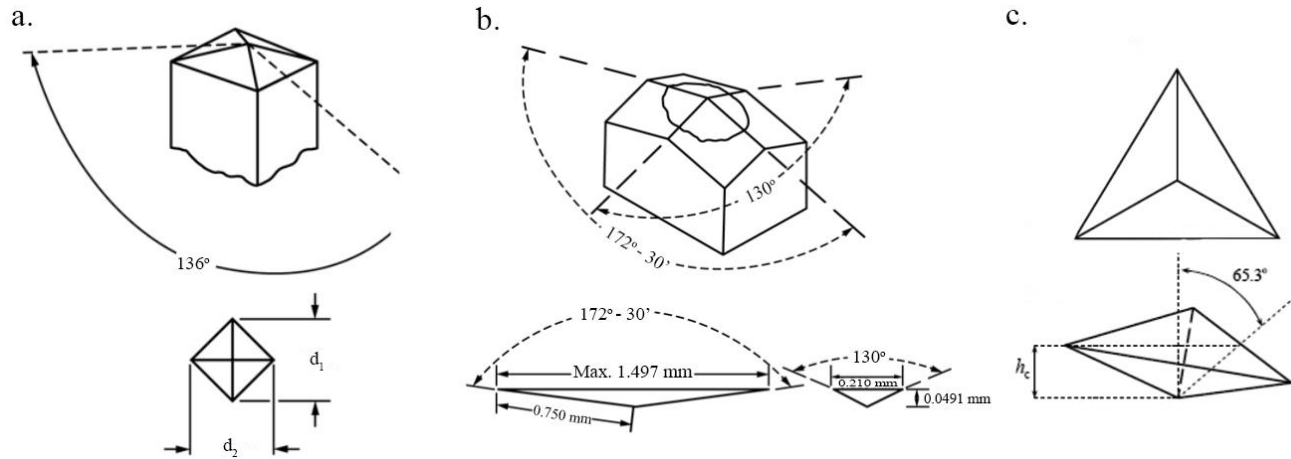


Figura 3-27. Geometría y huella producida por un indentador a. *Vickers*, b. *Knoop* y c. *Berkovich*. Modificado y traducido de [84]–[86].

Por su geometría, los indentadores *Vickers* y *Knoop* son utilizados principalmente para realizar ensayos en los que la dureza se calcula a partir de la huella residual generada en la muestra después de retirada la carga (que se ha aplicado a través del indentador) y que suele estar afectada por la recuperación elástica que puede experimentar el material. Las Ecuaciones (3-17) y (3-18) son utilizadas para el cálculo de la dureza *Vickers* y *Knoop* a partir de la huella residual producida por el respectivo indentador [84], [85].

$$HV = 0,0018544 \frac{P}{d^2} \quad (3-17)$$

Donde:

P = Carga aplicada [N]

d = Promedio de las diagonales de la huella [mm]

HV = Dureza *Vickers* [GPa]

$$HK = 0,014229 \frac{P}{d^2} \quad (3-18)$$

Donde:

P = Carga aplicada [N]

d = Diagonal mayor de la huella [mm]

HK = Dureza *Knoop* [GPa]

Dado el alto campo de recuperación elástica y la baja deformación plástica que experimentan los materiales cerámicos sin que se produzcan fracturas excesivas, la determinación de su dureza requiere la evaluación del material en un rango amplio de cargas. Lo anterior debido a que con la aplicación de cargas muy bajas (menor a un valor de carga crítica), el esfuerzo producido en la muestra puede corresponder al campo elástico del material y por lo tanto, al retirar el indentador, la huella producida puede sufrir una recuperación elástica excesiva que hace que su tamaño (las diagonales de la huella residual) sea mucho menor que el correspondiente a su resistencia a la indentación y en consecuencia, el valor calculado de la dureza corresponderá a

una sobreestimación de esta propiedad [82]. Por el contrario, la aplicación de una carga excesiva puede conllevar a una subestimación de la dureza del material debido a la generación de múltiples fracturas que dificultan la medida de su resistencia real a ser indentado. Por lo anterior, el valor de la dureza real del material es el calculado a partir de la indentación realizada a cargas a las cuales el valor de la dureza sea independiente de la carga aplicada, tal y como se ejemplifica en la Figura 3-28.

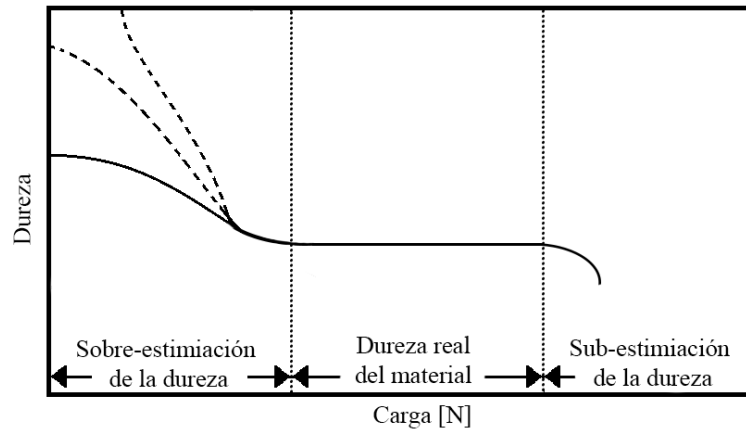


Figura 3-28. Efecto de la fuerza de indentación en la dureza de cerámicos. Modificado y traducido de [87].

Las huellas residuales generadas mediante indentación *Vickers* y *Knoop* deben cumplir ciertos requisitos para ser aceptadas como medidas válidas de dureza, ya que, los escasos mecanismos de relajación y deformación plástica producidos cuando se aplica una carga sobre los materiales cerámicos, que son de naturaleza frágil, favorecen el agrietamiento y la delaminación, fenómenos que alteran su resistencia a ser indentado. Existen lineamientos gráficos que permiten calificar de manera comparativa si una huella es válida, o no, para el cálculo de dureza, estos lineamientos están dados por las normas ASTM C1327 [84] y C1326 [85] para medidas a partir de indentadores *Vickers* y *Knoop* respectivamente. En la Figura 3-29 y en la Figura 3-30 pueden apreciarse los lineamientos para la aceptación y rechazo, respectivamente de huellas *Vickers* y en la Figura 3-31 y Figura 3-32 se muestran los lineamientos de aceptación y rechazo, respectivamente de huellas *Knoop*.

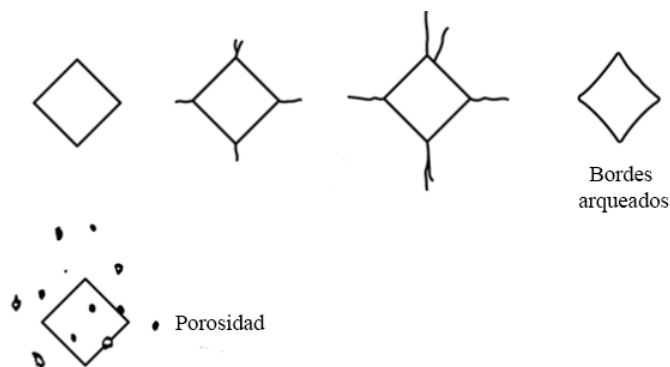


Figura 3-29. Huellas *Vickers* aceptadas para cálculo de dureza. Modificado y traducido de [84].

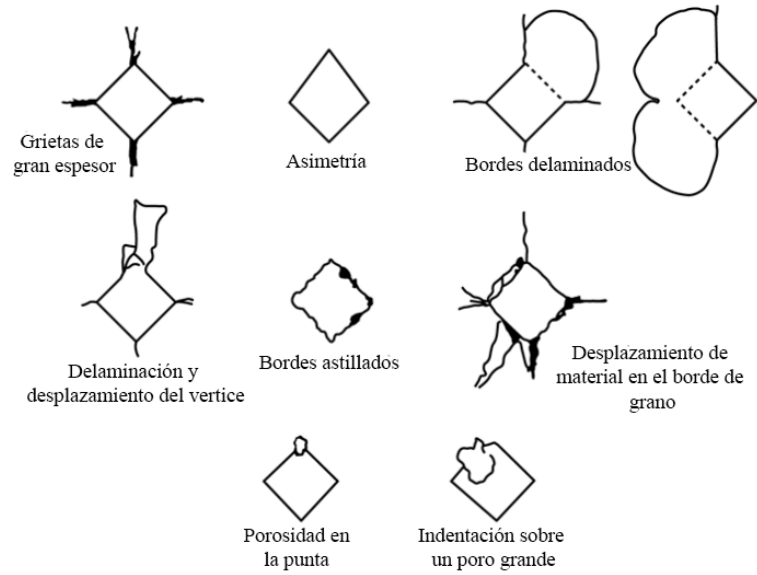


Figura 3-30. Huellas Vickers rechazadas para cálculo de dureza. Modificado y traducido de [84].

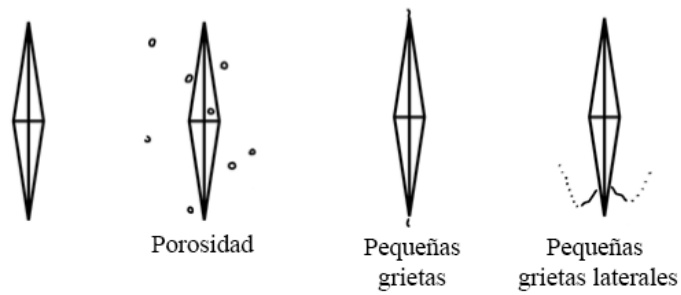


Figura 3-31. Huellas Knoop aceptadas para cálculo de dureza. Modificado y traducido de [85].

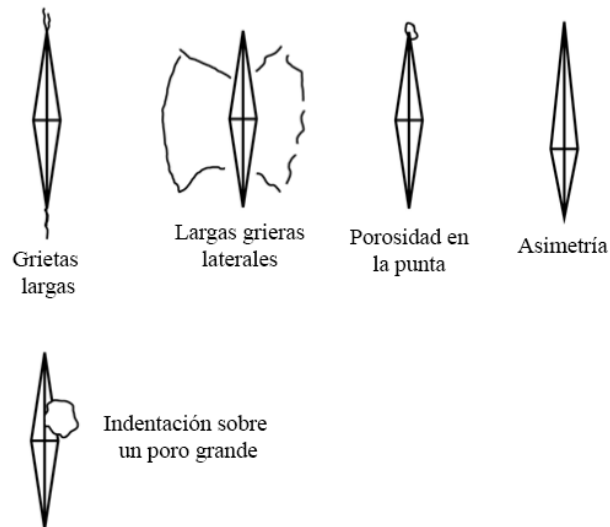


Figura 3-32. Huellas Knoop rechazadas para cálculo de dureza. Modificado y traducido de [85].

Por su parte, los indentadores Berkovich se utilizan para la determinación de la dureza mediante el método de indentación instrumentada, en el que el área proyectada de contacto se infiere a partir de la geometría del indentador y su desplazamiento o penetración en la muestra, lo que permite establecer la relación entre la carga aplicada y el desplazamiento ($P-h$), con base en la cual se calcula la dureza y el módulo de elasticidad efectivo (E_{eff}) del material [88]. En la Figura 3-33 se muestran las características geométricas de una indentación realizada sobre una muestra durante y después de la aplicación de una carga máxima que se determina a partir de su curva típica $P-h$, donde P_m es la carga máxima alcanzada durante el ensayo, h_m la máxima penetración del indentador, h_f la profundidad final de la huella residual, S es la tangente de la curva de descarga (también conocida como la rigidez), h_c la profundidad de contacto lograda durante la aplicación de la carga máxima y h_s corresponde a la altura de contacto con respecto a la superficie de la muestra [82], [89].

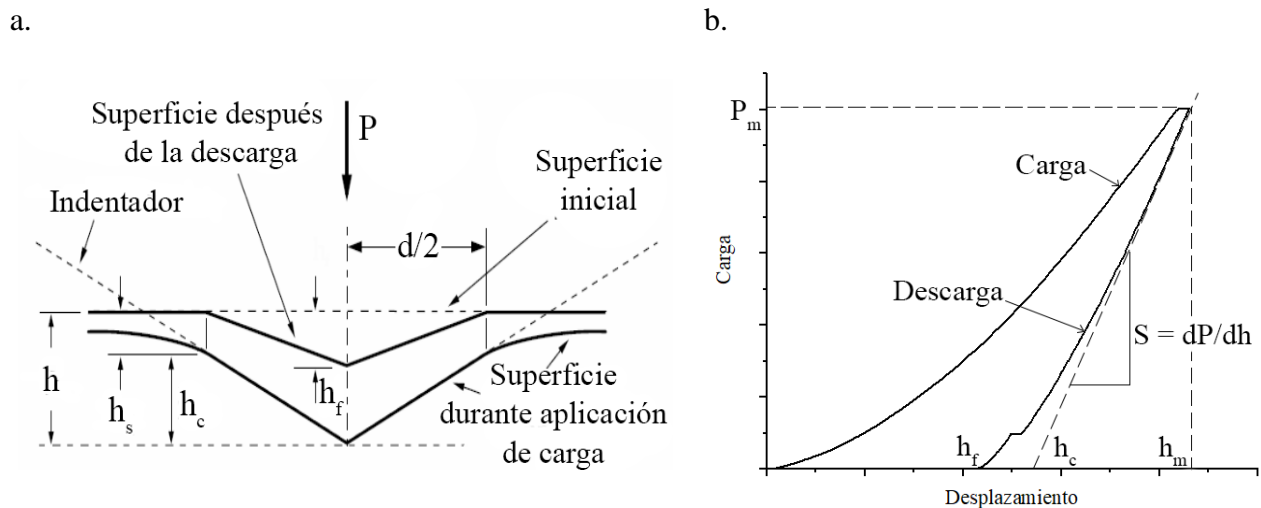


Figura 3-33. a. Perfil de huella producida por indentación instrumentada, b. Curva carga (P) - desplazamiento (h). Modificado y traducido de [82], [87], [89].

Oliver y Pharr (1992) [89] propusieron un modelo para el cálculo de la dureza y el módulo de elasticidad efectivo de materiales cerámicos a partir de la indentación instrumentada, el cual, actualmente, es la base para el tratamiento de datos obtenidos mediante nano-indentación. Se parte del inverso de la rigidez S , definido como complianza C (del inglés *compliance*, término no registrado en el diccionario de la RAE), el cual posee dos componentes, una relacionada al equipo y otra con el material, C_f y C_s respectivamente, las cuales, al ser desarrolladas como dos elementos elásticos en serie se definen como [82], [87]–[89] :

$$\frac{dh}{dP} = \frac{1}{S} = C = C_f + C_s \quad (3-19)$$

La altura de contacto h_c se representa matemáticamente como:

$$h_c = h_m - 0,75 \frac{P_m}{S} \quad (3-20)$$

Partiendo de la geometría del indentador, el área de contacto A_c , se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$A_c = F(h_c) \quad (3-21)$$

Conocida el área de contacto, también llamada la función de forma del indentador; la dureza H del material estará dada por:

$$H = \frac{P_m}{A_c} \quad (3-22)$$

3.3.2 MÓDULO DE ELASTICIDAD

Existen diversos métodos para medir el módulo elástico de los materiales, entre ellos los basados en ensayos de flexión, de tracción, de ultrasonido, de anillo, entre otros. Sin embargo, para recubrimientos, estos implicarían la fabricación de muestras separadas del sustrato y de geometrías difíciles de obtener mediante el proceso de proyección térmica, lo que no permite utilizar pruebas convencionales de esfuerzo-deformación.

Diferentes autores han propuesto el uso de la técnica de indentación para la medida del módulo elástico a partir de la huella residual tipo *Knoop* [54], [90]–[92] y de indentación instrumentada, principalmente utilizando un indentador tipo *Berkovich* [86], [89], [93].

La ventaja de esta técnica es que se pueden obtener valores de dureza (H) y de módulo de elasticidad efectivo (E_{eff}) en una misma muestra, sobre la cual además se pueden hacer varias medidas de estas propiedades. Adicionalmente, en los ensayos de indentación instrumentada la dureza y el módulo de elasticidad efectivo pueden ser medidos simultáneamente a partir de una misma indentación. Por lo anterior, tanto los ensayos de indentación basados en la huella residual como los de indentación instrumentada son los más utilizados para la medida del módulo de elasticidad efectivo de recubrimientos cerámicos depositados mediante proyección térmica.

La determinación del módulo elástico a partir de la huella residual producida por indentación *Knoop*, fue propuesta por Marshall, et al. (1982) [90] a partir del hecho de que bajo la indentación se producen campos de deformación elasto-plástica, la cual posee una componente reversible y una irreversible, ver Figura 3-34. La recuperación elástica se presenta durante la descarga, la cual se verá reflejada principalmente en la longitud de la diagonal menor de la indentación ($2b'$), como se muestra en la Figura 3-34. La medida de las diagonales de la huella residual ($2a'$ y $2b'$) permite evaluar la relación H/E . La razón teórica entre las diagonales del indentador *Knoop* (a/b) es de 7,11 por ende, la reducción de la longitud de la diagonal $2b$ gracias a la recuperación elástica producirá un cambio en esta razón, mientras que el cambio en la longitud de la diagonal $2a$ será despreciable. Estos supuestos, sujetos al modelo de un agujero elíptico, con dimensiones iguales a las del indentador *Knoop*, expuesto a un esfuerzo uniaxial, permiten obtener la solución presentada en la Ecuación (3-23):

$$\frac{b'}{a'} \approx \frac{b'}{a} = \frac{b}{a} - \alpha \frac{H}{E} \quad (3-23)$$

Donde a y b son la diagonal mayor y menor del indentador *Knoop*, respectivamente y su relación b/a es igual a 0,14; a' y b' son las diagonales mayor y menor de la huella residual producida sobre el material, α es una constante determinada experimentalmente cuyo valor es 0,45; H es la dureza *Knoop* y E es el módulo elástico o Módulo de Young [90]. A partir de la Ecuación (3-23) y conociendo la dureza *Knoop* del material puede calcularse el módulo de elasticidad.

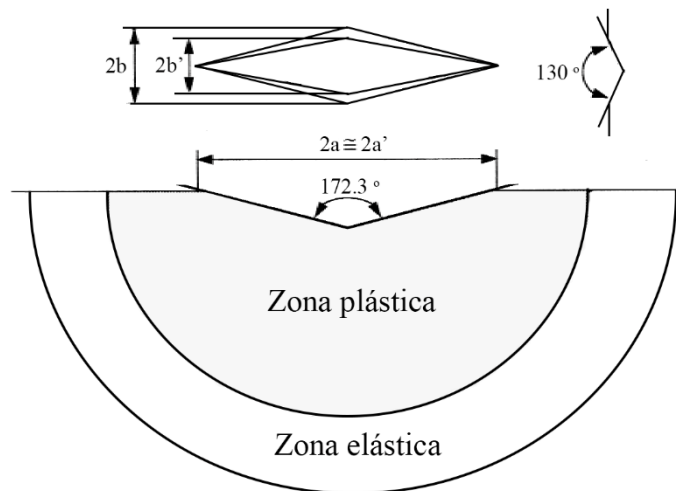


Figura 3-34. Esquema de la recuperación elástica de una indentación *Knoop*. En la parte superior se indica la geometría del indentador. Modificado y traducido de [91].

El método propuesto por Marshal et al., ha sido utilizado por Leight, ling y Berndt [91], para determinar el módulo de elasticidad en recubrimientos cerámicos depositados mediante proyección térmica. Los resultados obtenidos en este trabajo indican que el método de la huella residual producida por indentación *Knoop* es útil para determinar la relación entre la dureza y el módulo elástico, requerida para el cálculo de la tenacidad a la fractura de estos materiales.

De otra parte, como fue indicado anteriormente, la indentación instrumentada con indentadores como el Berkovich, permite calcular a partir de la Ecuación (3-24), el módulo de elasticidad efectivo (E_{eff}) de recubrimientos cerámicos a partir de la pendiente (S) de la curva de descarga, ver Figura 3-33 b, la cual representa la recuperación elástica del material.

$$S = \frac{dp}{dh}; E_{eff} = \frac{\sqrt{\pi} dP}{2 dh \sqrt{A_c}} \quad (3-24)$$

De donde A_c puede ser calculado a partir de la Ecuación (3-21).

3.3.3 TENACIDAD A LA FRACTURA

La baja tenacidad a la fractura de los materiales cerámicos se ha convertido en objeto de múltiples estudios que buscan principalmente entender con exactitud sus causas y encontrar alternativas para reducir los riesgos asociados a las fallas catastróficas producidas por la fractura frágil. Las grietas que originan la fractura frágil se propagan rápidamente y sin que se requiera un incremento en el esfuerzo aplicado al material, por lo que este tipo de fractura es caracterizada por la casi nula deformación plástica y por la baja absorción de la energía de la grieta por parte del material antes de su rotura. Adicionalmente, la fractura frágil es intensificada por los defectos presentes en el material, los cuales magnifican el esfuerzo aplicado, produciendo el crecimiento descontrolado de las grietas. Inglis en 1913 [94] demostró que el esfuerzo alrededor de un agujero realizado sobre una placa sometida a esfuerzo, es mayor que el realmente aplicado, por lo tanto, los poros, las grietas preexistentes y otros defectos característicos de la estructura de los recubrimientos cerámicos depositados mediante proyección térmica, contribuyen a intensificar la propagación descontrolada de grietas en este tipo de materiales.

De acuerdo con los resultados obtenidos por Inglis, a menor radio de curvatura en el defecto o en la grieta, mayor es la concentración del esfuerzo aplicado. Lo anterior fue descrito por Inglis a través de un factor de concentración de esfuerzo k , para un agujero elíptico como:

$$k = 1 + 2 \sqrt{\frac{c}{\rho}} \quad (3-25)$$

Donde c es el radio del defecto o de la grieta y ρ es su radio de curvatura en la punta. Para un defecto circular como los poros globulares presentes en los recubrimientos depositados por proyección térmica, $k = 3$, lo que indica que el esfuerzo en ese punto es tres veces mayor al aplicado. Cabe anotar que k puede ser mayor para los otros tipos de defectos presentes en este tipo de recubrimientos debido a su menor radio de curvatura [82], [95], [96].

A. A. Griffith en 1920 [97], realizó el análisis teórico de la fractura frágil producida en un material, con base en la energía potencial alrededor de la grieta, el cual puede ser aplicable al estudio de materiales cerámicos. De acuerdo con Griffith son necesarias dos condiciones para que una grieta crezca:

- i. El esfuerzo en el frente de la grieta debe ser suficiente para generar la fractura. Este es función del factor de concentración de esfuerzo k .
- ii. Para que se dé una extensión de la grieta, la energía de deformación liberada debe ser mucho mayor o al menos igual, a la energía requerida para que se formen dos nuevas superficies de grieta. Esta condición puede describirse así:

$$\frac{dU_s}{dc} \geq \frac{dU_\gamma}{dc} \quad (3-26)$$

Donde U_s es la energía de deformación, U_γ la energía superficial y dc el crecimiento de grieta. A partir de esta condición, y partiendo del desarrollo de Inglis, Griffith calculó la energía de deformación para un agujero elíptico muy estrecho, similar a una grieta de longitud $2c$ en una placa infinita sometida a una carga σ_a y obtuvo que:

$$U_s = \frac{\pi\sigma_a^2 c^2}{E} \quad (3-27)$$

Por su parte, la energía total para la obtención de dos nuevas caras o superficies con una longitud de $2c$ estaría dada por la siguiente expresión:

$$U_\gamma = 4\gamma c \quad (3-28)$$

Donde γ es la energía superficial de fractura del sólido. Este valor es generalmente mayor al de la energía libre superficial, ya que la fractura involucra átomos localizados a distancias lejanas a la superficie. Derivando las Ecuaciones (3-27) y (3-28) respecto a c , e igualando las expresiones como lo propuesto en la Ecuación (3-26), se tiene que:

$$\frac{\pi\sigma_a^2 c}{E} \geq 2\gamma \quad (3-29)$$

El lado izquierdo de la Ecuación (3-29) es la tasa de liberación de energía de deformación en el frente de grieta, la cual es una función lineal con respecto a la longitud de la grieta, además, se puede concluir también que la tasa de energía superficial requerida para el incremento de una grieta es constante. Esta expresión resume el criterio de balance de energía de Griffith, el cual se ejemplifica en la Figura 3-35 [82], [95], [96].

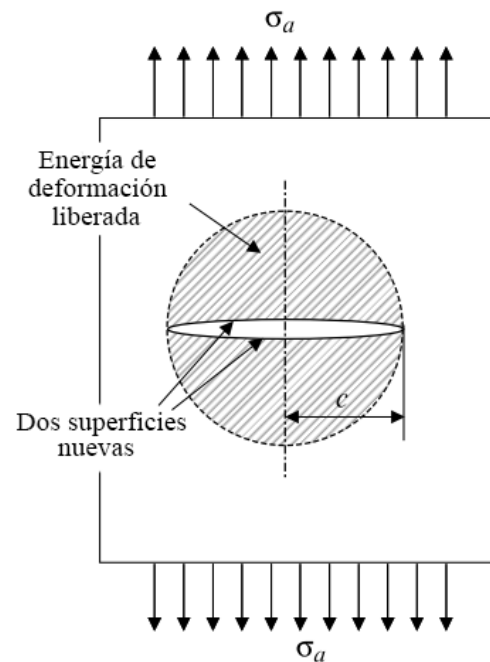


Figura 3-35. Esquema del criterio de balance de energía de Griffith. Modificado y traducido de [95].

En 1957 George R. Irwin [98] planteó que el campo de esfuerzo $\sigma(r, \theta)$ alrededor de la punta de una grieta infinitamente aguda, puede describirse así:

$$\sigma_{yy} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \left(1 - \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \right) \quad (3-30)$$

Donde el primer término de la derecha corresponde a la magnitud del esfuerzo, y los valores relacionados con θ describen su distribución. Teniendo esto en cuenta, K_I se define como:

$$K_I = \sigma_a Y \sqrt{\pi c} \quad (3-31)$$

Las coordenadas de las Ecuaciones (3-30) y (3-31) se ejemplifican en la Figura 3-36. En la Ecuación (3-31), σ_a se refiere al esfuerzo aplicado, Y corresponde a un factor geométrico, c es la longitud media de la grieta y K_I el factor de concentración de esfuerzos. Teniendo en cuenta que tanto Y como π son constantes, el factor de intensidad o concentración de esfuerzos dependerá solo de la fuerza aplicada y la longitud de grieta; además, K_I ofrece el valor de la magnitud del efecto del esfuerzo en una posición (r, θ) dada, en la punta de una grieta [82], [95], [96].

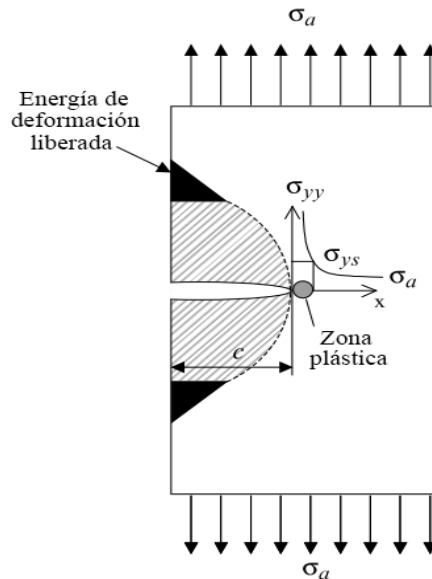


Figura 3-36. Plano semi-infinito sometido a un esfuerzo externo, con una grieta de longitud c . Modificado y traducido de [95].

En la Ecuación (3-31), Y valdrá 1 en el caso de una grieta recta de dos frentes en un sólido infinito, para una grieta de un solo frente $Y= 1,12$, mientras que para grietas en forma de media moneda (*Half Penny*) $Y= 2/\pi$. En general, diferentes valores de Y pueden encontrarse en literatura relacionada con este tema.

El factor de intensidad de esfuerzo puede darse en los tres tipos o modos, presentados en la Figura 3-37, siendo entre estos el modo I el más común en materiales frágiles y se produce cuando el esfuerzo aplicado es de tracción.

Si el esfuerzo aplicado al material provoca el crecimiento de la grieta, se cumplirá el criterio de balance de energía de Griffith, en el que el valor de K_I en el punto de aplicación de la energía es denominado factor de intensidad de esfuerzo crítico (K_{IC}). Este valor indica entonces el inicio del crecimiento de grieta, más no de generación de fractura en sí, ya que esto dependerá de la estabilidad de las grietas; generalmente se reconoce como una propiedad del material y se le llama tenacidad a la fractura.

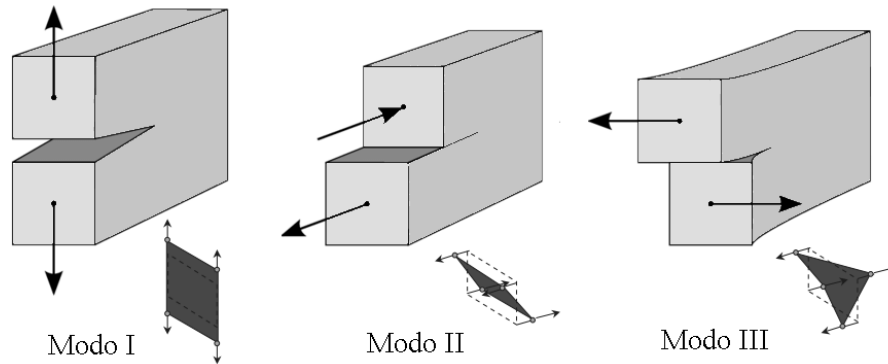


Figura 3-37. Modos de fractura y el desplazamiento de superficies en un plano normal a la grieta. Modificado y traducido de [95], [96].

A diferencia del trabajo de fractura, esta propiedad no depende del conocimiento preciso de eventos en la zona plástica, las unidades de este término se dan en $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Bajos valores de K_{IC} significan entonces que, para un esfuerzo dado, un material solo podrá soportar una pequeña longitud de grieta antes de que esta se propague.

Definiendo G como la tasa de liberación de energía en el frente de la grieta, término dado por el lado izquierdo de la Ecuación (3-29), se tendrá que:

$$G = \frac{\pi\sigma^2 c}{E} \quad (3-32)$$

Sustituyendo la Ecuación (3-31) en la (3-32), se obtiene:

$$G = \frac{K_1^2}{E} \quad (3-33)$$

Cuando $K_I=K_{IC}$, entonces G_C se convierte en el valor crítico de liberación de energía para un material, la cual conlleva a un crecimiento de grieta y posible fractura. La importancia de esta relación radica en la conclusión de que K_{IC} es una condición necesaria y suficiente para que se dé el crecimiento de grieta ya que agrupa los criterios de esfuerzo requerido y el balance de energía [82], [95], [96].

En términos generales, los métodos de ensayo más utilizados para la medida de la tenacidad a la fractura de los materiales cerámicos en modo I de falla (K_{IC}), consisten en generar en la muestra una grieta o entalla de forma y dimensiones conocidas para posteriormente aplicar, en

condiciones de flexión, una carga que aumenta progresivamente hasta producir la falla del material, de tal forma que el K_{IC} se pueda calcular a partir de la siguiente expresión:

$$K_{IC} = \sigma \sqrt{c} Y = \frac{F}{B\sqrt{W}} Y^* \quad (3-34)$$

Donde W es el ancho de la muestra de espesor B y la longitud de la grieta está incluida en la función geométrica $Y^*(c/W)$, siendo c la longitud de la grieta [99].

No obstante, en el caso de los recubrimientos cerámicos, el tamaño de la muestra y su unión con el sustrato dificultan la medida del K_{IC} , mediante ensayos de flexión sobre muestras con entallas, por lo que el método basado en indentación Vickers se ha convertido en el más empleado para determinar la tenacidad a la fractura en modo I de este tipo de materiales.

Palmqvist en 1962 [100], fue quien relacionó por primera vez, de manera empírica, las grietas generadas por indentación con la tenacidad a la fractura de un material, aunque su trabajo estaba enfocado en metales de alta dureza. Anstis, Lawn, Marshall y Evans, a partir de los resultados de Palmqvist y con base en la teoría de mecánica de la fractura implementada por Griffith e Irwin, realizaron un acercamiento más fundamental al crecimiento de grietas tipo *Median/Half Penny* en materiales cerámicos. A partir de los resultados de Palmqvist, así como de los de Anstis, Lawn, Marshall y Evans, se identificaron dos tipos de grietas producidas por indentación Vickers en materiales cerámicos, las que se forman lateralmente en planos paralelos muy cercanos a la superficie (Grietas Palmqvist) y aquellas que se forman en planos medios de simetría y contienen el eje de aplicación de la carga (Grieta media/*Half Penny*), ver Figura 3-38 [83], [101]–[106].

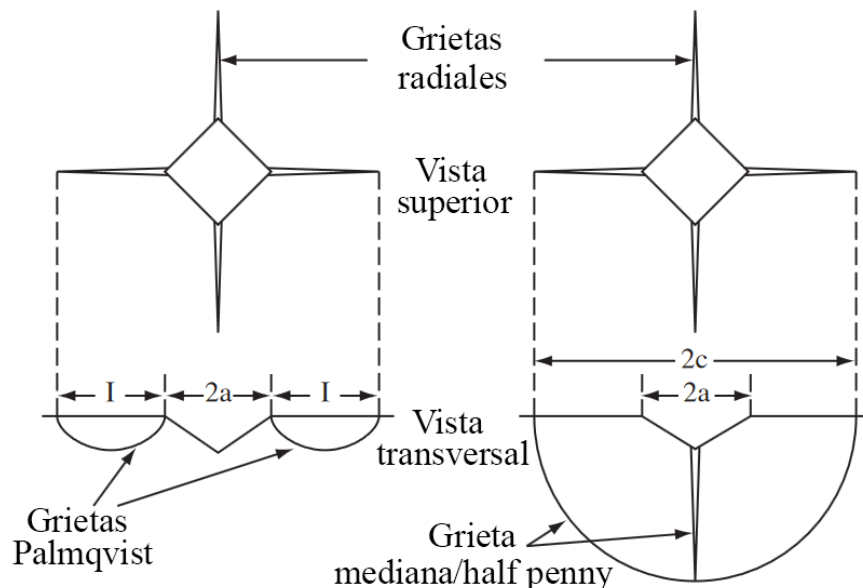


Figura 3-38. Grietas producidas mediante indentación Vickers. Modificado y traducido de [107].

La aplicación de una carga a través de un indentador puntiagudo como el Vickers, produce un campo de esfuerzos bajo la huella impresa en el material cerámico. Este campo de esfuerzos

tiene un componente elástico y otro producido por el flujo plástico el cual genera una huella residual. Durante la aplicación de la carga se genera el mayor esfuerzo bajo la huella en la interfaz entre la zona elástica y la plástica, promoviendo la generación de microgrietas. El indentador ejerce un esfuerzo de compresión que al ser retirado se hace cero, dejando que los esfuerzos residuales de la huella actúen hacia la superficie causando grietas radiales, visibles a nivel microscópico (en superficies pulidas), Figura 3-39. Las grietas radiales completamente desarrolladas estarán en equilibrio mecánico, y sus dimensiones dependerán del K_{IC} del material, por ende, a partir de estos fenómenos se puede calcular la tenacidad a la fractura del material cerámico [83], [101]–[106].

Durante la indentación se puede producir una transición en el patrón de crecimiento de las grietas, en la que el componente radial de las grietas en la superficie de la muestra se hace dominante, con relación a la mediana, en las primeras etapas de aplicación de la carga, especialmente a medida que disminuye la relación H/E [83], [103], [104].

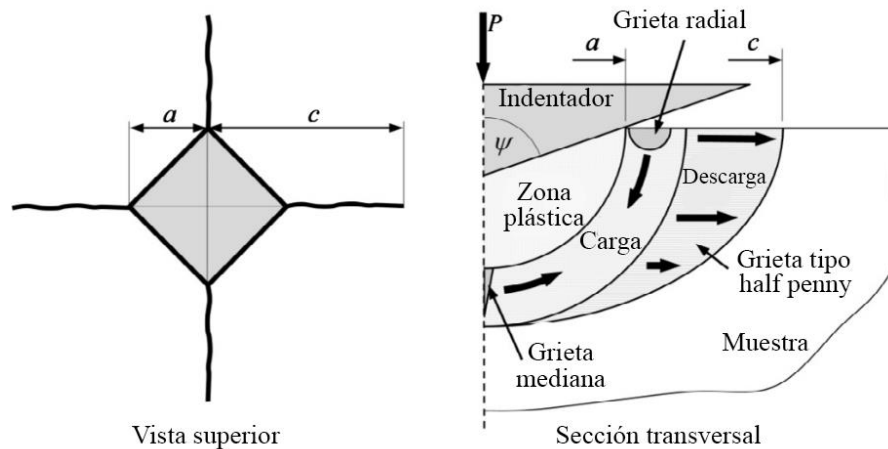


Figura 3-39. Esquema de la generación de una grieta mediana/Half Penny a partir de un indentador piramidal. Modificado y traducido de [108].

A partir de un análisis dimensional de la huella dejada por un indentador Vickers que genera en el material grietas tipo *mediana/Half Penny*, ver Figura 3-39, se puede relacionar directamente H y K_C así:

$$H = \frac{P}{\alpha_0 a^2} \quad (3-35)$$

$$K_C = \frac{P}{\beta_0 c^{3/2}} \quad (3-36)$$

Donde α_0 y β_0 son constantes numéricas, para un indentador Vickers $\alpha_0 = 2$ y β_0 un factor geométrico para sistemas de grieta *Half Penny*, el cual incorpora efectos de interacción de grietas en múltiples planos, la presencia de superficies libres, entre otros, y se determina experimentalmente.

Como se indicó previamente, bajo la huella, se dan campos de esfuerzos de los cuales dos componentes superpuestos son los encargados de generar la fuerza impulsora del sistema de grietas: La componente elástica (reversible) y la residual (irreversible). En la superficie de la indentación, la componente elástica ejerce esfuerzos de compresión, mientras que la residual de tracción. Por ende, la componente residual es la responsable del crecimiento del sistema de grietas. Si se obtienen grietas bien desarrolladas, es decir $c \gg a$, puede asumirse que la formación de *Half Penny* está centrada bajo la deformación de la huella, en este caso la fuerza impulsora se puede definir en términos del factor de intensidad de esfuerzos residuales de la siguiente forma:

$$K_r = \chi_r \frac{P}{c^{3/2}} \quad (3-37)$$

Donde χ_r es una constante que depende de la razón entre el módulo de Young y la dureza y está relacionada con el volumen de material desplazado durante la deformación plástica y la matriz elástica que lo rodea, por ende, se tiene que:

$$\chi_r = \mathfrak{S}_V^R \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \quad (3-38)$$

El término \mathfrak{S}_V^R es una constante independiente del material, relacionada con la geometría del indentador Vickers y las grietas producto de esta. Para mayor profundidad de este desarrollo matemático se sugiere revisar el trabajo de Lawn y Evans [103].

Las Ecuaciones (3-37) y (3-38) proveen la teoría básica para el análisis de mecánica de la fractura de fenómenos post-indentación. Si las grietas del sistema estudiado se encuentran en condiciones de equilibrio mecánico, durante y después del contacto, se puede definir que $K_r = K_C$, siendo $c = c_0$, la longitud de huella en la cual se ha alcanzado dicho equilibrio, obteniendo la ecuación básica para el análisis de la tenacidad a la fractura por indentación, dada por:

$$K_C = \chi_r \frac{P}{c^{3/2}} = \mathfrak{S}_V^R \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{c_0^{3/2}} \quad (3-39)$$

Al comparar la Ecuación (3-36) y la (3-39) se puede dilucidar que el término β_0 está relacionado con la respuesta al esfuerzo/deformación intrínseca del material dadas por la Ecuación (3-38) [83], [101]–[106].

Con base en este desarrollo, diferentes autores han presentado variaciones de la Ecuación (3-39) a partir de resultados experimentales que permiten el cálculo de la constante \mathfrak{S}_V^R para diferentes tipos de materiales. Algunos de estos modelos se presentan en Tabla 3-1.

Tabla 3-1. Ecuaciones empleadas para el cálculo de la tenacidad a la fractura en materiales cerámicos.

AUTOR	TIPO DE GRIETA	ECUACIÓN	No.	REFERENCIA
Niihara et al.	Palmqvist	$K_{IC} = 0,018Hva^{1/2} \left(\frac{E}{Hv}\right)^{0,4} \left(\frac{c}{a-l}\right)^{-0,05}$	(3-40)	[109]
Lawn y Fuller	Palmqvist	$K_{IC} = 0,0515 \left(\frac{P}{c^{3/2}}\right)$	(3-41)	[110]
Evans y Wilshaw	Palmqvist	$K_{IC} = 0,079 \left(\frac{P}{a^{3/2}}\right) \log \left(4,5 \frac{a}{c}\right)$	(3-42)	[111]
Laugier	Palmqvist	$K_{IC} = 0,015 \left(\frac{E}{Hv}\right)^{2/3} \left(\frac{P}{c^{3/2}}\right) \left(\frac{l}{a}\right)^{-0,5}$	(3-43)	[112]
Anstis et al.	Half Penny	$K_{IC} = 0,016 \left(\frac{E}{Hv}\right)^{1/2} \left(\frac{P}{c^{3/2}}\right)$	(3-44)	[104]
Evans y charles	Half Penny	$K_{IC} = 0,0752 \left(\frac{P}{c^{3/2}}\right)$	(3-45)	[105]
Lawn y Fuller	Half Penny	$K_{IC} = 0,0726 \left(\frac{P}{c^{3/2}}\right)$	(3-46)	[110]
Lawn y Evans	Half Penny	$K_{IC} = 0,014 \left(\frac{E}{Hv}\right)^{1/2} \left(\frac{P}{c^{3/2}}\right)$	(3-47)	[103]
Evans y Charles	Half Penny	$K_{IC} = 0,016Hva^{1/2} \left(\frac{c}{a}\right)^{3/2}$	(3-48)	[105]
Shetty et al.	Técnica de ajuste por curva	$K_{IC} = 0,0889 \left(\frac{HvP}{\sum_1^4 c_i}\right)^{1/2}$	(3-49)	[113]
Evans	Técnica de ajuste por curva	$K_{IC} = 0,4636 \left(\frac{E}{Hv}\right)^{2/5} \left(\frac{P}{a^{3/2}}\right) 10^F$	(3-50)	[114]
Asociación de estándares japonesa	Técnica de ajuste por curva	$K_{IC} = 0,018 \left(\frac{E}{Hv}\right)^{1/2} \left(\frac{P}{C^{3/2}}\right)$	(3-51)	[115]
Evans	Técnica de ajuste por curva	$K_{IC} = Hva^{1/2} \left(\frac{E}{Hv}\right)^{2/5} 10^y$	(3-52)	[114]
Lankford	Técnica de ajuste por curva	$K_{IC} = 0,0782Hva^{1/2} \left(\frac{E}{Hv}\right)^{2/5} \left(\frac{c}{a}\right)^{-1,56}$	(3-53)	[116]
Moradkhani et al.	Técnica de ajuste por curva	$K_{IC} = 0,00366 \left(\frac{E}{Hv}\right)^{1/2} t_{ave}^{3/2} \left(\frac{P}{A^{3/2}}\right)$	(3-54)	[117]

En la tabla anterior, K_{IC} denota tenacidad a la fractura en $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, P se refiere a la carga aplicada durante la indentación Vickers, la longitud promedio de grieta se denota como c , a es la medida de media diagonal de la huella residual dejada por la indentación, $l = c - a$, HV es la dureza Vickers, E el módulo elástico, t_{ave} es el espesor promedio de las grietas en una zona dada, A denota el área total de grietas alrededor de una huella. F y de las Ecuaciones (3-50) y (3-52), están determinadas por las siguientes expresiones:

$$F = -1.59 - 0.34x - 2.02x^2 + 11.24x^3 - 24.97x^4 + 16.32x^5 \quad (3-55)$$

$$y = -1.59 - 0.34x - 2.02x^2 + 11.24x^3 - 24.97x^4 + 15.32x^5 \quad (3-56)$$

El valor de x en las Ecuaciones (3-55) y (3-56) se define como:

$$x = \log\left(\frac{c}{a}\right) \quad (3-57)$$

Dado que los recubrimientos cerámicos depositados mediante proyección térmica son anisotrópicos, las grietas producidas mediante indentación pueden no ajustarse a los criterios establecidos por Lawn, Marshal, Evans y Anstis, por lo que algunos autores han optado por evaluar la resistencia a la propagación de grietas mediante la tenacidad a la fractura relativa ($K_{c \text{ relativa}}$) mostrada en la Ecuación (3-58), en lugar de utilizar las ecuaciones anteriores.

$$K_{c \text{ relativa}} = \frac{P}{c^{3/2}} \quad (3-58)$$

Siendo P la carga en N y c la longitud de la grieta generada por indentación Vickers [104].

Aunque la tenacidad a la fractura relativa se calcula a partir de la longitud de las grietas que se propagan desde las esquinas de las huellas producidas por indentación Vickers, no se tiene en cuenta la relación E/H ni las constantes relacionadas con la geometría del indentador, por lo que los valores obtenidos suelen usarse solo para fines comparativos [33], [48], [118]–[122].

En los recubrimientos de estructura bimodal la longitud de la grieta y, por ende, la tenacidad a la fractura calculada, dependen de la distancia entre la indentación realizada y las zonas con partículas parcialmente fundidas. Por lo anterior, Lima et al., han propuesto la realización de indentaciones distribuidas aleatoriamente en la estructura del recubrimiento y el uso de modelos de análisis estadístico como el de Weibull para minimizar el efecto de la posición relativa entre la indentación y la zona parcialmente fundida en la estructura bimodal [34].

4 ANTECEDENTES

4.1 MANUFACTURA DE MATERIA PRIMA

El grado de sinterización de las materias primas aglomeradas puede influir en la conformación del recubrimiento, afectando la cohesión entre laminillas, las interacciones en la interfaz ZCF/ZPF y consecuentemente, su respuesta a la propagación de grieta. Con esto en mente, se manufacturaron aglomerados que difieren de los comerciales en su tratamiento de sinterización, para ser usados como materia prima en la fabricación de recubrimientos de estructura bimodal que, posteriormente, serían evaluados con base en sus fases cristalinas y amorfa, así como mecánicamente. Los aglomerados se fabricaron a partir de dos metodologías, secado por atomización (*Spray drying*) y peletización en tambor.

Para el primer método se hizo la adquisición de un equipo de secado por atomización *Lab. Spray Dryer TP-S15*, gracias a la financiación ofrecida por MINCIENCIAS en su Convocatoria de Doctorados Nacionales de 2015, número 727, con el cual se desarrolló el trabajo de investigación de pregrado titulado “Aglomeración de Al_2O_3 submicrométrica y nanométrica mediante secado por atomización para su uso como materia prima en la elaboración de recubrimientos por proyección térmica por combustión” [123], codirigido por el autor esta tesis, con el fin de entender la influencia de los parámetros de secado por atomización en la morfología de los aglomerados y en la eficiencia del proceso.

Por su parte, para realizar el proceso de aglomeración por peletización, se utilizó un equipo diseñado y construido por el Grupo de Investigación de Materiales y Recubrimientos Cerámicos (GIMACYR) de la Universidad de Antioquia. El cual 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°. Los equipos mencionados se ilustran en la Figura 4-1.

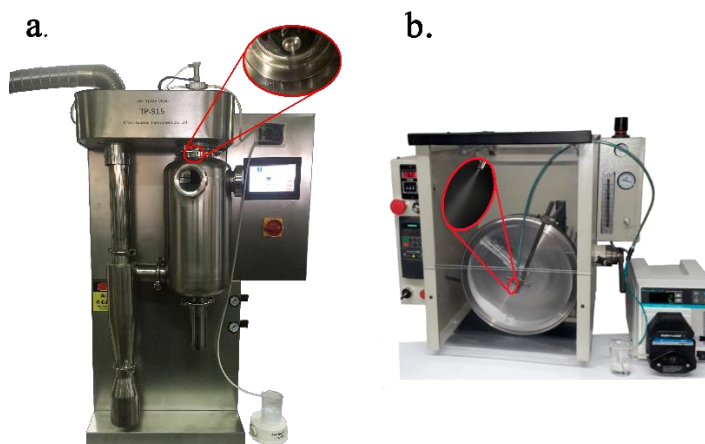


Figura 4-1. a. Spray Dryer y b. Peletizador de tambor, utilizados para la aglomeración de partículas.

Con base en los resultados de las investigaciones sobre aglomerados obtenidos a partir de secado por atomización de Estrada, G. [123] y por peletización [63], Hurtado F., en su tesis de maestría titulada “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” [44], fabricó recubrimientos utilizando polvos AT13, que fueron aglomerados mediante las técnicas antes mencionadas. En su trabajo Hurtado F. evaluó entre otras, la estructura, la dureza y la resistencia al desgaste de los recubrimientos elaborados y encontró una disminución en las propiedades mecánicas del recubrimiento a causa de la baja cohesión de las nanopartículas presentes en las ZPF, producto su bajo o nulo estado de sinterización, lo que se vio reflejado en un comportamiento friable, convirtiendo las ZPF en puntos de falla del recubrimiento. Por ende, el presente estudio se enfocó en recubrimientos fabricados a partir de polvos comerciales, SG107[®] y OM6221[®] que permiten la obtención de estructuras convencionales y bimodales, respectivamente, siendo los últimos capaces de mantener su integridad estructural gracias a la previa sinterización de los polvos.

4.2 TENACIDAD A LA FRACTURA EN RECUBRIMIENTOS DE ESTRUCTURA BIMODAL

La tenacidad a la fractura de los recubrimientos elaborados por proyección térmica es directamente afectada por la adhesión entre sus componentes estructurales, ya que las grietas producidas en este tipo de materiales tienden a propagarse entre aquellos constituyentes con las uniones más débiles, generalmente entre los límites de las laminillas. De acuerdo con A. Rico et al. [13], la resistencia a la propagación de grietas en este tipo de recubrimientos puede llegar a ser hasta 50% menor que la de un material en volumen de composición química similar. Esta reducción en la tenacidad a la fractura es más evidente en materiales frágiles como la alúmina, razón por la cual, para algunas aplicaciones se adiciona a este óxido cantidades de dióxido de titanio (TiO_2), generalmente alrededor del 13% en peso, para lograr una disminución en el punto de fusión de las partículas a depositar y con ello, mejorar la adhesión entre las laminillas que

conforman su estructura, aumentando así la resistencia a la propagación translaminar de grietas en el recubrimiento.

V. *Fervel* et al. (1999) [124] elaboraron, mediante proyección térmica por plasma atmosférico, recubrimientos de alúmina y de alúmina con aproximadamente 13% y 40% en peso de TiO_2 (AT13 y AT40, respectivamente), encontrando que, aunque la porosidad de estas muestras es similar, su tenacidad a la fractura incrementa con el contenido de TiO_2 , desde $1,64 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para el recubrimiento de alúmina, hasta $8,31$ y $8,51 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, para los recubrimientos AT13 y AT40, respectivamente. Lo anterior, fue atribuido principalmente a las fases cristalinas presentes en cada recubrimiento. En la muestra de alúmina, la única fase presente es $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$, mientras que en la muestra AT13 las fases presentes fueron $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$, rutilo (TiO_2) y fases Magnéli (Ti_xO_y , para $y < 2x$), mientras que en la AT40 fueron las mismas de la AT13, excepto por la $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ que estuvo ausente.

De acuerdo con K. A. *Habib* et al. (2006) [5], la adición de aproximadamente 3, 13 y 40 % en peso de TiO_2 a la alúmina, en el material de partida utilizado para la elaboración de recubrimientos mediante proyección térmica por llama oxiacetilénica reduce su porosidad. Aunque en los recubrimientos con ≈ 3 y $\approx 13\%$ en peso de TiO_2 (AT3 y AT13, respectivamente), las fases predominantes son $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, en aquellos con $\approx 40\%$ de TiO_2 (AT40) la fase predominante es el titanato de aluminio del tipo Al_2TiO_5 . De acuerdo con los autores de este trabajo, la reducción de la porosidad es el resultado de la mayor fusión que alcanzan las partículas a medida que se adiciona una mayor cantidad de TiO_2 a la alúmina, lo que favorece la unión de las laminillas que conforman la estructura del recubrimiento y con ello se promueve el aumento en su tenacidad a la fractura. Mientras que el recubrimiento con $\approx 13\%$ en peso de TiO_2 tiene mayor tenacidad a la fractura que el que posee $\approx 3\%$, aquel con $\approx 40\%$, presentó una resistencia a la propagación de grietas intermedia. Esto fue atribuido a la fase Al_2TiO_5 que lo constituye mayoritariamente, y que posee menores propiedades mecánicas que la $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, fases principales presentes en los recubrimientos con ≈ 3 y $\approx 13\%$ en peso de TiO_2 .

Adicionalmente, F. *Vargas* et al. (2010) [73], elaboraron mediante proyección térmica por llama oxiacetilénica y por plasma atmosférico, recubrimientos de alúmina con aproximadamente 13 y 40% en peso de TiO_2 , encontrando que la porosidad es menor para los AT40 y es aún más baja en los elaborados por plasma. Así mismo, que las principales fases cristalinas presentes en los recubrimientos de AT13 fueron la $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, mientras que los de AT40 están constituidos por titanatos de aluminio del tipo Al_2TiO_5 y $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$. La tenacidad a la fractura de los recubrimientos elaborados por plasma resultó siendo mayor que la de aquellos elaborados por llama oxiacetilénica, lo cual fue relacionado a la mayor capacidad del jet de plasma para fundir las partículas, produciendo una mejora en la adhesión de las laminillas que conforman su estructura. Además, la tenacidad a la fractura de los recubrimientos AT13 fue mayor que la de los AT40 elaborados mediante la misma técnica de proyección térmica, lo cual fue asociado a las fases cristalinas que lo conforman, pues como lo indicó K. A. *Habib*, los titanatos de aluminio les proporcionan a los recubrimientos una menor resistencia a la propagación de grietas que las fases $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ asociadas a los recubrimientos AT13.

Por su parte, K. *Yang* et al. (2016) [74], reportaron la transformación de la fase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ a $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, debida a los esfuerzos inducidos por la propagación de grietas en recubrimientos de alúmina depositados mediante proyección térmica por plasma. Esta transformación de fase requiere de alta energía, (en el caso de la transformación vía térmica se requiere un calentamiento a

temperatura superior a 1100 °C, como se indicó en el apartado 3.2.3), por lo que, a juicio de los autores, podría reducir el crecimiento de las grietas, mejorando así la tenacidad a la fractura del recubrimiento.

Los resultados reportados por *K. A. Habib et al.*, *F. Vargas et al.*, *V. Fervel et al* y por *K. Yang et al.*, dejan en evidencia que, frente a los recubrimientos de alúmina y a los de AT40, los de AT13 logran una mejora en la tenacidad a la fractura gracias a las fases que lo constituyen, lo que aumenta su resistencia a la propagación de grietas al interior de las laminillas (intralaminares). Así mismo, los resultados de *K. A. Habib et al.*, así como los de *F. Vargas et al.*, dan cuenta de la mejora en la tenacidad a la fractura lograda en este mismo tipo de recubrimientos, a partir de una mayor adhesión de las laminillas, lo que estaría asociado a un aumento en su resistencia a la propagación de grietas interlaminares.

Otros trabajos relacionados con la tenacidad a la fractura de los recubrimientos AT13 elaborados mediante proyección térmica, han estado enfocados a la evaluación del efecto que tienen las partículas parcialmente fundidas, presentes en recubrimientos con estructura bimodal, sobre esta propiedad mecánica. Algunos de los más relevantes para este estudio se presentan a continuación.

P. Bansal et al. (2003) [36] elaboraron mediante proyección térmica por plasma atmosférico, un recubrimiento de Al_2O_3 con aproximadamente 13% en peso de TiO_2 , usando como material de partida polvos aglomerados de orden micrométricos (40-70 μm), los cuales fueron conformados mediante secado por aspersion y posterior sinterización a una temperatura entre 800–1200 °C, a partir de una suspensión coloidal de nanopartículas con tamaño inicial entre 50–70 nm. Al recubrimiento obtenido le midieron la tenacidad de la interfaz con el sustrato de acero al carbono, sobre el cual fue depositado y la compararon con la de un recubrimiento de composición química similar, también depositado por plasma atmosférico sobre el mismo tipo de sustrato, pero a partir de un polvo de tamaño micrométrico (15-53 μm), revestido mecánicamente (en inglés *Mechanically Clad*). La estructura del recubrimiento obtenido a partir de los polvos revestidos mecánicamente fue de carácter monomodal y está constituida principalmente por las laminillas que se forman al depositar partículas completamente fundidas. Por su parte, la estructura del recubrimiento elaborado con polvos nanométricos aglomerados fue de carácter bimodal y estuvo constituida por partículas parcialmente fundidas, intercaladas con las laminillas producidas a partir de las partículas completamente fundidas. Los resultados indicaron que la tenacidad de la interfaz entre el sustrato y el recubrimiento de estructura bimodal es un poco más del doble que la del recubrimiento con estructura monomodal (45 contra 22 J/m^2), lo cual los autores atribuyeron a la presencia de las partículas parcialmente fundidas que retienen parte de los polvos aglomerados de partida y se adhieren mejor al sustrato que las partículas completamente fundidas, lo que les proporciona una mayor resistencia a la propagación de la grieta.

H. Luo et al. (2003) [12], estudiaron la tenacidad a la fractura de los mismos recubrimientos estudiados por *P. Bansal et al.* (2003) [36], pero en este caso, la tenacidad a la fractura fue medida mediante microindentación Vickers sobre su sección transversal. Los autores indicaron que, en los recubrimientos de estructura bimodal elaborados a partir de polvos nanométricos

aglomerados, las zonas con partículas parcialmente fundidas desvían y atrapan las grietas que se propagan entre las laminillas de su estructura. Adicionalmente, la interfaz entre las zonas con partículas parcialmente fundidas y las completamente fundidas detienen las grietas, lo que aumenta su tenacidad a la fractura frente a la de los recubrimientos de estructura monomodal. *H. Luo* et al., además evaluaron el efecto de la porosidad presente en la estructura de estos recubrimientos, sobre su resistencia a la propagación de grietas, encontrando que los poros pueden tener un efecto dual. Por un lado, pueden aumentar el radio de curvatura en la punta de la grieta, reduciendo así la intensidad del esfuerzo que actúa de manera localizada sobre ella y con ello la propagación de las grietas, lo que conlleva a un aumento en la tenacidad a la fractura. Por otro lado, la porosidad puede reducir la tenacidad a la fractura al disminuir el área del recubrimiento que soporta la carga.

Por su parte, *M. Vicent* et al. (2013) [15] elaboraron, mediante proyección térmica por plasma atmosférico, recubrimientos AT13 de estructura bimodal a partir de polvos aglomerados constituidos por partículas con dos órdenes de tamaño diferentes: *i*) tanto el Al_2O_3 , como el TiO_2 de tamaño nanométrico y *ii*) el Al_2O_3 de tamaño submicrométrico y el TiO_2 de tamaño nanométrico y compararon, entre otras propiedades, su tenacidad a la fractura con la de un recubrimiento de estructura monomodal, elaborado a partir del mismo polvo revestido mecánicamente de tamaño micrométrico utilizado por *P. Bansal* et al. (2003) [36]. De acuerdo con lo indicado por los autores, en los recubrimientos de estructura bimodal elaborados a partir de los aglomerados que fueron constituidos sólo por nanopartículas, las zonas parcialmente fundidas, que retienen algunas de las partículas nanométricas, son altamente porosas y con baja cohesión entre ellas, lo que les proporciona baja resistencia a la propagación de grietas y por lo tanto, su tenacidad a la fractura ($\approx 0,6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) fue inferior a la del elaborado con estructura monomodal utilizado como referencia ($1,1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$). No obstante, el recubrimiento con estructura bimodal, elaborado a partir de aglomerados de Al_2O_3 de tamaño submicrométrico y de TiO_2 nanométrico, alcanzó una tenacidad a la fractura ($1,0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) cercana a la del recubrimiento de estructura monomodal ($1,1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), quizás debido a la baja cantidad de zonas parcialmente fundidas obtenida en esta muestra, o por el alto grado de sinterización de los aglomerados usados para elaborar este recubrimiento. La combinación de partículas de tamaño submicrométrico, con partículas nanométricas podría haber favorecido el empaquetamiento de las partículas que constituyen estos gránulos, promoviendo su sinterización.

Rico et al. (2014) [13], estudiaron la tenacidad a la fractura de recubrimientos de alúmina con aproximadamente 13% en peso de TiO_2 , de estructura bimodal y monomodal, elaborados mediante proyección térmica por plasma atmosférico a partir de los mismos polvos, nanométricos aglomerados y el polvo revestido mecánicamente de tamaño micrométrico, utilizados por *M. Vicent* et al. (2013) [15] para sus recubrimientos. La tenacidad a la fractura fue medida a partir de ensayos de indentación instrumentada, censando la profundidad de penetración del indentador Berkovich en la muestra. Contrario a lo reportado por *M. Vincent* et al. (2013), el recubrimiento de estructura bimodal elaborado a partir de los polvos nanométricos aglomerados presentó mayor tenacidad a la fractura que el recubrimiento de estructura monomodal depositado usando el polvo de tamaño micrométrico revestido mecánicamente. La tenacidad a la fractura de las zonas completamente fundidas (ZCF) en el recubrimiento de

estructura monomodal alcanzó valores entre 1,3 y 2,9 MPa.m^{1/2}, mientras que en el recubrimiento de estructura bimodal fue entre 2,0 y 4,4 MPa.m^{1/2}. Por su parte, la tenacidad a la fractura de las zonas parcialmente fundidas en el recubrimiento de estructura bimodal fue entre 4,7 y 5,9 MPa.m^{1/2}. De acuerdo con los autores, la mejora de la tenacidad a la fractura del recubrimiento de estructura bimodal se debe al campo de esfuerzos residuales de tipo compresivo que se origina durante el enfriamiento de las partículas depositadas, en la interfaz entre las zonas completamente fundidas y las parcialmente fundidas, a causa de la diferencia en sus coeficientes de dilatación térmica.

Las discrepancias entre los resultados reportados por *M. Vicent et al. (2013)* y *A. Rico et al. (2014)*, podrían estar relacionadas con el grado de fusión que alcanzan las nanopartículas retenidas en el interior de las zonas parcialmente fundidas, por lo que la sola presencia de partículas parcialmente fundidas puede no ser suficiente para garantizar una buena resistencia a la propagación de grietas en los recubrimientos de estructura bimodal.

Es importante resaltar que los valores de tenacidad a la fractura reportados anteriormente para los trabajos realizados por diferentes investigadores pueden no ser comparables entre ellos, pues es de recordar que existen múltiples ecuaciones para el cálculo de esta propiedad mecánica.

M. Thalib et al. (2020), compilaron algunos de los trabajos que explican los mecanismos a través de los cuales los recubrimientos AT13 de estructura bimodal, elaborados mediante proyección térmica por plasma atmosférico a partir de polvos aglomerados logran mejoras en su tenacidad a la fractura. De acuerdo con los autores, varias son las explicaciones que se han dado aumentos en la resistencia a la propagación de grietas en este tipo de materiales, entre ellas: *i)* mejoras de la adhesión entre las laminillas que constituyen la estructura de los recubrimientos, lo cual es logrado gracias al mayor grado de fusión que alcanzan las partículas finas que conforman los aglomerados, *ii)* deflexión y detención de la grieta en la interfaz entre las zonas completamente fundidas y las parcialmente fundidas, *iii)* la diferencia en la contracción durante la solidificación de las zonas total y parcialmente fundidas, lo cual crea campos de esfuerzos que favorecen la resistencia a la propagación de la grieta, *iv)* detención de la grieta entre las zonas parcialmente fundida y sin fundir [125].

A pesar de que múltiples autores han explicado el efecto que pueden tener sobre la resistencia a la propagación de grietas, tanto las fases, como cada una de las características que conforman la estructura de los recubrimientos de alúmina con aproximadamente 13% en peso de óxido de titanio elaborados mediante proyección térmica; la mayor parte de estos trabajos han sido realizados sobre muestras fabricadas por plasma atmosférico y los estudios se han llevado a cabo evaluando por separado cada uno de estos factores. En consecuencia, es imperativo ampliar el conocimiento respecto al efecto de las condiciones de depósito de materia prima aglomerada, sobre el desempeño de recubrimientos con estructuras bimodales. Teniendo esto en mente, es pertinente investigar sobre recubrimientos depositados con otras técnicas, como lo es la proyección térmica por FS, en vista de que las partículas proyectadas alcanzarán menores temperaturas que al ser depositadas mediante APS y, por lo tanto, se obtendrán diversos tamaños, formas y concentraciones de zonas parcialmente fundidas, que permitirán identificar múltiples fenómenos asociados a su desempeño respecto a la propagación de grietas. Además,

es importante la comparación entre técnicas como FS y APS, que son las más empleadas para la elaboración de los recubrimientos cerámicos AT13, teniendo en cuenta que, existen otros factores que se verán afectados como lo son los límites entre laminillas que conforman la estructura de los recubrimientos, que suelen tener menor cohesión al ser aplicados por FS que por APS. En este orden de ideas, se requiere realizar un estudio en el que cada una de las características a evaluar, se encuentren sobre recubrimientos similares, con el fin de obtener resultados más concluyentes acerca del efecto real tanto de los elementos relacionados a la estructura, como lo son las zonas parcialmente fundidas, poros y defectos, como de la composición química y fases cristalinas y amorfa presentes, sobre la resistencia a la propagación de grietas en recubrimientos AT13 elaborados mediante proyección térmica.

5 METODOLOGÍA

Este capítulo describe la metodología empleada para obtener recubrimientos de alúmina con 13% en peso de TiO_2 (AT13) de estructura monomodal y bimodal mediante proyección térmica por llama oxiacetilénica y plasma atmosférico, así como su posterior caracterización y evaluación. La primera parte se enfoca en la caracterización de los polvos utilizados como materia prima y los sustratos empleados; la segunda al estudio de los parámetros de depósito de los recubrimientos, a través de simulación numérica con el software *Jets&Poudres*[®] [24] y su verificación experimental. La tercera parte se basa en la caracterización estructural de los recubrimientos, de sus fases cristalinas y amorfa, así como en su evaluación mecánica, relacionando el comportamiento de las grietas durante su propagación con las características estructurales de los recubrimientos.

Para la elaboración de los recubrimientos fueron seleccionados dos polvos comerciales de igual composición química nominal (AT13), pero diferente proceso de fabricación y, por lo tanto, diferentes características físicas. El primero, de referencia Saint Gobain 107[®] (SG107[®]), según información del proveedor, se obtiene a partir de una mezcla mecánica de alúmina y dióxido de titanio, seguida de un proceso de fusión y molienda (en inglés: *fused and crushed*). Con este polvo se pueden obtener recubrimientos de estructura convencional o monomodal, constituida por laminillas apiladas, producto de la adecuada fusión de las partículas en vuelo durante el proceso de proyección térmica. El segundo polvo seleccionado fue el de referencia Oerlikon Metco 6221[®] (OM6221[®]), el cual está constituido por partículas finas, inicialmente de escala nanométrica y/o submicrométrica, dispuestas en forma de suspensión acuosa, que es secada por atomización (en inglés: *spray drying*) para obtener gránulos o aglomerados esféricos y de escala micrométrica, que finalmente son sometidos a un proceso de sinterización para mantener la integridad de los gránulos durante su almacenamiento y aplicación. A partir de estos polvos se logra obtener recubrimientos nanoestructurados o de estructura bimodal.

A continuación, se describe los procedimientos, las técnicas de caracterización y los equipos utilizados en este estudio:

5.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

Esta sección consta de dos partes, la primera dedicada a la caracterización de los sustratos y la segunda, a describir lo referente a los polvos utilizados para la manufactura de los recubrimientos.

5.1.1 CARACTERIZACIÓN Y PREPARACIÓN DE SUSTRATOS

El material utilizado como sustrato es el acero de bajo carbono tipo AISI/SAE 1020, cuya composición química fue validada mediante espectrometría de emisión óptica (EEO) en un equipo Shimadzu, modelo OES 5500. Se utilizaron dos tipos de muestras, la primera de ellas en forma de discos de 25,4 mm de diámetro y 8 mm de espesor y la segunda en forma de placas de 50 mm de largo, 12, de ancho y 1 mm de espesor. Los discos fueron empleados para depositar los recubrimientos a los cuales se les analizó la estructura y las propiedades mecánicas (dureza y módulo de elasticidad) mediante indentación. Por su parte, las placas fueron utilizadas para depositar los recubrimientos a los que se les realizó análisis de sus fases cristalinas y amorfa, así como los ensayos de flexión y de indentación para evaluar la propagación de grieta; como se describirá más adelante.

Dado que el anclaje entre los recubrimientos elaborados por proyección térmica y el sustrato es principalmente mecánico; la superficie de los sustratos fue tratada mediante un chorro abrasivo de partículas de corindón con el fin de proporcionarle un perfil de rugosidad media aritmética (Ra) entre 6 y 10 μm , siguiendo las indicaciones de la norma ASTM D7055-09 [126]. Los parámetros del proceso de granallado se presentan en la Tabla 5-1. Teniendo en cuenta que los sustratos deben estar completamente libres de sustancias, como grasa, aceite o partículas, que puedan interferir con la adhesión de las partículas que conforman los recubrimientos, después de la preparación superficial se limpiaron con alcohol utilizando un baño de ultrasonido.

Tabla 5-1. Parámetros de operación para la preparación superficial de los sustratos.

Abrasivo	Corindón
Diámetro de partículas [μm]	≈ 800
Diámetro boquilla de salida [mm]	8
Presión salida [psi]	90
Distancia entre boquilla y sustrato [mm]	≈ 100

5.1.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS DE PARTIDA

Teniendo en cuenta que las fases cristalinas y amorfa, así como la estructura de los recubrimientos elaborados por proyección térmica dependen tanto de la composición química, como del tamaño y de la morfología de los polvos utilizados como materia prima, se llevaron a cabo los siguientes análisis al material de partida:

- Microscopia electrónica de barrido (MEB), utilizando un equipo JEOL JSM - 6490LV, para en análisis de la morfología de las partículas.
- Análisis digital de imágenes obtenidas a partir de MEB, para lo cual se utilizó el software *ImageJ*, para la estimación del tamaño de partícula.
- Fluorescencia de rayos X, en un equipo ARL OPTIM'X de ThermoFisher Scientific, el cual permitió identificar los elementos de los cuales se compone la materia prima.

- Difracción de rayos X, en un difractómetro marca Panalytical® referencia X'Pert PRO MPD con ánodo de Cu y filtro de Ni para la identificación de las fases cristalinas presentes en las materias primas. Los picos de difracción fueron tomados en un ángulo de 2θ entre 10 y 70° a una velocidad de barrido entre $0,02$ y $0,013^\circ/\text{por paso}$. Se usaron los softwares *X'pert High Score* de Panalytical y *Materials Analysis Using Diffraction (MAUD)* de libre acceso [127], para determinar las fases de los difractogramas obtenidos y cuantificarlas respectivamente.

5.2 MANUFACTURA DE LOS RECUBRIMIENTOS

Estudios previos llevados a cabo por el autor, presentados en la referencia [25], permitieron ampliar el conocimiento respecto al efecto de los parámetros de proyección térmica sobre el tratamiento termo-cinético de las partículas en vuelo, lo cual es de gran importancia para controlar la fases (cristalinas y amorfa), así como la estructura de los recubrimientos.

En dicho estudio, con el fin de predecir la afectación térmica de una partícula en vuelo durante el proceso de proyección térmica por llama oxiacetilénica, se utilizaron simulaciones numéricas por medio del software *Jets&Poudres*® [24], utilizando el modelo de turbulencia de longitud de mezcla (en inglés *mixing length*), partiendo de un flujo constante de acetileno de 22 L/min y variando el flujo del oxígeno entre 31 y 88 L/min; además teniendo en cuenta la geometría de la boquilla referencia *RL210* de la antorcha *Terodyn 2000*®, la cual fue utilizada para realizar los recubrimientos. Este software fue desarrollado con base en el código computacional GENMIX, implementado por Spalding y Patankar [128], mejorado mediante el uso de propiedades termodinámicas y de los fenómenos de transporte relacionadas con las temperaturas locales y la 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 solo para cubrir las regiones de interés, lo cual explica el pequeño tiempo de computación requerido. Lo anterior permite al código de *Jets&Poudres*® realizar simulaciones de flujos laminares y turbulentos de plasma o de llama por combustión”[25].

“Los modelos de proyección térmica implementados en el software *Jets&Poudres*® para la simulación tanto de llamas de combustión, como de jets de plasma tienen en cuenta diferentes parámetros geométricos de la antorcha, de los gases a utilizar en el proceso, del ambiente circundante y de los polvos a depositar, los cuales hacen parte de la información que debe ser ingresada al programa y como respuesta éste calcula la temperatura, la presión, la conductividad térmica, la entalpía y la velocidad de la llama o del jet según sea el caso, así como la temperatura, el porcentaje de fusión, el número adimensional Sommerfeld (K), entre otros de los parámetros que entrega para una partícula, lo que permite predecir la morfología del splat depositado y por lo tanto, la formación de la estructura del recubrimiento. El objetivo del software no es

remplazar los resultados experimentales, sino brindar una herramienta complementaria para calcular rápidamente los parámetros de proyección térmica con el fin de presentar resultados explícitos que permitan obtener tendencias relacionadas con los fenómenos y las variables que se dan en este proceso” [25].

Por otro lado, a partir de las investigaciones realizadas por F. Vargas, [87] se definieron los parámetros de proyección para la elaboración de los recubrimientos AT13 mediante APS. Consecuentemente, se estudió la variación de las fases cristalinas y amorfa, así como de la estructura de los recubrimientos, a partir de cambios en la corriente eléctrica y el flujo de la materia prima. Con base en los resultados obtenidos se establecieron los parámetros utilizados durante este estudio.

Así mismo, investigaciones llevadas a cabo por integrantes del Grupo de Investigaciones de Materiales Cerámicos y Recubrimientos GIMACYR de la Universidad de Antioquia, con autores como Hurtado [44], Arias [63], [129], Rodríguez [130] y sus colaboradores, en el marco de la obtención de recubrimientos con estructura bimodal; han trazado pautas para la comprensión de la influencia de los parámetros de proyección térmica por llama oxiacetilénica en la manufactura de recubrimientos de estructura bimodal, y sobre cómo obtener diversos porcentajes de ZPF en su estructura.

Para los recubrimientos elaborados en esta investigación no se utilizó capa de anclaje (*bond coat*) debido a que los parámetros de preparación superficial para los sustratos, presentados en el apartado 5.1.1, permiten obtener valores de adherencia aceptables en recubrimientos de alúmina y óxido de titanio, como se demostró en investigaciones previas donde se obtuvieron valores de esfuerzo de adhesión entre 8 y 16 MPa [131]; sin embargo, es de tener en cuenta que no se pretende evaluar las posibles interacciones en la interfaz sustrato/recubrimiento.

A partir de lo anterior, se depositaron los recubrimientos mediante proyección térmica por combustión oxiacetilénica y por plasma atmosférico, de acuerdo con lo indicado a continuación.

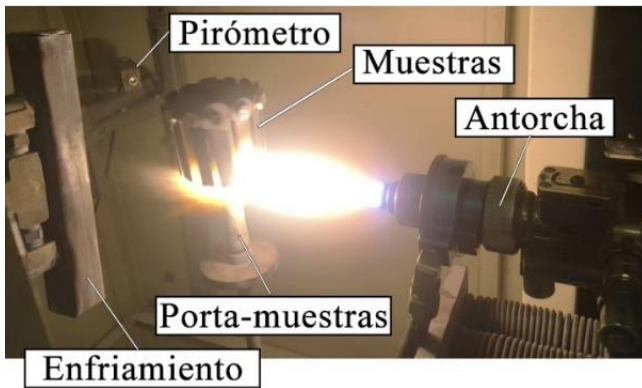
5.2.1 ELABORACIÓN DE RECUBRIMIENTOS MEDIANTE PROYECCIÓN TÉRMICA MEDIANTE LLAMA OXIACETILÉNICA (FS)

Como se indicó anteriormente, se utilizó el polvo de partida de referencia comercial SG107[®], con el fin de obtener recubrimientos con una estructura convencional monomodal conformada por el apilamiento de partículas completamente fundidas, así como el polvo OM6221[®], para elaborar recubrimientos con diferentes proporciones de ZPF en una estructura de carácter bimodal.

Los recubrimientos se depositaron en la cámara de proyección térmica ARESTE I, desarrollada por el Grupo de Investigaciones Pirometalúrgicas y de Materiales, GIPIMME de la Universidad de Antioquia, equipada con una antorcha *Eutectic-Castolin* de referencia *Terodyn 2000*[®] modificada. La cámara permite controlar las principales variables involucradas en el proceso, como el flujo de los gases de combustión, el de arrastre de polvos y el del aire, a partir de rotámetros. Así mismo, esta cámara está provista de un distribuidor de partículas por vibración

de referencia TUMAC CHTB-10[®], que permite el suministro de un determinado flujo másico de los polvos de partida hacia la llama producida en la antorcha, entrando en ella en dirección axial. Para facilitar el flujo de los polvos se utilizó nitrógeno (N₂) como gas de arrastre. La temperatura de los sustratos y de los recubrimientos en construcción se mide mediante un pirómetro infrarrojo monocromático *Ircon minIRT* que permite mediciones de temperatura entre 0 y 600 °C. La cámara además consta de un dispositivo electromecánico de tipo riel, que permite el movimiento vertical de la antorcha mientras que las muestras, ubicadas en un porta-muestras cilíndrico rotan sobre su eje frente a la antorcha, ver Figura 5-1.

a.



b.

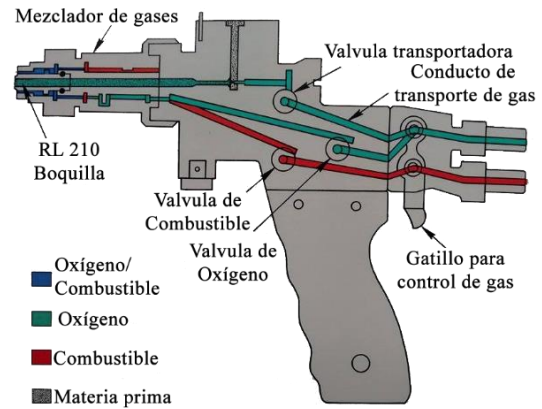


Figura 5-1. Equipos utilizados para la elaboración de los recubrimientos mediante proyección térmica por combustión oxiacetilénica. a. Cámara de proyección térmica ARESTE 1 y b. Esquema antorcha Eutectic-Castolin referencia Terodyn 2000[®].

Para la elaboración de los recubrimientos por FS se utilizó una llama oxidante, con una proporción acetileno:oxígeno de 1:3,2 [m³:m³]; tanto la distancia entre la antorcha y el sustrato, como la velocidad de desplazamiento de la antorcha y rotación del porta muestras, se mantuvieron constantes. Durante el proceso de proyección se aplicó enfriamiento con aire con el fin de minimizar la generación de esfuerzos residuales debido a la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica entre el sustrato y los recubrimientos, este se fijó en sentido perpendicular a la dirección de la antorcha para evitar interferir con el régimen de flujo de los gases de combustión.

El valor de entalpía de la llama oxiacetilénica que se muestra en la Tabla 5-2, corresponde a la energía producida por la reacción completa de una mezcla estequiométrica de acetileno-oxígeno [19], sin embargo, en este estudio la relación de gases utilizada posee un exceso de oxígeno, el cual, al no participar en la reacción, conlleva al enfriamiento y consecuentemente a la reducción de la energía disponible para el calentamiento de las partículas, ver apartado 3.1.2. A pesar de lo anterior, se reporta la energía de la llama oxiacetilénica estequiométrica según Linde [19], para fines comparativos con la energía del jet de plasma.

Con el fin de obtener diferentes proporciones de ZPF en la estructura de los recubrimientos, se utilizaron diversos flujos de alimentación de materia prima (OM6221[®]) manteniendo constante la energía suministrada por la fuente térmica (llama oxiacetilénica), produciendo así diferentes cantidades de partículas parcialmente fundidas.

Para identificar las muestras elaboradas bajo las diferentes condiciones de proyección térmica se utilizó la siguiente nomenclatura: La primera letra indica la técnica aplicada, F = *Flame spray* (proyección térmica por llama oxiacetilénica) o P = APS (proyección térmica por plasma atmosférico), las siguientes dos letras corresponden a la materia prima, SG = *Saint Gobain 107[®]* y OM = *Oerlikon Metco 6221[®]* y finalmente un número asignado para cada parámetro variable.

Las condiciones fijas de proyección para aplicación de los recubrimientos por FS se muestran en la Tabla 5-2, por su parte, los parámetros variables se presentan en la Tabla 5-3.

Tabla 5-2. Parámetros fijos de proyección térmica por llama oxiacetilénica.

Materia prima	SG107 [®]	OM6221 [®]
Distancia de proyección [mm]	90,5	90
Flujo de oxígeno [L/min]	70	
Flujo de acetileno [L/min]	22	
Entalpía [MJ/kg]	8,7	
Flujo de nitrógeno [L/min]	17	
Presión de oxígeno [MPa]	0,34	
Presión de acetileno [MPa]	0,08	
Presión de aire [MPa]	0,21	
Temperatura de precalentamiento [°C]	≈300	
Velocidad de la antorcha [cm/s]	0,59	
Velocidad del porta muestras [RPM]	116	
Rotojet	RPA3	

Tabla 5-3. Parámetros variables de proyección térmica por llama oxiacetilénica

Código de la muestra	Flujo de materia prima [g/min]	Pases de proyección
FSG1	6,6 ± 0,1	10
FOM1	7,5 ± 2,1	10
FOM2	3,3 ± 0,3	24
FOM3	6,6 ± 1,8	12
FOM4	9,3 ± 1,5	10
FOM5	11,3 ± 3,2	10
FOM6	8,0 ± 0,8	10

5.2.2 ELABORACIÓN DE RECUBRIMIENTOS MEDIANTE PROYECCIÓN TÉRMICA POR PLASMA ATMOSFÉRICO (APS)

Durante la pasantía doctoral, se realizó una estadía en el *Institute de Recherche sur les Céramiques (IRCER)* de la Universidad de Limoges en Francia, bajo la supervisión de la profesora Hélène AGEORGES, durante la cual se elaboraron los recubrimientos por APS.

El equipo utilizado para elaborar los recubrimientos consta de una antorcha de plasma de arco de referencia Sulzer Metco-PTF4[®] (*Wolhenm Uisse*), la cual posee dos electrodos. Un cátodo de tungsteno dopado con Torio con un diámetro de 10 mm y extremo cónico de 40° de ángulo y un ánodo de cobre con forma de boquilla, el cual posee un diámetro interno de 7 mm y una longitud de 28 mm. El enfriamiento del equipo se hace mediante la circulación de agua a 2 MPa de presión. Los polvos son alimentados a la fuente térmica de manera radial y externa, utilizando un inyector ubicado a 5 mm en dirección axial y a 7 mm en sentido radial de la boquilla de la antorcha. Para la inyección de los polvos se utilizó un sistema conformado por un distribuidor neumático. La temperatura de los sustratos se controla mediante un sistema de refrigeración por aire comprimido. El control de los caudales de los gases de plasma, así como el de los gases de arrastre que transportan los polvos, se realizan mediante caudalímetros máscicos, mientras que los caudales de aire del sistema de refrigeración se regulan mediante rotámetros. La temperatura de los sustratos y de los depósitos en construcción se mide mediante un pirómetro infrarrojo monocromático *Ircon minIRT* que permite mediciones de temperatura entre 0 y 600 °C. Las muestras se colocan en un porta muestras cilíndrico que gira a 164 rpm correspondiente a una velocidad lineal de 1 m/s.

El montaje de los sustratos en la antorcha de plasma se presenta en la Figura 5-2. Por su parte, los parámetros utilizados para la fabricación de los recubrimientos por la técnica de APS se muestran en la Tabla 5-4. Entre los parámetros presentados se encuentra el CPSP, (cuya sigla corresponde a su nombre en inglés: *Critical Plasma Spray Parameters*), este parámetro es un indicador de la energía usada durante el proceso de APS y se define en la Ecuación (5-1).

$$CPSP = \frac{\text{Voltaje [V]} \times \text{Corriente [A]}}{\text{Flujo de gas primario} \left[\frac{ft^3}{h} \right]} \quad (5-1)$$

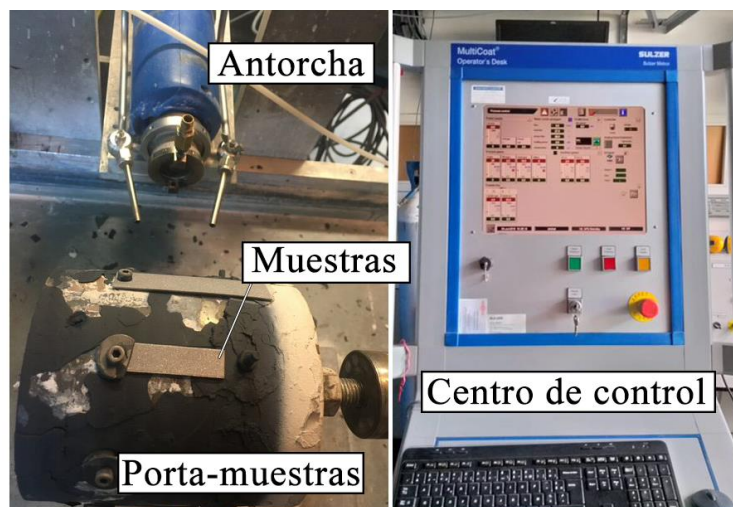


Figura 5-2. Montaje en equipo de proyección térmica por plasma atmosférico.

Tabla 5-4. Parámetros utilizados para la elaboración de recubrimientos mediante APS.

PARÁMETROS DE ALIMENTACIÓN			
Materia prima	SG107 [®]	OM6221 [®]	
Código de la muestra	PSG1	POM1	POM2
Tasa de alimentación de polvo [g/min]	30	30	10
Diámetro del inyector de polvo [mm]	1,8		
Distancia de proyección [mm]	100		
Presión de argón [MPa]	0,4		
Flujo de argón [L/min]	5		
CONDICIONES DE GENERACIÓN DE PLASMA			
Argón [L/min]	45		
Hidrógeno [L/min]	15		
Voltaje [V]	71,4		
Corriente [A]	600	600	500
CPSP	449	449	374
Potencia [KW]	42,8	42,8	35,7
Entalpía [MJ/kg]	17,1		14,3
Pases de proyección térmica	19	35	19

Los valores de entalpía del jet de plasma empleado para la elaboración de los recubrimientos se calcularon haciendo uso del software *Jets&Poudres*[®] a partir de una mezcla de gases de argón e hidrógeno de 45 y 15 L/min respectivamente, con los valores de corriente y voltaje que se presentan en la Tabla 5-4, asumiendo una eficiencia energética del 50%.

5.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

5.3.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Se midió la rugosidad media aritmética (R_a) de la superficie de los recubrimientos obtenidos, con base en la norma ASTM D7127 [132], usando un perfilómetro *Taylor Hobson Surtronic S128*, con el fin de identificar si existe relación entre el porcentaje de ZPF en la estructura del recubrimiento y su rugosidad. Posteriormente, los recubrimientos se prepararon de acuerdo con lo indicado en la norma ASTM E1920-03 [133] para ser caracterizados en su sección transversal. Para tal efecto, los recubrimientos depositados sobre sustratos en forma de disco se embebieron en resina epóxica de baja contracción durante el curado y se cortaron de forma compresiva en un equipo *Isomet 1000* utilizando un disco diamantado 15LC, ambos de marca *Buehler*. Posteriormente, se desbastó la sección transversal de las muestras recubiertas con papel abrasivo de carburo de silicio, utilizando la serie con tamaños de granos: P600, P1000, P1200, P1500, P2000, P2200 y P2500. Finalmente, se realizó un pulido con suspensiones de partículas de alúmina con tamaños de 5, 3 y 1 μm . La velocidad de rotación en la máquina de pulido fue entre 200-300 rpm, acorde a lo estipulado en la norma antes mencionada, con el fin de minimizar el desprendimiento de material del recubrimiento que pudiera generar resultados erróneos en los análisis.

Se determinó el espesor, el porcentaje de zonas parcialmente fundidas y la porosidad de los recubrimientos utilizando el software libre de análisis de imágenes *ImageJ*. El espesor se evaluó tomando 5 medidas por imagen, de al menos 10 imágenes, según lo estipulado por la norma ASTM B487-85 [134]. El porcentaje de porosidad fue determinado siguiendo el método B de la norma ASTM E2109 [135], a partir de campos de visión tomados de tal manera que se abarcó la mayor área posible del recubrimiento. Las ZPF se cuantificaron mediante análisis digital de imagen a partir de 10 campos de visión de los recubrimientos usando la misma magnificación entre ellas. Para discernir entre porosidad y ZPF en los campos de visión obtenidos, se realizan dos medidas por imagen: *i*) Una medida completa, donde se cuantifica tanto la porosidad como las ZPF y *ii*) la medida del porcentaje de ZPF; finalmente, el porcentaje de porosidad es el resultado de la resta de la primera medida (ZPF + porosidad) menos el porcentaje de área correspondiente a la segunda medición (ZPF).

La morfología de las ZPF fue clasificada en términos de su esfericidad, haciendo uso del factor de forma, el cual relaciona el diámetro mayor y menor de una elipse que circunscribe cada zona. Las imágenes usadas para los análisis descritos se tomaron en un microscopio óptico marca *Nikon*, referencia *Eclipse MA100* con una cámara *Nikon DS-FI2*.

Además, se realizaron barridos mediante la técnica de MEB en el microscopio JEOL JSM-6490LV, con el fin de corroborar las diversas características estructurales identificadas mediante microscopía óptica, como son: La porosidad y existencia de grietas, así como la morfología y distribución de las ZPF. Así mismo, se realizó un barrido composicional a diferentes zonas de la sección transversal de los recubrimientos, con el fin de identificar las diferencias en la distribución de Al_2O_3 y TiO_2 dentro de las características estructurales de los recubrimientos;

para lo cual se utilizó el detector de rayos X (EDS) acoplado al microscopio electrónico de barrido.

5.3.2 CARACTERIZACIÓN DE FASES CRISTALINAY AMORFA

Se identificaron y cuantificaron las fases cristalográficas presentes en los recubrimientos, utilizando la técnica de difracción de rayos X con un difractómetro de referencia *Bruker D8 AdvanceTM* con radiación de $\text{CuK}\alpha$. A partir de los difractogramas obtenidos se identificaron las fases cristalinas utilizando el software *X'pert High Score* de *Panalytical* y posteriormente se cuantificaron por el método de Rietveld empleando el software *MAUD*. Por su parte, el contenido de fase amorfa se calculó mediante la aproximación de *Le Bail* para la sílice amorfa, que asume que esta fase es similar a un sólido nanocristalino haciendo que el largo alcance de la red cristalina se pierda; esta aproximación se ha usado para analizar patrones semicristalinos de varios cerámicos, incluida la alúmina [136], [137]. Estos análisis fueron llevados a cabo durante una pasantía doctoral realizada en el Instituto de Cerámica y Vidrio, en Madrid-España, bajo la tutoría de la Doctora Carmen Baudín.

Los picos de difracción fueron tomados en un ángulo 2θ entre 10 y 70 grados con un paso de 0,01313 grados y tiempo por paso de 3,15 segundos.

5.3.3 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

La evaluación de la dureza se realizó sobre la superficie pulida de los recubrimientos, empleando un microindentador *Shimadzu G20 seriesTM*, de acuerdo con lo establecido en las normas ASTM C1327-15 [84] y ASTM C1326-13 [85] para indentaciones Vickers y Knoop respectivamente. La superficie de los recubrimientos fue pulida siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente para el pulido de la sección transversal de los mismos. Con el fin de determinar la carga crítica a la cual la recuperación elástica del recubrimiento es baja respecto a su deformación plástica, sin que se presente agrietamiento excesivo, se realizó una curva de calibración variando la carga entre 100 y 500 gf, llevando a cabo 10 medidas por cada carga. A partir de lo anterior se reduce la posibilidad de subestimación y de sobreestimación de la dureza del recubrimiento. Por otro lado, la dureza Knoop fue medida para calcular el módulo de elasticidad (E), utilizando el método propuesto por Marshall et al., mencionado en el apartado 3.3.2 haciendo uso de la Ecuación (3-23). Para lo anterior, se realizaron 20 indentaciones Knoop por cada muestra, aplicando la carga crítica durante 15 s, produciendo huellas distribuidas en toda la superficie de la muestra.

Debido a las diferentes características estructurales presentes en los recubrimientos, como ZPF, ZCF, poros y grietas, inherentes al proceso utilizado para su elaboración, así como a las diferentes fases cristalinas y amorfa que lo conforman, los valores de sus propiedades mecánicas tienden a ser ampliamente dispersos, pues su comportamiento depende del área evaluada. Por esta razón se utilizó la herramienta estadística propuesta por *Weibull*, para analizar los resultados de las propiedades mecánicas medidas y así identificar si estas poseen una tendencia

monomodal, o si es bimodal. La distribución de *Weibull* se ha utilizado para el análisis de propiedades mecánicas de materiales frágiles, entre ellos recubrimientos cerámicos, donde la premisa principal es que la resistencia del material en uso dependerá de su valor más bajo o su mayor debilidad [138]; lo que en el caso de recubrimientos cerámicos, estará relacionado con las grietas, poros u otras características estructurales que pueden ser elementos concentradores de esfuerzo y que consecuentemente afectan el desempeño global del material, generando posibles fallas a valores de esfuerzos inferiores a lo esperado teóricamente.

La distribución de Weibull de dos parámetros se describe así:

$$\ln \left\{ \ln \left[\frac{1}{1 - F(x)} \right] \right\} = \beta [\ln(x) - \ln(x_0)] \quad (5-2)$$

De donde, $F(x)$ se obtiene disponiendo los datos en orden ascendente y se define como:

$$F(x) = \frac{i - 0,5}{n} \quad \text{con } i = 1, 2, 3 \dots n \quad (5-3)$$

i corresponde al i -ésimo elemento del conjunto de datos ordenados de manera ascendente y n es el número total de datos.

Con el fin de evaluar el comportamiento mecánico de los recubrimientos a un nivel más discreto, con medidas sensibles a las diferencias en composición y fases cristalinas presentes, y además evitando el efecto de la porosidad y grietas, se optó por realizar mediciones de dureza y modulo elástico efectivo o reducido a partir de nanoindentación con una punta tipo Berkovich en un equipo de indentación instrumentada *CETR UMT 1136257.F05 build 1281* con AFM integrado, disponible en el Instituto de Cerámica y Vidrio de Madrid-España. Las medidas se hicieron a lo largo de la superficie transversal de los recubrimientos en matrices de indentaciones de 3x3, con distancias de 50 μm entre huellas, con velocidad de carga y descarga constante, la carga máxima aplicada fue de 50 mN.

Los modelos desarrollados por Anstis, Lawn, Marshall y Evans, presentados en el apartado 3.3.3, para el cálculo de la tenacidad a la fractura mediante indentación Vickers parten de dos supuestos principales: *i*) Que las características estructurales del material son más pequeñas que la longitud de las grietas generadas por indentación, y *ii*) Que el material tiene un comportamiento isotrópico. Los recubrimientos elaborados por proyección térmica no caben dentro de estos supuestos debido a que su estructura conformada por el apilamiento de laminillas le confiere un comportamiento anisotrópico y, por lo tanto, una grieta no se propagará igual entre los límites entre laminillas que a través de ellas; es decir, en sentido paralelo o perpendicular a la interfaz recubrimiento/sustrato, respectivamente. De igual modo, las características estructurales, como las laminillas y las ZPF, poseen dimensiones comparables con las longitudes de grieta obtenidas por indentación, lo que invalida el primer supuesto. Por esta razón, en el presente estudio se evaluó desde un punto de vista cualitativo y semicuantitativo la propagación de grietas generadas por ensayos de flexión en tres puntos y por indentación Vickers, a través de las características estructurales (interfaz entre laminillas, ZPF y porosidad) de recubrimientos separados del sustrato.

Con base en lo anterior, sobre la sección transversal de cada recubrimiento se realizaron 10 indentaciones Vickers con una carga de 500 gf, generando grietas que se analizaron mediante microscopía óptica y MEB; evaluando su longitud, ancho, trayectoria preferencial e interacción con las características estructurales ya mencionadas.

Con el fin de evaluar la respuesta de las características estructurales de los recubrimientos al crecimiento de grietas generadas por esfuerzos de tracción, aplicados en volúmenes del material más representativos que los involucrados en la microindentación, se realizaron ensayos de flexión en tres puntos con base en la norma ASTM E855 [139] a los recubrimientos separados de los sustratos, con la configuración mostrada en la Figura 5-3, se utilizó una separación entre los puntos de apoyo de 3 cm y velocidad de aplicación de carga constante de 0,01 mm/min.; en un equipo *Shimadzu AGSX 50KN* de doble columna, teniendo en cuenta los parámetros usados por García et al. [140] donde se buscaba obtener una grieta estable en cerámicos de mullita. La sección trasversal fracturada de los recubrimientos se analizó mediante microscopía óptica y MEB.

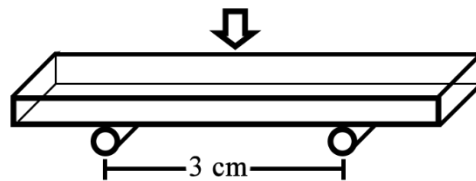


Figura 5-3. Esquema de aplicación de esfuerzo en ensayo de flexión en 3 puntos.

6 RESULTADOS Y ANÁLISIS

6.1 CARACTERIZACIÓN DE MATERIA PRIMA

6.1.1 SUSTRATOS

Los resultados del análisis de la composición química de los sustratos utilizados para depositar los recubrimientos se presentan en la Tabla 6-1, a partir de lo cual se pudo corroborar que este material corresponde a un acero AISI-SAE 1020.

Tabla 6-1. Composición química de acero usado como sustrato.

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Fe
Material del sustrato	0,18	0,26	0,87	0,026	0,01	0,07	0,06	0,06	0,07	Balance
Acero AISI SAE 1020 [141]	0,18-0,23	--	0,3-0,6	0,04 _{max}	0,05 _{max}	--	--	--	--	--

6.1.2 POLVOS

La morfología de los polvos de partida se presenta en la Figura 6-1. De acuerdo con las imágenes de MEB, se pudo establecer que el polvo SG107[®], Figura 6-1 a, posee una forma angular e irregular que corresponde con las características de las partículas procesadas mediante molienda, la cual, en este caso, sería realizada después de la mezcla y fusión de alúmina y dióxido de titanio, como es reportado por la empresa fabricante. Por otro lado, se pudo establecer que el polvo OM6221[®] posee una morfología de alta esfericidad, con un hueco que se prolonga desde el centro hacia su superficie y le confiere una forma tipo dona, ver Figura 6-1 b, como la de las partículas aglomeradas mediante secado por aspersión (*Spray Drying*). Además, se pudo establecer que el tamaño de este polvo es de orden micrométrico y que cada granulo está constituido por partículas de menor escala que se unen entre sí, dejando espacios vacíos o poros. Según reporta la empresa fabricante de este polvo, las partículas de partida son de escala nanométrica, estas se mezclan y aglomeran para luego ser sometidas a un proceso de sinterización, provocando una fusión entre las partículas nanométricas de partida, generando nuevas partículas con tamaño entre 2 y 5 μm , las cuales conforman los aglomerados.

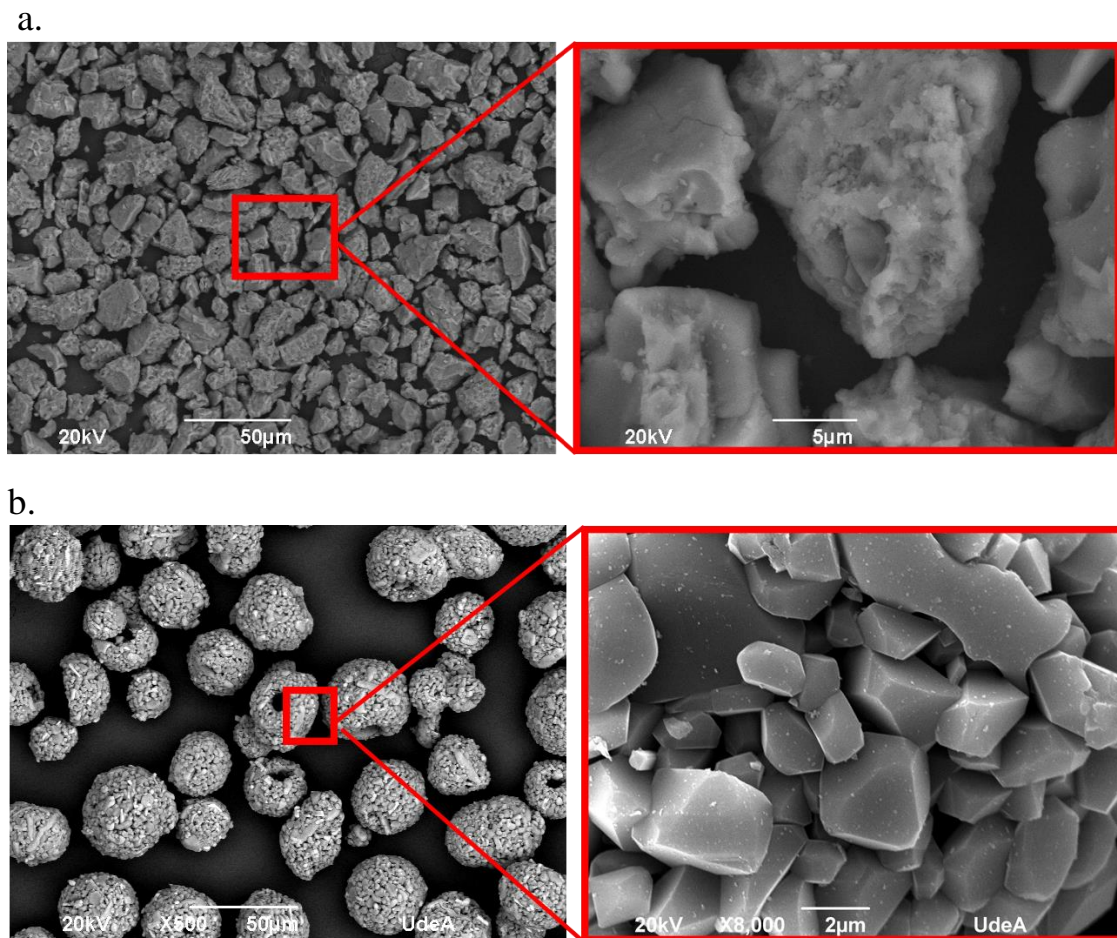


Figura 6-1. Morfología de los polvos utilizados para elaborar los recubrimientos. a. SG107[®] y b. OM6221[®].

La distribución granulométrica de los polvos, obtenida a partir de análisis de imagen, haciendo uso del software *imageJ* sobre micrografías MEB, es presentada en la Figura 6-2. Puede verse que ambos polvos poseen una distribución de tamaño monomodal. Por su parte, el polvo SG107[®] tiene una distribución de tamaño de partícula entre 11,1 μm (d10) y 21,7 μm (d90), mientras que el OM6221[®] tiene una distribución granulométrica entre 25,6 μm (d10) y 40,3 μm (d90), como se indica en la Figura 6-2 a y b, respectivamente. Cabe aclarar que la distribución granulométrica acá reportada para el polvo OM6221[®] corresponde a los aglomerados, mas no al tamaño de las partículas que los componen, las cuales poseen un diámetro promedio de $2,4 \pm 0,5 \mu\text{m}$. A partir de lo anterior, se puede indicar que las materias primas poseen una distribución de tamaño adecuada para la elaboración de recubrimientos por proyección térmica, la cual preferencialmente debe ser entre 10 y 45 μm para materiales con alto punto de fusión aplicados por APS [17]. Este rango garantiza que no haya partículas excesivamente grandes, que por su baja relación entre el área superficial y su volumen no alcanzan un estado fusión adecuado, y que tampoco haya partículas demasiado pequeñas que se aglomeren de manera descontrolada o no fluyan continuamente en los ductos de los equipos debido a su baja masa. El cumplimiento de este rango de tamaño de partícula debe ser más estricto en la elaboración de recubrimientos mediante el proceso de proyección térmica por combustión que por plasma,

RESULTADOS Y ANÁLISIS

debido a la menor energía térmica disponible para la fusión de las partículas. A pesar de que el polvo OM6221[®] posee un tamaño cercano al límite superior de lo deseado para este proceso, su morfología tipo dona favorece la distribución de calor por convección en el interior de las partículas.

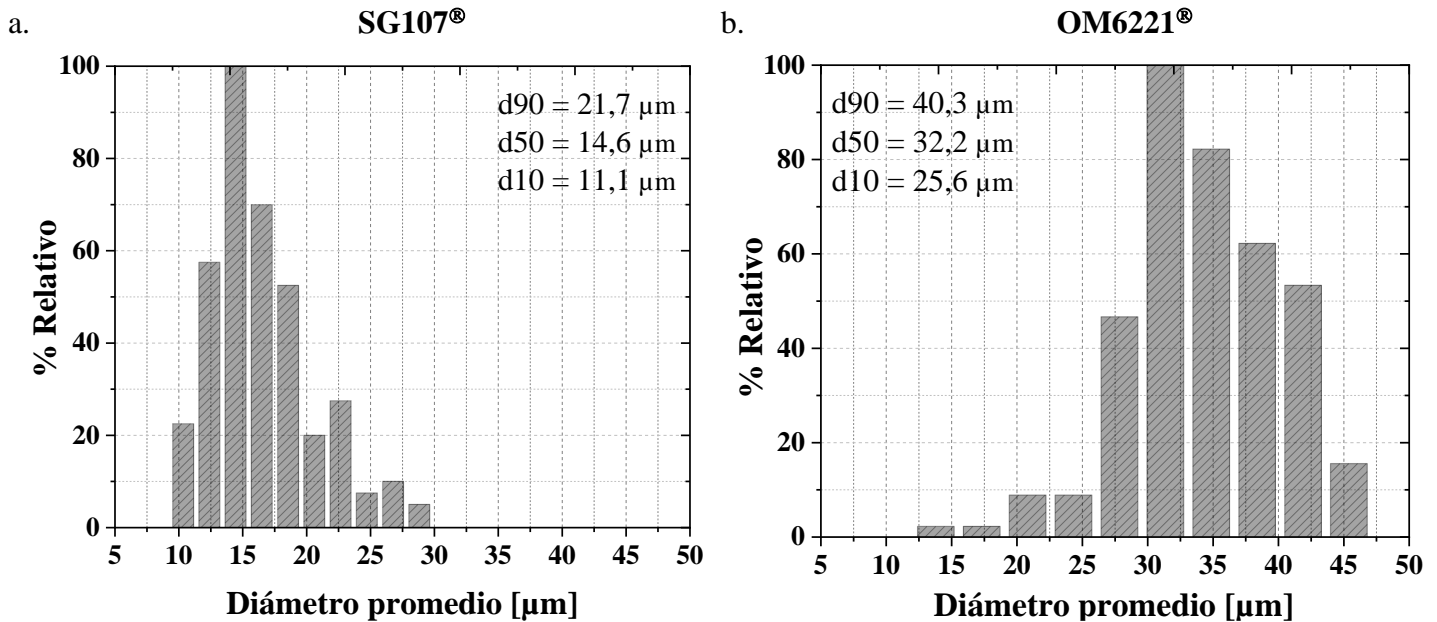


Figura 6-2. Distribución de tamaño de partícula de los polvos usados como material de partida. a. SG107[®] y b. OM6221[®].

En la Tabla 6-2 se presentan los resultados del análisis químico realizado mediante fluorescencia de rayos X, a partir de los cuales se pudo establecer que ambos polvos poseen una composición cercana a la nominal que es reportada por las casas productoras (87% en peso de Al_2O_3 + 13% en peso de TiO_2). Además de los componentes principales, se detectó la presencia de otros compuestos, entre ellos ZrO_2 , SiO_2 , y Fe_2O_3 , los cuales no suman más del 1% en peso y no influyen de forma significativa sobre la calidad de la materia prima ni sobre los recubrimientos obtenidos a partir de esta.

Tabla 6-2. Resultados del análisis de composición química realizado a los polvos de partida medida por FRX.

Polvo de partida	Porcentaje [peso]		
	Al_2O_3	TiO_2	Otros
SG107 [®]	$84,7 \pm 0,2$	$14,3 \pm 0,2$	<1
OM6221 [®]	$\sim 85,2 \pm 0,2$	$13,8 \pm 0,2$	<1

En la Figura 6-3 y en la Tabla 6-3 se muestran respectivamente los espectros de DRX y los resultados de la cuantificación de las fases presentes en los polvos de partida utilizados para elaborar los recubrimientos. Estos resultados permitieron establecer que estos polvos están constituidos principalmente por alúmina alfa ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$), seguida por el titanato de aluminio de tipo tialita (Al_2TiO_5), rutilo (TiO_2) en bajos porcentajes y alrededor de 1% de fase amorfa. Los

patrones utilizados tanto para la identificación como la cuantificación de las fases cristalinas, se obtuvieron de la base de datos COD (*Crystallography Open Database*) [142].

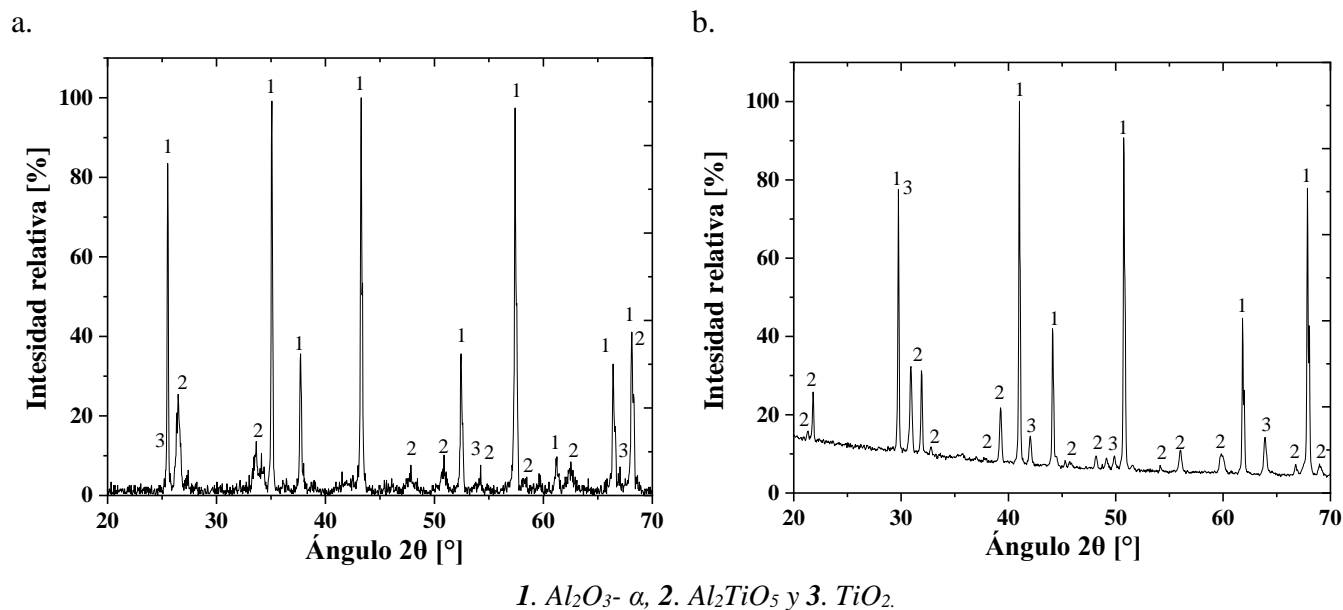


Figura 6-3. Espectro de difracción de rayos X de los polvos. a. SG107® y b. OM6221®.

Tabla 6-3. Cuantificación de fases cristalinas y amorfa, presentes en los polvos usados para elaborar los recubrimientos.

Polvo	$Al_2O_3-\alpha$	Al_2TiO_5	TiO_2	Amorfo
SG107®	73,6 ± 0,0	23,5 ± 2,2	1,5 ± 0,4	1,2 ± 0,4
OM6221®	75,6 ± 1,5	17,0 ± 0,5	5,5 ± 0,4	1,6 ± 0,7
Código COD	1000032	1000060	1530026	NA

Se realizaron medidas de composición química mediante EDS sobre zonas de partículas individuales de los polvos SG107® y OM6221® con el fin de establecer si su composición es homogénea, o si por el contrario hay zonas o partículas con mayores concentraciones de Al o de Ti, que puedan conllevar a un tratamiento térmico heterogéneo de las partículas en la llama o en el jet de plasma. Los resultados de estas medidas se presentan en la Figura 6-4.

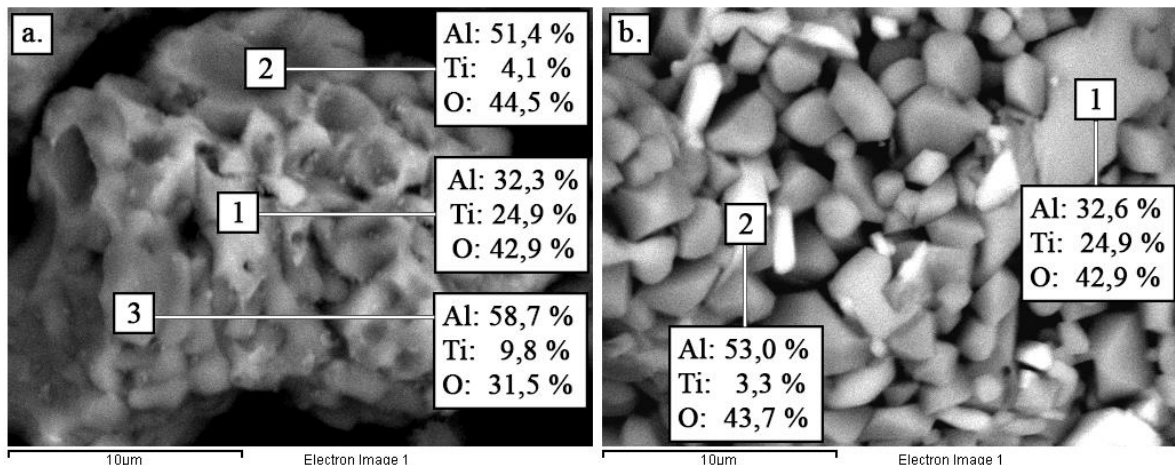


Figura 6-4. Partículas analizadas mediante la técnica de EDS. a. SG107[®] y b. OM6221[®].

Los resultados obtenidos indican que los puntos analizados sobre una misma partícula del polvo SG107[®], Figura 6-4 a, o sobre un aglomerado de OM6221[®], Figura 6-4 b, poseen diferentes porcentajes en peso de Al y Ti. Lo anterior permitió establecer que a pesar de que estos polvos son obtenidos a partir de una mezcla de Al₂O₃ con aproximadamente 14% en peso de TiO₂, como se mostró en la Tabla 6-2, durante su fabricación no se alcanza una distribución homogénea de los óxidos que los conforman. Estos gradientes de composición química pueden afectar el tratamiento térmico que experimentan las partículas en la llama o en el jet de plasma y son la razón por la cual en los espectros de difracción de rayos X se evidencia la presencia no solo de Al₂O₃-α, sino también de Al₂TiO₅. Esta última fase tiende a formarse a partir de la mezcla de alúmina con proporciones entre 20 y 45% en peso de TiO₂, lo que implica que, a pesar de que la mezcla general posee 14% de TiO₂ en peso, existen zonas enriquecidas de Ti que permiten la formación de titanatos, como se describe en el apartado 3.2.3. Es de tener en cuenta que el Al₂TiO₅ posee propiedades que difieren a la alúmina, tales como menor temperatura de fusión (1700 °C), módulo elástico (20 GPa) y dureza (7 GPa) [5], lo que podría afectar de manera negativa el desempeño de los recubrimientos, en el caso tal de que esta fase no sufra transformaciones durante el proceso de proyección térmica. Por otro lado, gracias al bajo punto de fusión del Al₂TiO₅, comparado con el de la alúmina y el dióxido de titanio, los polvos requerirán menor energía para alcanzar un estado de viscosidad adecuado para la formación de los recubrimientos.

6.2 RECUBRIMIENTOS

6.2.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Con base en los parámetros presentados en la Tabla 5-2, en la Tabla 5-3 y en la Tabla 5-4 se elaboraron recubrimientos con diferentes proporciones de ZPF en su estructura. Cabe recordar que estas ZPF además pueden tener diferentes grados de porosidad y diferente morfología lo cual se verá reflejado en el desempeño del recubrimiento [37], ver sección 3.2.2.

Se midió la rugosidad superficial de los recubrimientos como un primer indicador del grado de fusión que logran las partículas durante el proceso de proyección térmica utilizado para su elaboración. Se realizaron 10 medidas de la rugosidad media aritmética (Ra) de la superficie de cada recubrimiento, 5 en un sentido arbitrario y las demás en dirección normal a las primeras medidas, procurando cubrir toda el área de la probeta. En la Tabla 6-4 se presentan los resultados de la rugosidad medida sobre la superficie de los recubrimientos.

Tabla 6-4. Rugosidad media aritmética (Ra) de la superficie de los recubrimientos.

Recubrimiento	Ra [μm]
FSG1	$5,7 \pm 1,1$
FOM1	$10,1 \pm 1,2$
FOM2	$11,2 \pm 1,1$
FOM3	$11,2 \pm 1,1$
FOM4	$11,7 \pm 1,3$
FOM5	$11,9 \pm 1,2$
FOM6	$12,1 \pm 1,5$
PSG1	$4,1 \pm 0,6$
POM1	$7,1 \pm 1,3$
POM2	$7,7 \pm 1,1$

Puede verse como los recubrimientos elaborados a partir del polvo SG107[®] presentan menor rugosidad que los elaborados con el polvo OM6221[®], sea FS o APS; esto se debe a dos razones: la primera de ellas, relacionada con el tamaño de partícula, ya que como se mostró en la Figura 6-2, la distribución de tamaño de partícula de los polvos de SG107[®] es menor que la del polvo OM6221[®], y como ya se indicó, para una misma cantidad de energía termo-cinética suministrada a partículas de igual composición química y durante el mismo periodo de tiempo, como lo fue para los recubrimientos elaborados por FS, aquellas de menor tamaño logran un mayor grado de fusión. En el caso de los recubrimientos elaborados por APS, esta condición solo aplica entre PSG1 y POM1, ya que se depositaron bajo las mismas condiciones de generación de plasma, ver Tabla 5-4. La segunda razón para el menor valor de Ra en los recubrimientos elaborados a partir del polvo SG107[®], es que las partículas que constituyen este material son compactas, mientras que los aglomerados del polvo OM6221[®], a pesar de su morfología tipo dona, que puede favorecer la distribución de calor en su interior, son porosos. Las partículas compactas transfieren de manera más efectiva el calor hacia su interior que las porosas, mediante el mecanismo de conducción, lo que facilita su fusión, mientras que en las porosas se transfiere por radiación entre los vacíos del aglomerado.

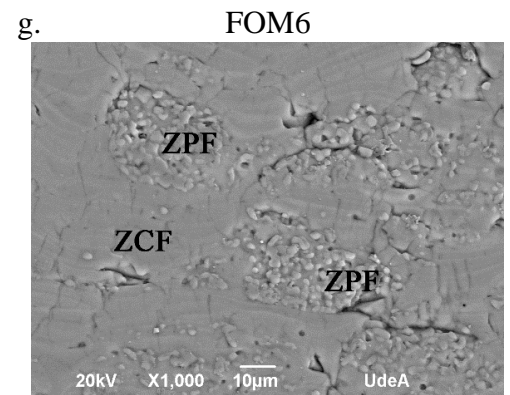
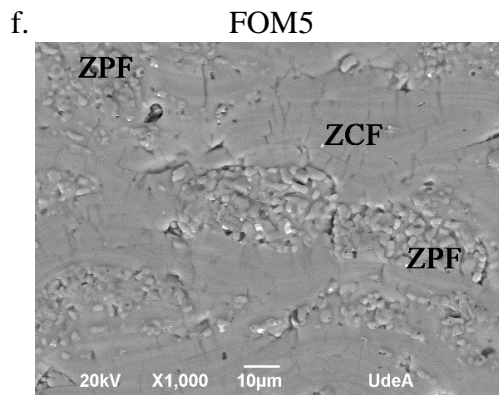
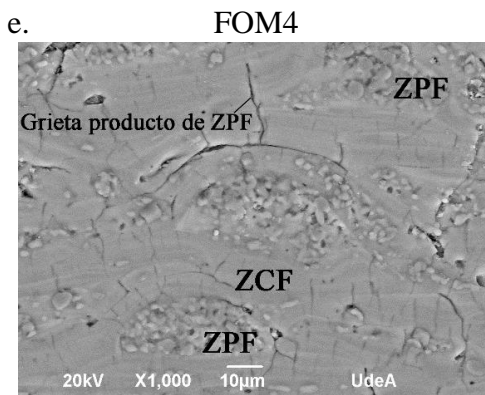
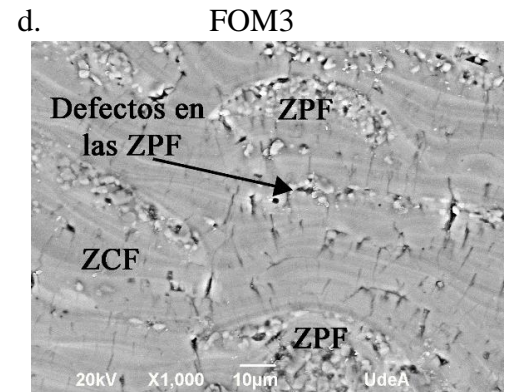
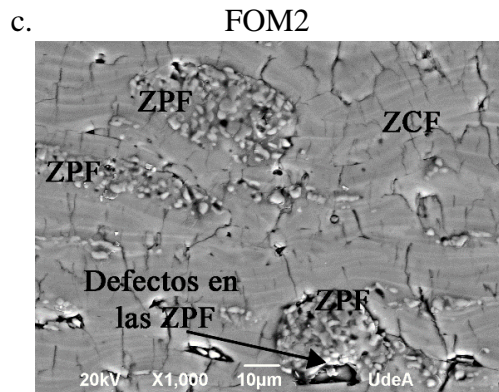
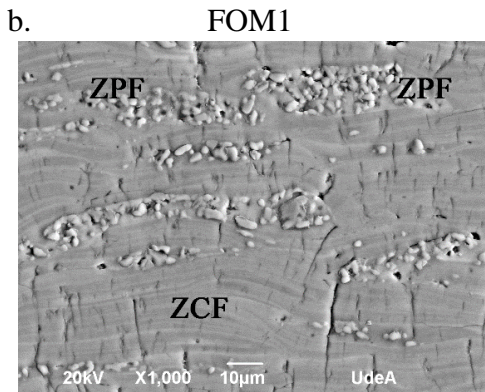
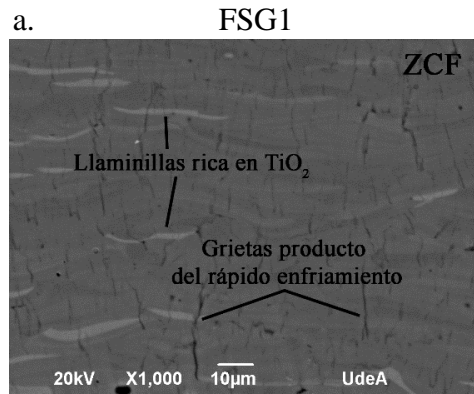
La sección transversal de los recubrimientos, analizada mediante MEB, se muestra en la Figura 6-5, en esta se puede identificar que poseen estructura lamelar constituida principalmente por las ZCF y los defectos característicos de los recubrimientos cerámicos elaborados por proyección térmica, como son los poros y las grietas verticales, que son producidos por fallas en el apilamiento de las partículas depositadas y por su rápido enfriamiento respectivamente. En las muestras de los recubrimientos depositados tanto por FS como por APS a partir del polvo SG107[®], además se identificaron algunas laminillas de tono más claro que el color característico del resto de la estructura lamelar. Por su parte, en los recubrimientos fabricados tanto por FS

como por APS, a partir del polvo OM6221[®] se evidenciaron ZPF, que están constituidas por partículas de orden submicrométrico que mantienen parte de la morfología del polvo de partida. A partir de lo anterior, se pudo establecer que los recubrimientos elaborados con el polvo SG107[®] presentan estructura monomodal, mientras que los elaborados con el polvo OM6221[®] tienen una estructura de tipo bimodal con diferentes cantidades de ZPF.

Así mismo, es evidente que en los recubrimientos elaborados con el polvo OM6221[®], las ZPF adoptan diferentes morfologías, algunas de forma más aplanada (similar a la de las laminillas), mientras que otras con tendencia circular, ver Figura 6-5. Esto es posible a los diferentes estados de fusión que alcanzan las partículas cuando son depositadas, lo cual estaría influenciado a la diferencia de entalpía y a la variación de la tasa de alimentación de materia prima.

A partir de las micrografías de la sección transversal de los recubrimientos, tomadas mediante microscopía óptica, se calculó el porcentaje de ZPF y de defectos (porosidad y grietas verticales, perpendiculares a la interfaz entre el sustrato y el recubrimiento), haciendo uso del software *ImageJ*. Para ello las imágenes de la estructura de los recubrimientos, en las que se identifican claramente las ZCF, las ZPF, la porosidad y las grietas verticales, se transformaron en un campo de visión binario, donde las regiones negras corresponden a las grietas, a la porosidad y a las ZPF del recubrimiento, mientras que las blancas a las ZCF. A partir de esta representación binaria total se calculó el primer porcentaje de componentes estructurales de los recubrimientos. Posteriormente, la imagen original fue tratada digitalmente para seleccionar solo las ZPF, discriminando las demás características estructurales, obteniendo así una segunda imagen que se sometió a la misma transformación binaria. En este caso las regiones negras corresponden a las ZPF y las blancas al resto de características estructurales de cada recubrimiento, obteniendo así la representación binaria a partir de la cual se calculó el porcentaje de ZPF, como se ilustra en la Figura 6-6.

Recubrimientos elaborados por FS



Recubrimientos elaborados por APS

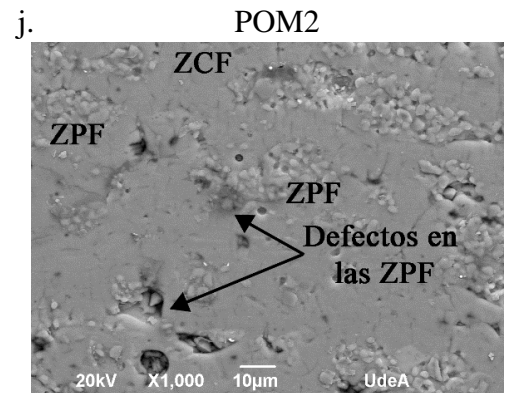
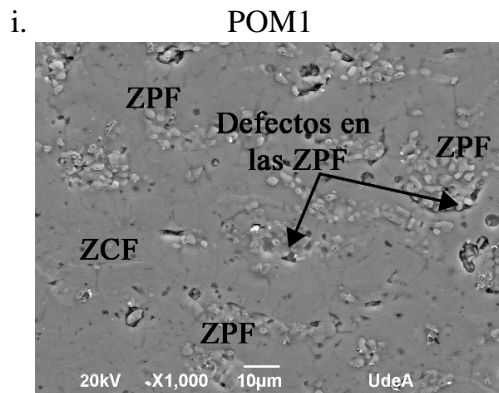
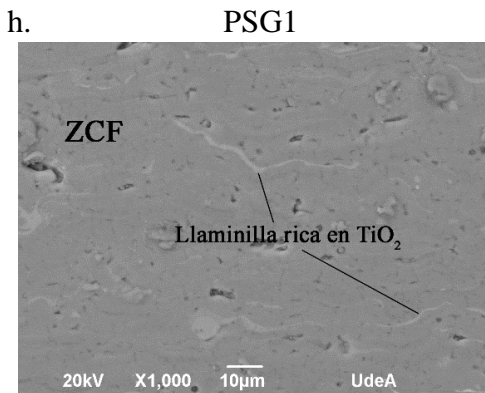


Figura 6-5. Imágenes MEB de la sección transversal de los recubrimientos a. FSG1, b. FOM1, c. FOM2, d. FOM3, e. FOM4, f. FOM5, g. FOM6, h. PSG1, i. POM1 y j. POM2.

RESULTADOS Y ANÁLISIS

El porcentaje de defectos en la estructura de cada recubrimiento se determinó a partir de la diferencia del porcentaje de zonas negras calculado en la primera y en la segunda binarización. A partir de las mismas micrografías se realizaron las medidas correspondientes al espesor de los recubrimientos. Los resultados se reportan en la Tabla 6-5. Cabe resaltar que en esta tabla no se reportan valores del porcentaje de ZPF para los recubrimientos elaborados a partir del polvo SG107®, ya que como se indicó anteriormente su estructura es monomodal.

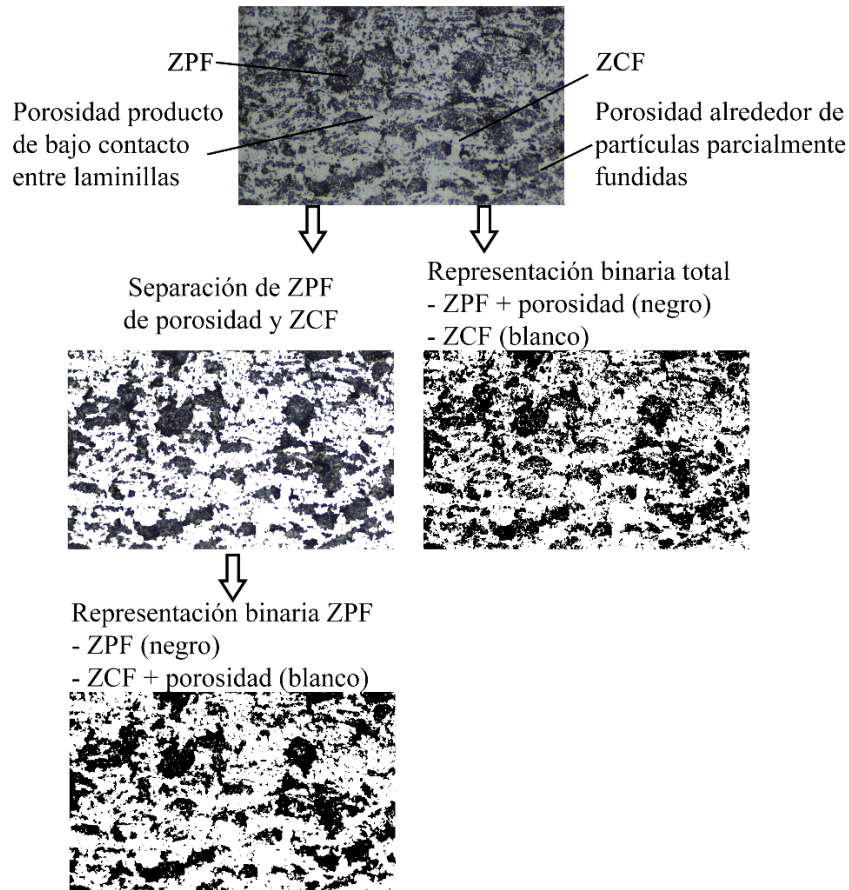


Figura 6-6. Imágenes del proceso de binarización realizado para la cuantificación de ZPF y defectos presentes en la estructura de los recubrimientos.

Los resultados de la Tabla 6-5 hacen evidente que el porcentaje de defectos presentes en la estructura de los recubrimientos no presentan grandes variaciones entre ellos, aunque los depositados mediante APS tienden a tener un menor contenido de defectos. El porcentaje de defectos para los recubrimientos depositados mediante FS es entre $6,1 \pm 2,5\%$ y $9,4 \pm 0,6\%$, mientras que para los recubrimientos elaborados por APS es entre $4,4 \pm 2,8\%$ y $6,9 \pm 2,3\%$. Cabe resaltar que el alto porcentaje de defectos en la muestra FOM6 está relacionado con su alto porcentaje de ZPF, en cuyo alrededor se presenta porosidad a causa del mal apilamiento de las laminillas, que ocurre durante la formación de la estructura de los recubrimientos, como se observa en la Figura 6-5 g.

Tabla 6-5. Resultados del porcentaje de defectos y de ZPF, así como del espesor de los recubrimientos estudiados en función de la energía de la fuente térmica y de la tasa de alimentación de polvo.

Recubrimiento	Pases de proyección	Alimentación [g/min]	Defectos [%]	ZPF [%]	Espesor [μm]
FSG1	10	$6,6 \pm 0,1$	$6,6 \pm 2,1$	0	308 ± 11
FOM1	10	$7,5 \pm 2,1$	$7,2 \pm 0,6$	$12,9 \pm 1,5$	308 ± 17
FOM2	24	$3,3 \pm 0,3$	$6,4 \pm 2,4$	$22,1 \pm 2,1$	309 ± 14
FOM3	12	$6,6 \pm 1,8$	$6,1 \pm 2,5$	$24,0 \pm 3,0$	312 ± 18
FOM4	10	$9,3 \pm 1,5$	$6,1 \pm 1,1$	$27,2 \pm 2,1$	313 ± 14
FOM5	10	$11,3 \pm 3,2$	$6,7 \pm 2,6$	$32,5 \pm 3,0$	369 ± 16
FOM6	10	$8,0 \pm 0,8$	$9,4 \pm 0,6$	$43,5 \pm 3,6$	328 ± 15
PSG1	19	30	$5,2 \pm 1,9$	0	263 ± 9
POM1	35	30	$6,9 \pm 2,3$	$36,9 \pm 3,9$	212 ± 11
POM2	19	10	$5,8 \pm 1,7^*$	$47,7 \pm 2,9$	225 ± 14

* El bajo valor en el porcentaje de defectos del recubrimiento POM2, a pesar de poseer mayor porcentaje de ZPF, en comparación a POM1, se debe a la manera en que se realiza la medida; esta depende de un área problema, la cual, para este caso, posee un $47,7 \pm 2,9$ % de ZPF, lo que reduce significativamente la posibilidad de detectar defectos no asociados directamente a las mismas ZPF. Por ende, es posible que el valor real de defectos en dicho recubrimiento sea mayor al reportado.

Aunque es de esperar que los recubrimientos elaborados mediante APS posean menor porosidad que los depositados por FS, gracias a su mayor capacidad para fundir la materia prima, lo que promueve un mejor apilamiento de las partículas, también es de esperar que entre más alta sea la temperatura que alcance el proceso, mayor será la tasa de enfriamiento y, por lo tanto, aumentará la generación de grietas verticales. Esta sería la principal causa por la cual la diferencia de defectos entre los recubrimientos depositados por APS y por FS no es mayor, a pesar de la gran diferencia de entalpía de los dos procesos de proyección térmica.

Generalmente, los recubrimientos cerámicos depositados mediante proyección térmica por plasma atmosférico contienen porcentajes de porosidad de hasta el 10 y por FS de hasta el 20% [3], [4], lo que indica que los parámetros utilizados para la fabricación de los recubrimientos utilizados en este estudio promovieron la formación de un bajo contenido de defectos estructurales.

En lo que respecta a la cantidad de ZPF presentes en los recubrimientos, es evidente que se lograron variaciones importantes a partir de la entalpía de la fuente térmica y de la cantidad del polvo (OM6221[®]) alimentado a ella. El porcentaje de ZPF en los recubrimientos elaborados mediante FS varió entre $12,9 \pm 1,5$ % y $43,5 \pm 3,6$ %, mientras que en los depositados por APS esta variación fue entre $36,9 \pm 3,9$ % y $43,5 \pm 3,6$ %. No obstante, para las muestras FOM1 y FOM6, elaboradas a una tasa de alimentación de $7,5 \pm 2,1$ g/min y $8,0 \pm 0,8$ g/min, respectivamente, no se presentó la misma tendencia sobre el aumento del porcentaje de ZPF respecto a la tasa de alimentación, ver Figura 6-7 a, lo cual podría estar asociado a variaciones no esperadas en la potencia suministrada al electroimán durante la elaboración del recubrimiento, las cuales conllevan a cambios en la tasa de alimentación del polvo que no

RESULTADOS Y ANÁLISIS

pueden identificarse debido a que las medidas de flujo de la materia prima se realizan antes y después del proceso, más no durante el mismo. Por lo anterior, durante la elaboración de estas dos muestras de recubrimiento el volumen de material suministrado a la antorcha en un momento dado pudo ser diferente al reportado. Sin embargo, es importante resaltar que esto no compromete los objetivos de este estudio, pues su foco es analizar recubrimientos con diferente contenido de ZPF en su estructura.

Al comparar los resultados de rugosidad de la Tabla 6-4 con el porcentaje de ZPF presente en los recubrimientos elaborados a partir del polvo OM6221[®], Tabla 6-5, se evidencia que hay un aumento en el valor de Ra , el cual es directamente proporcional con la variación en el porcentaje de ZPF en su estructura.

Así mismo, se pudo establecer que los recubrimientos fabricados mediante FS alcanzaron un espesor entre $308 \pm 11 \mu\text{m}$ y $369 \pm 16 \mu\text{m}$, mientras que los depositados por APS poseen un espesor entre $212 \pm 11 \mu\text{m}$ y $263 \pm 90 \mu\text{m}$, lo que indica que a pesar de la menor tasa de alimentación (entre $3,3 \pm 0,3 \text{ g/min}$ y $11,3 \pm 3,2 \text{ g/min}$ para FS frente a una tasa de alimentación entre 10 y 30 g/min para APS) la eficiencia en el depósito de las partículas proyectadas por la llama oxiacetilénica es superior a la lograda por el jet de plasma. Lo anterior se debe a que en el proceso APS la inyección de las partículas es radial, mientras que en el proceso de FS la inyección es axial y además a que el jet de plasma es mucho más turbulento que la llama oxiacetilénica, lo que dificulta respectivamente, el ingreso y el paso de las partículas por la zona más energética de la fuente de calor y por lo tanto, en el proceso de proyección térmica por plasma hay más partículas que no logran el grado de fusión requerido para formar el recubrimiento que en el proceso de combustión por llama oxiacetilénica.

Por su parte, dentro de los recubrimientos elaborados mediante FS no se evidencian cambios significativos en el espesor del recubrimiento a causa de la variación en la tasa de alimentación del polvo de partida, teniendo en cuenta que para las menores tasas de alimentación ($3,3 \text{ g/min}$ y $6,6 \text{ g/min}$ para FOM2 y FOM3 respectivamente) se aplicaron más pases de proyección para así lograr un espesor aproximado al de las demás muestras. No obstante, con la máxima tasa de alimentación ($11,3 \pm 3,2 \text{ g/min}$), se alcanzó el mayor espesor de recubrimiento ($369 \pm 16 \mu\text{m}$). Lo anterior indica que, aunque puede existir un efecto de la tasa de alimentación de polvo sobre el espesor de la capa depositada, las variaciones en el flujo de materia prima utilizados para depositar la mayoría de los recubrimientos no fueron suficientes para provocar cambios significativos en el espesor de las muestras; ver Figura 6-7 b, . Esto es positivo para los propósitos de este estudio, pues un aumento significativo en el espesor de los recubrimientos incrementaría las tensiones residuales que se generan en ellos y en consecuencia produciría variaciones en su comportamiento mecánico [143]. Por esta misma razón, durante la selección de los parámetros utilizados para la elaboración de los recubrimientos, se trató de que los elaborados por APS tuvieran un espesor inferior a los depositados por FS, pues la mayor entalpía del jet de plasma podría promover la generación de esfuerzos residuales de mayor magnitud que los producidos por llama.

Puede verse en los recubrimientos elaborados por FS y APS, tanto en los monomodales como en los bimodales, la formación de grietas verticales producto del rápido enfriamiento, Figura

6-5. Por su parte, se percibe la formación de grietas que circundan las ZPF a medida que aumenta su porcentaje dentro de la estructura de los recubrimientos. Las principales causas para la formación de estas grietas son: *i)* La baja cohesión entre la interfaz de las partículas fundidas y las ZPF, *ii)* la diferencia entre sus coeficientes de expansión y contracción térmica y *iii)* que las ZPF generen superficies irregulares, cuya forma es difícil de copiar para las partículas fundidas que se apilan sobre ellas, provocando además de grietas, vacíos Figura 6-5 c, d, e y g. Es de notar como el recubrimiento FOM2 parece presentar una mayor concentración de grietas verticales, Figura 6-5 c, fenómeno que puede atribuirse a la mayor cantidad de pases de aplicación del recubrimiento, ver Tabla 6-5, lo que genera mayor calentamiento y, por ende, mayores esfuerzos térmicos residuales.

A su vez, es de notar que alrededor de las ZPF de los recubrimientos fabricados por APS, se dan altas concentraciones de defectos, Figura 6-5 i y j. Según la teoría, mediante esta técnica deberían obtenerse menores porcentajes de defectos en comparación con FS [3], [4], sin embargo, el gran porcentaje de ZPF en estos recubrimientos hace que la concentración de defectos se equipare al de los recubrimientos manufacturados mediante FS.

Por otro lado, al contrastar el porcentaje de ZPF calculado sobre la sección transversal de los recubrimientos elaborados mediante un mismo proceso, con la rugosidad media aritmética (Ra), medida sobre la superficie de estos, se evidenció como la rugosidad aumenta con el porcentaje de ZPF, ver Figura 6-8, lo que indicaría que el valor de Ra puede ser un primer indicador de la presencia de ZPF en un recubrimiento. Por su parte, los recubrimientos elaborados con el polvo SG107[®], tanto por FS como por APS, son los que mostraron superficies de menor rugosidad, lo que es el reflejo del mayor estado de fusión y mejor apilamiento de las partículas, lo que se traduce en estructuras más homogéneas. Al comparar de manera general los recubrimientos elaborados mediante FS con aquellos depositados a partir de APS, es notable que los últimos alcanzan rugosidades más bajas a pesar de poseer porcentajes altos de ZPF, esto se debe a que la energía termo-cinética alcanzada mediante APS, la selección y el control adecuado de la tasa de materia prima, permiten la obtención de altos porcentajes de ZPF con morfologías similares a la de laminillas, lo que influye en el adecuado apilamiento y por ende menor rugosidad de los recubrimientos.

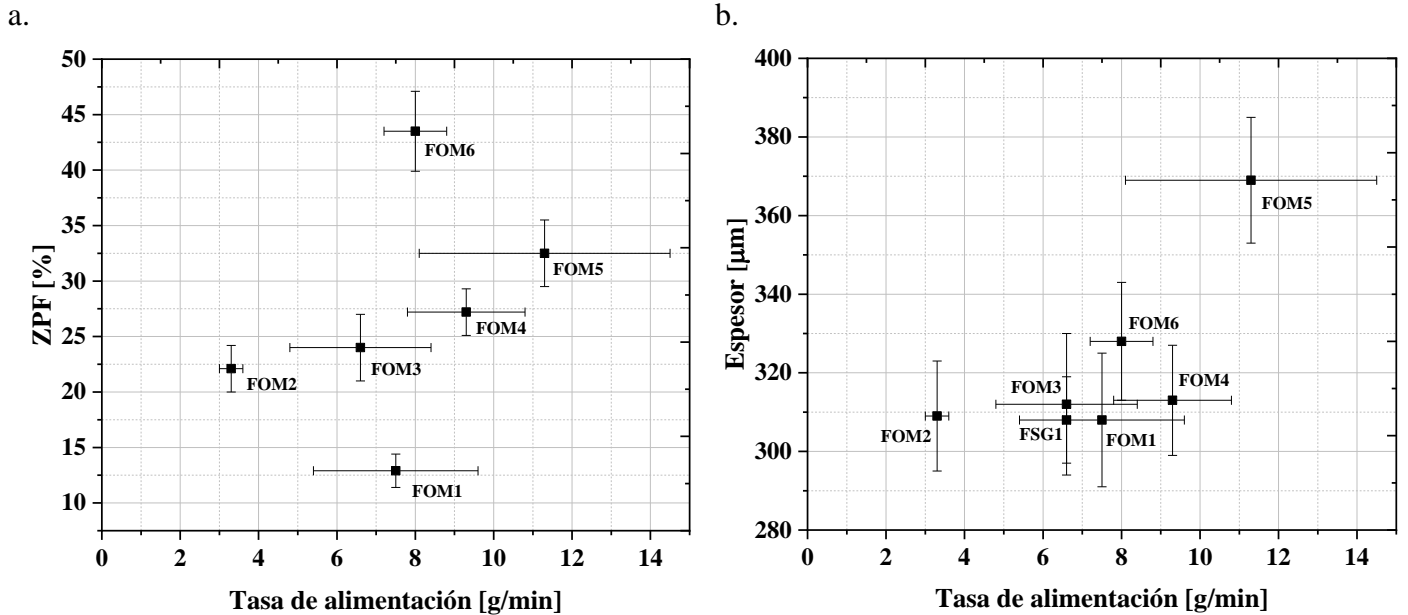


Figura 6-7. Relación entre la tasa de alimentación con a. el porcentaje de ZPF y b. el espesor de los recubrimientos elaborados por llama oxiacetilénica.

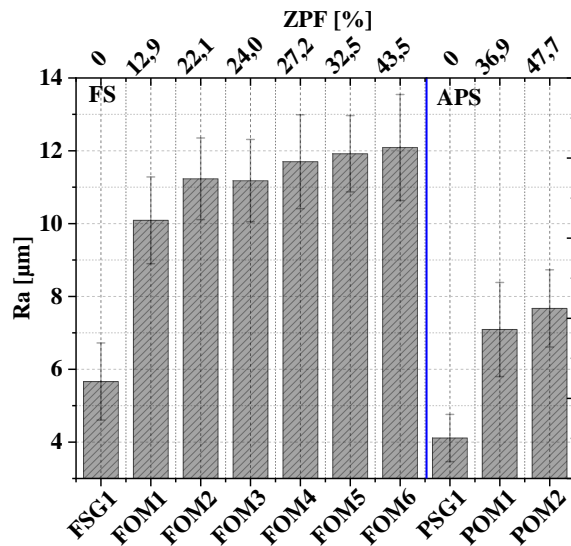


Figura 6-8. Comparación de los valores de rugosidad Ra respecto al porcentaje de ZPF.

Como se indicó anteriormente, la forma y el tamaño de las ZPF presentes en los recubrimientos elaborados con el polvo OM6221® dependen de su estado de fusión, el cual es producto de la energía adquirida durante su paso por la fuente térmica. Esto significa que las ZPF tenderán a ser esféricas (como el polvo de partida) cuando la energía recibida solo alcanza a fundir la superficie de cada aglomerado, como se requiere para que se adhiera a la estructura del recubrimiento. En caso contrario, la ZPF tendrá forma de laminilla si el aglomerado durante su paso por la fuente térmica, alcanza un estado de fusión que permita la penetración del líquido en los vacíos que hay en su interior [11], [35], [46] y una reducción suficiente de su viscosidad y con ello, su deformación cuando impacta a la superficie sobre la que es depositado.

De acuerdo con lo anterior, es importante identificar la morfología de las ZPF presentes en la estructura de los recubrimientos, ya que esta afectará el apilamiento de las partículas depositadas a su alrededor, generando porosidades o vacíos que son más evidentes cuando estas poseen una tendencia a ser esféricas. Con el fin de identificar la morfología de las ZPF, se midió la relación de aspecto (en inglés: *Aspect Ratio* - *AR*) con base en los diámetros de una elipse que circunscribe cada ZPF, así como su tamaño a partir del diámetro promedio de dicha elipse, como se ilustra en la Figura 6-9.

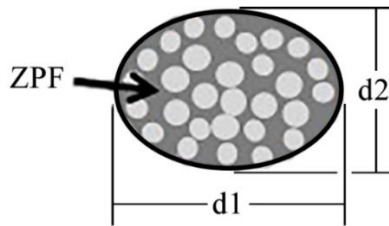


Figura 6-9. Caracterización morfológica de una ZPF.

La *AR* se calcula a partir de la siguiente ecuación, siendo *d1* y *d2* el diámetro mayor y menor de la elipse, respectivamente:

$$AR = \frac{d2}{d1} \quad (6-1)$$

Donde:

- $AR = 1$ Corresponde a una ZPF con forma esférica o casi esférica que logró un bajo grado de fusión durante la proyección térmica.
- $AR < 1$ Indica que la ZPF tiende a ser una laminilla que será más aplanada cuanto más cercano a cero sea el valor de *AR* y se produce cuando el aglomerado alcanza un alto grado de fusión e impacta a la superficie sobre la cual se deposita con la velocidad suficiente para su aplanamiento.

En la Figura 6-10, se presentan dos ejemplos de diferentes morfologías de ZPF, en la que es evidente que su forma es más esférica cuando el *AR* equivale a 0,77, ver Figura 6-10 a, que cuando este parámetro es de tan solo 0,42, ver Figura 6-10 b, en la que su forma es similar a la de una laminilla.

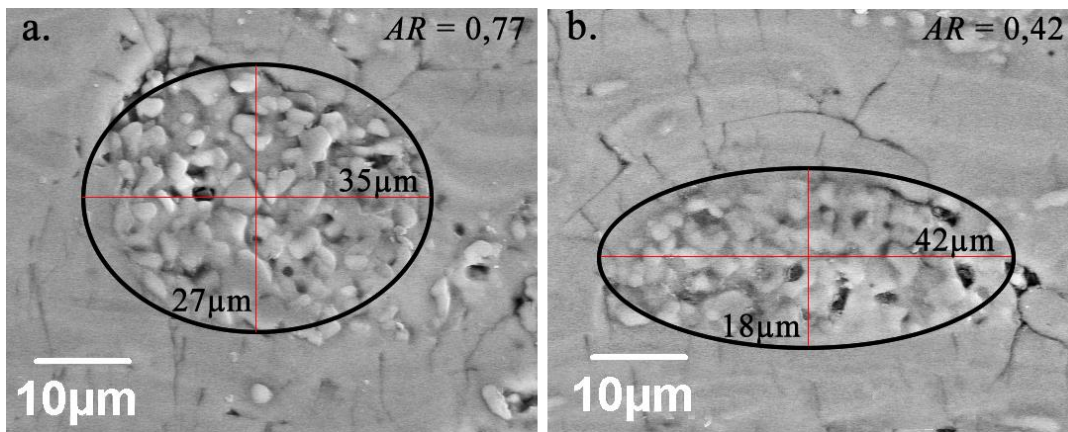


Figura 6-10. Morfología de ZPF con diferentes valores de AR. a. Con morfología casi esférica. b. Con forma de laminilla.

La distribución granulométrica de los tamaños promedio de las ZPF fue calculada utilizando el software *ImageJ*, a partir de las mismas imágenes usadas para el cálculo del porcentaje de constituyentes estructurales. Los resultados obtenidos, así como los valores de *AR* son presentados en la Tabla 6-6.

Tabla 6-6. Distribución de tamaños promedio y relación de aspecto (*AR*) de las ZPF.

	FOM1	FOM2	FOM3	FOM4	FOM5	FOM6	POM1	POM2
TAMAÑO DE ZPF								
d90 [μm]	38,7	34,7	36,3	41,8	40,8	40,4	34,9	40,1
d50 [μm]	30,4	27,5	27,7	32,1	31,8	30,4	24,6	28,3
d10 [μm]	24,7	19,8	20,7	23,2	23,1	22,4	15,9	21,5
RELACIÓN DE ASPECTO (AR)								
Promedio [μm]	0,31 ± 0,17	0,37 ± 0,19	0,37 ± 0,20	0,36 ± 0,18	0,54 ± 0,20	0,50 ± 0,21	0,41 ± 0,16	0,41 ± 0,18
d90 [μm]	0,53	0,66	0,73	0,59	0,80	0,80	0,61	0,69
d50 [μm]	0,27	0,33	0,29	0,32	0,54	0,44	0,37	0,36
d10 [μm]	0,14	0,17	0,18	0,18	0,29	0,24	0,24	0,22

Al comparar los resultados mostrados en la tabla anterior, con los de la distribución granulométrica del polvo OM6221® ($d_{90}=40,3 \mu\text{m}$, $d_{50}=32,2 \mu\text{m}$ y $d_{10}=25,6 \mu\text{m}$), es evidente una disminución en los tamaños nominales de las ZPF, especialmente en aquellos recubrimientos elaborados mediante FS en los que el contenido de estas zonas parcialmente fundidas es más bajo, o en el recubrimiento depositado por APS con alto valor de entalpía del jet de plasma. Es decir, existe una relación directa entre el porcentaje y el tamaño de ZPF, lo que confirma que a medida que se funde la partícula, el líquido que se va formando en la superficie penetra entre los poros de cada gránulo reduciendo así su tamaño. Así mismo, se pudo establecer que, en los recubrimientos depositados bajo un mismo proceso de proyección térmica, también existe una relación directa entre el porcentaje de las ZPF y el valor de *AR*, lo que confirma la importancia que tiene el grado de fusión que alcanzan las partículas durante la proyección térmica, sobre la morfología de las ZPF presentes en la estructura de los recubrimientos.

Adicionalmente, se midió el diámetro de las partículas que conforman el interior de las ZPF, el valor obtenido fue de $2,7 \pm 0,6 \mu\text{m}$, el cual es similar al diámetro de las partículas que constituyen los aglomerados del polvo OM6221[®] ($2,4 \pm 0,5 \mu\text{m}$), ver Figura 6-11, lo que indica que el calentamiento que ellas experimentan durante la proyección térmica no es suficiente para fundirlas ni para sinterizarlas. Su paso por zonas menos energéticas de la llama oxiacetilénica o del jet de plasma y el corto tiempo de permanencia dentro de estas fuentes térmicas, que es de solo unos milisegundos [3], [4], reducen la energía térmica que ellas reciben.

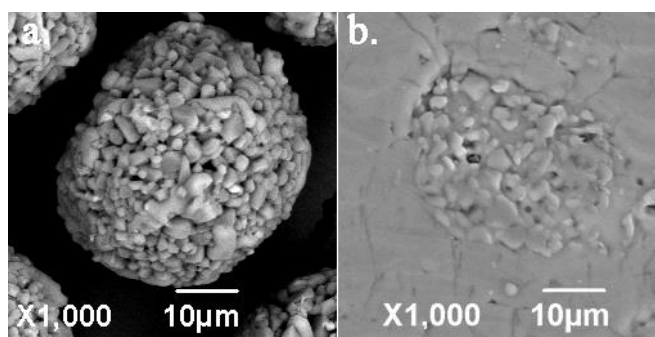


Figura 6-11. Comparación de las partículas que conforman el interior de: a. Una partícula aglomerada. b. Una ZPF.

Con base en lo anterior, se puede indicar que las ZPF adoptan diferentes morfologías y tamaños, por lo tanto, es de esperarse que provoquen diferentes efectos en la estructura de los recubrimientos, tales como mayor o menor cohesión entre laminillas, así como cambios en la porosidad alrededor de las ZPF, servir como refuerzo, o en el caso contrario comportarse como un concentrador de esfuerzos. Por esta razón se realizó una identificación más detallada de las ZPF, que pueda contribuir a discernir su posible efecto en el desempeño del recubrimiento. En este estudio, a las zonas parcialmente fundidas provenientes de aglomerados que alcanzan un estado de fusión bajo y que, por lo tanto, su morfología tiende a ser esférica, con una *AR* entre 0,5 y 1,0, fueron llamadas ZPF1, ver Figura 6-12 a. Por su parte, a las ZPF en las que se evidencia un grado de fusión medio y que por lo tanto, lograron una deformación, al impactar con la superficie donde son depositadas, que le confirió la forma de una elipse, con una *AR* entre 0,25 y 0,49 se denominaron ZPF2, ver Figura 6-12 b. Finalmente, se denominó como ZPF3 a aquellas zonas parcialmente fundidas, que por su alto grado de fusión y energía de impacto, con la superficie sobre la que son depositadas, alcanzaron una morfología similar a la de una laminilla, con una *AR* entre 0,10 y 0,24, ver Figura 6-12 c.

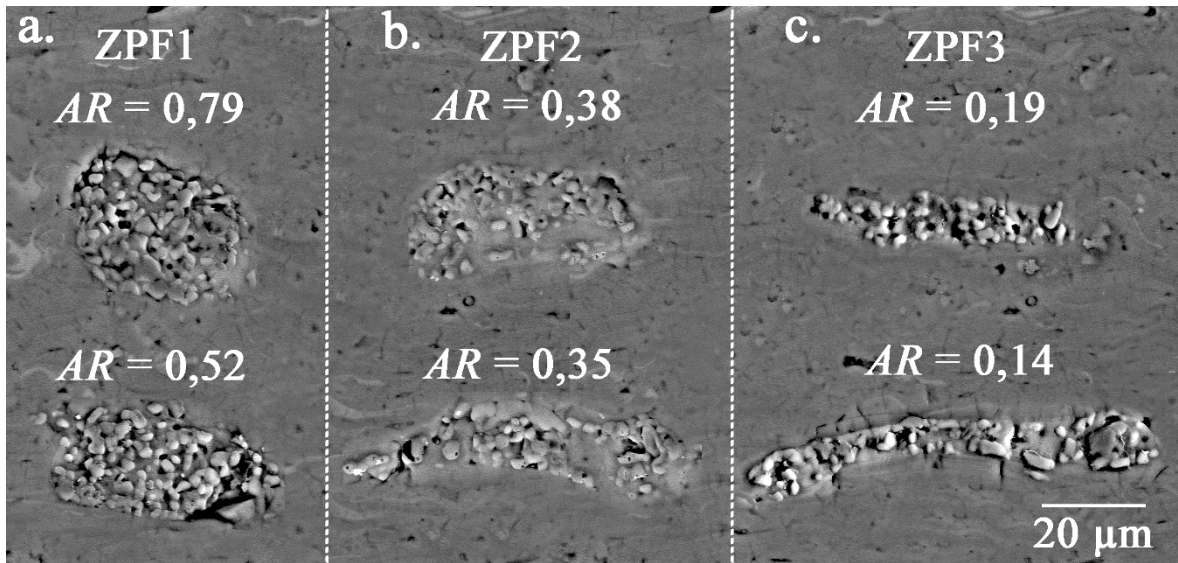


Figura 6-12. Ejemplos de los diferentes tipos de ZPF, a. ZPF1, b. ZPF2 y c. ZPF3

De acuerdo con lo anterior, se puede concluir que los recubrimientos elaborados a partir de SG107[®] y OM6221[®] poseen zonas completamente fundidas (ZCF) que hacen las veces de matriz y tienen dentro de su estructura un grupo de defectos inherentes al proceso de proyección térmica como lo son los poros y grietas. Adicionalmente, a partir de la materia prima OM6221[®] se obtuvieron recubrimientos que además de poseer ZCF, tienen zonas parcialmente fundidas (ZPF) dentro de su estructura, las cuales a su vez, dependiendo de su morfología o relación de aspecto (AR) se pueden clasificar en ZPF1, ZPF2 o ZPF3, siendo las primeras las más cercanas a poseer forma esférica, con AR cercanos a 1, las ZPF2 valores intermedios que implican morfologías elípticas y las ZPF3 con AR cercanos a 0 con tendencias a formar laminillas. Además, las ZPF están constituidas por pequeñas partículas, con diámetros entre 2,1 μm y 3,3 μm, similares a las que constituyen los polvos de partida, indicando que se da poca afectación térmica dentro de los aglomerados y, por lo tanto, se conserva su morfología dentro de la estructura del recubrimiento. Mientras en los recubrimientos elaborados por FS se identificaron ZPF1, ZPF2 y ZPF3, en aquellos depositados mediante APS no se evidenciaron las ZPF1, debido al alto grado de fusión que logran las partículas en el jet de plasma, gracias a su alta entalpía.

6.2.2 CARACTERIZACIÓN DE FASES CRISTALINAS Y AMORFA

Como se ha indicado previamente, el comportamiento mecánico de los recubrimientos elaborados mediante proyección térmica depende tanto de su estructura, como de las fases que lo componen. Por tal razón, se ha realizado la identificación y cuantificación de las fases cristalinas y amorfa, presentes en los recubrimientos elaborados mediante FS y APS.

En los espectros de difracción mostrados en la Figura 6-13 y en la Figura 6-14, para los recubrimientos elaborados mediante FS y APS respectivamente, se logra identificar la presencia de Al₂O₃-γ, además de las fases que estaban presentes en el material de partida, Al₂O₃-α, Al₂TiO₅

y TiO_2 . Cabe anotar que en los recubrimientos de estructura bimodal depositados a partir del polvo OM6221[®], a medida que aumenta el porcentaje de ZPF, la intensidad de los picos asociados a la $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ tiene una tendencia creciente. En las muestras FSG1 y PSG1, que no poseen ZPF, los picos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ son imperceptibles, por el contrario, en la muestra FOM6 y POM2, con porcentajes de ZPF de 43,5 % y 47,7% respectivamente, pueden identificarse picos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ con mayor intensidad que los de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$, la cual es la fase predominante en las otras muestras de los recubrimientos.

Los resultados de la cuantificación de las fases cristalinas y amorfa presentes en los recubrimientos, calculados usando el software de libre acceso MAUD y los códigos COD de los patrones utilizados para ello, son mostrados en la Tabla 6-7. Por su parte, en la Figura 6-15 se puede contrastar el porcentaje de ZPF con la cantidad de fases presentes en los recubrimientos.

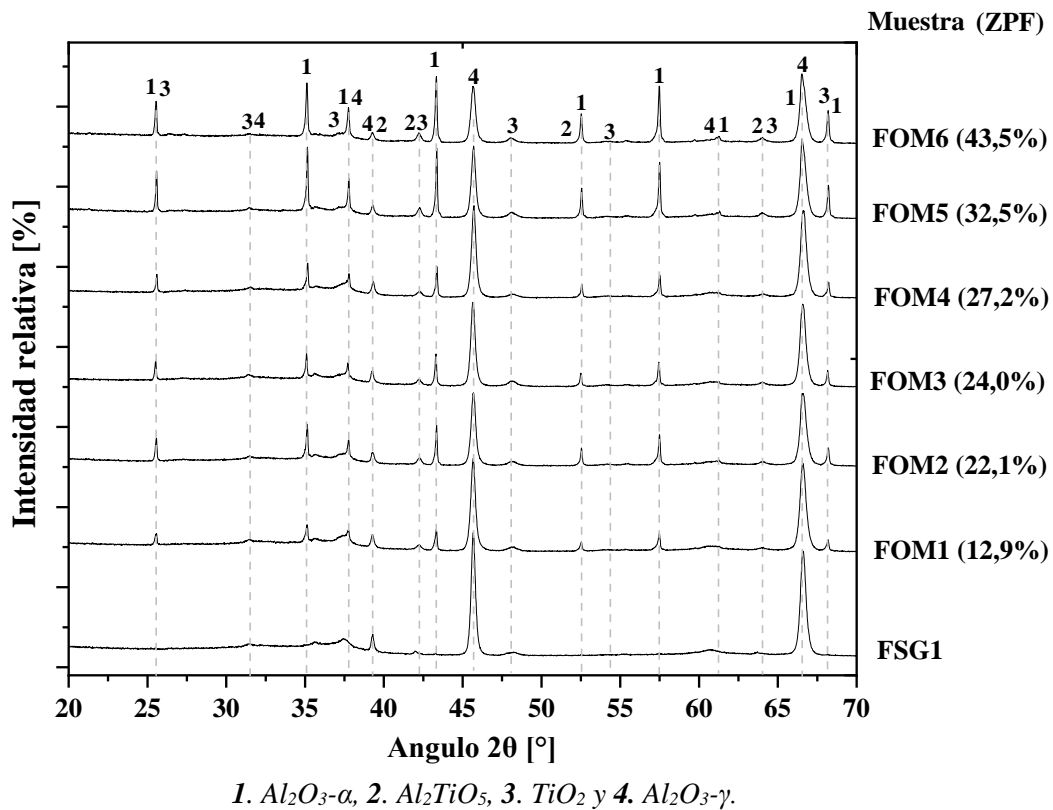
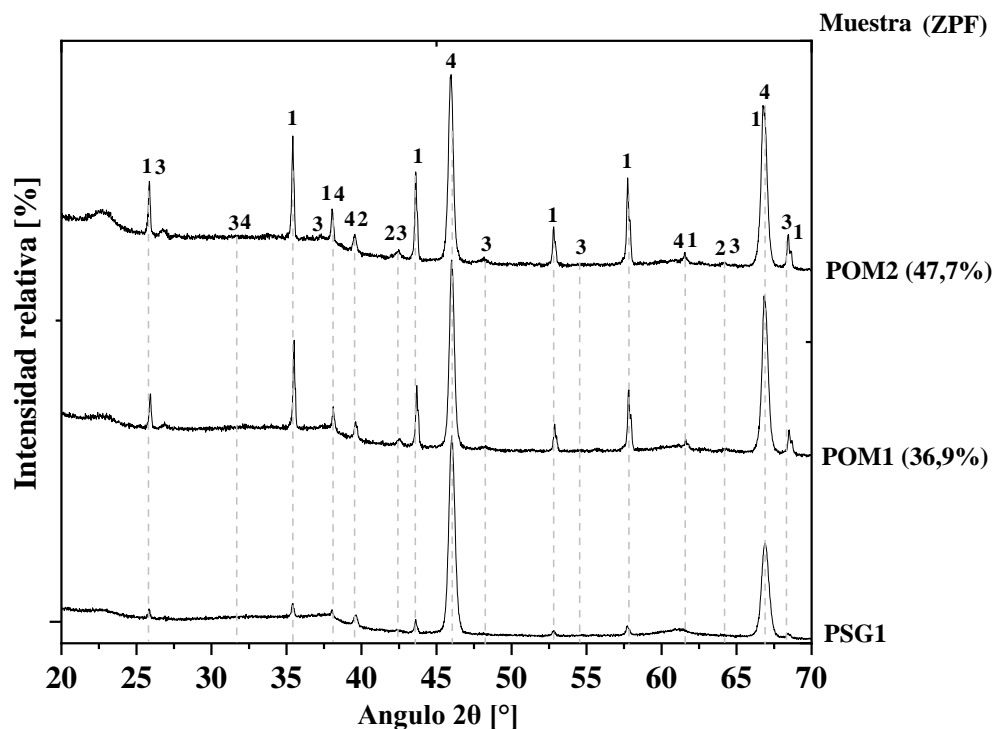


Figura 6-13. Espectro de difracción de rayos X de los recubrimientos elaborados por FS.



1. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, 2. Al_2TiO_5 , 3. TiO_2 y 4. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$.

Figura 6-14. Espectro de difracción de rayos X de los recubrimientos elaborados por APS.

Tabla 6-7. Resultados de la cuantificación de las fases presentes en los recubrimientos, porcentajes en peso.

Muestra	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$	Al_2TiO_5	TiO_2	Amorfo	σ (Rexp)
FSG1	$1,2 \pm 0,1$	$70,2 \pm 0,0$	$1,1 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,2$	$24,2 \pm 0,2$	2,5 (3,7)
FOM1	$20,7 \pm 0,4$	$57,0 \pm 3,6$	$0,8 \pm 0,2$	$0,7 \pm 0,2$	$20,7 \pm 2,1$	2,7 (3,8)
FOM2	$28,7 \pm 0,5$	$49,8 \pm 1,3$	$1,2 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,1$	$19,1 \pm 1,0$	2,8 (3,8)
FOM3	$20,9 \pm 0,5$	$48,7 \pm 1,2$	$0,9 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$	$28,2 \pm 1,3$	2,4 (3,9)
FOM4	$32,1 \pm 0,3$	$50,7 \pm 0,0$	$0,7 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$	$15,6 \pm 0,4$	2,9 (4,2)
FOM5	$33,7 \pm 0,4$	$38,3 \pm 1,4$	$0,8 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$	$26,2 \pm 4,9$	3,5 (3,8)
FOM6	$46,4 \pm 0,5$	$30,7 \pm 0,0$	$0,6 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$	$21,8 \pm 0,7$	3,2 (3,8)
PSG1	$3,9 \pm 0,3$	$77,2 \pm 1,1$	$1,5 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,2$	$16,5 \pm 0,5$	4,9 (4,3)
POM1	$15,3 \pm 0,3$	$59,7 \pm 1,1$	$1,7 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,2$	$22,6 \pm 1,6$	3,6 (3,8)
POM2	$20,7 \pm 4,2$	$55,5 \pm 0,3$	$2,8 \pm 0,3$	$0,2 \pm 0,1$	$20,4 \pm 2,3$	3,5 (3,8)
Código COD	1000032	1533936	1000060	1530026	NA*	--

* La fase amorfa se cuantificó haciendo uso de un patrón de sílice vítrea denominado sio250.par, el cual se encuentra dentro del software MAUD.

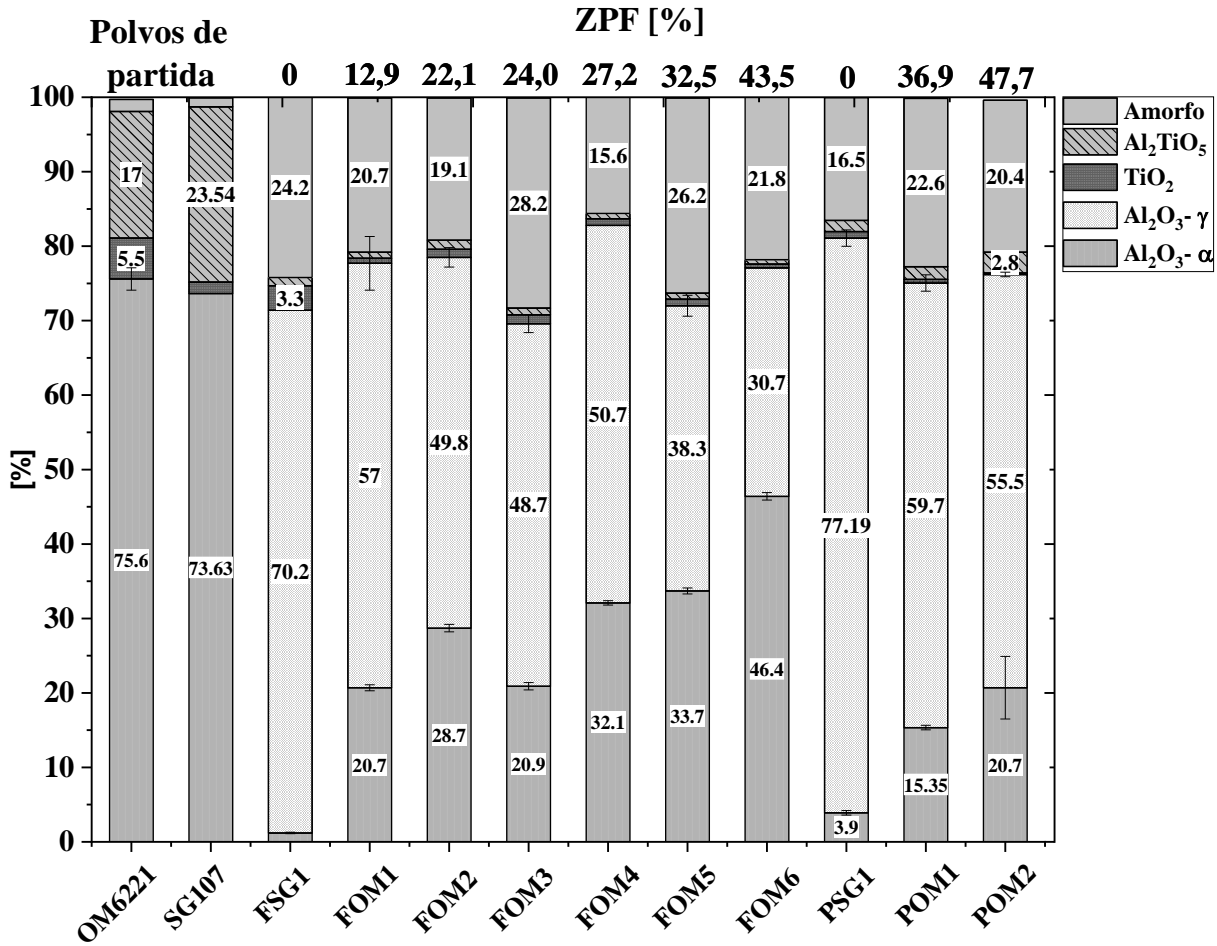


Figura 6-15. Comparación entre porcentaje de ZPF y fases presentes en los recubrimientos y polvos de partida.

Los resultados mostrados en la Tabla 6-7 y en la Figura 6-15, hacen evidente como la Al₂O₃-α que se funde completamente tiende a solidificar en la fase metaestable Al₂O₃-γ, gracias a su menor energía de nucleación, sumado a las altas tasas de enfriamiento del proceso, como se muestra en el apartado 3.2.3 y como ha sido reportado previamente por otros investigadores [30], [72], [74]–[76]. En los recubrimientos elaborados a partir del polvo SG-107®, tanto por FS, como por APS, los cuales no poseen una cantidad apreciable de ZPF, la fusión y consecuente transformación de la Al₂O₃-α es casi total. Por su parte, en los recubrimientos elaborados con el polvo OM6221®, se identificó una tendencia creciente del contenido de esta fase con el porcentaje de ZPF presentes en su estructura, lo cual es más evidente en aquellos elaborados por FS, que en los depositados por APS. Lo anterior indica que la Al₂O₃-α identificada en los recubrimientos es una fase residual que ya estaba presente en los polvos de partida y que no logró transformarse durante el proceso de proyección térmica. Como había sido identificado a partir de la medición del diámetro de las partículas que conforman el interior de las ZPF, ver Figura 6-11, estas no logran fundirse, ni sinterizarse, por lo tanto, no alcanzan las condiciones requeridas para la transformación de la Al₂O₃-α en Al₂O₃-γ. En la Figura 6-16 se muestra la relación existente entre el porcentaje de ZPF y el contenido de la fase Al₂O₃-α en los recubrimientos depositados por FS y APS a partir del polvo OM6221®. A pesar de que la

RESULTADOS Y ANÁLISIS

muestra FOM3 se sale de la tendencia, por tener menor cantidad de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ que el recubrimiento FOM2, el cual posee menor cantidad de ZPF, es evidente la relación directa entre estas características, (ZPF) y la $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ residual, de los recubrimientos elaborados con el polvo OM6221[®]. Es importante notar que los porcentajes de ZPF de estas muestras son bastante cercanos, $22,1 \pm 2,1$ % y $24,0 \pm 3,0$ % para FOM2 y FOM3, respectivamente.

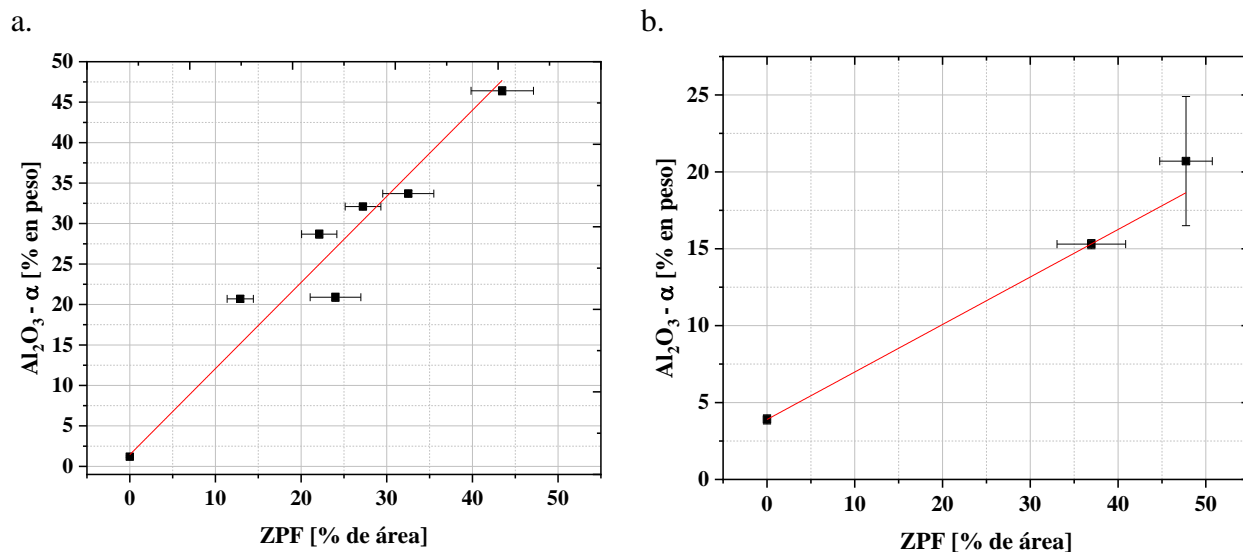


Figura 6-16. Relación entre el porcentaje de ZPF y el contenido de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ en los recubrimientos elaborados mediante a. FS y b. APS.

La menor cantidad de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ residual identificada en las muestras POM1 ($15,3 \pm 0,3$ % en peso), respecto a la de la muestra FOM5 ($33,7 \pm 0,4$ % en peso), las cuales poseen porcentajes de ZPF estadísticamente similares ($36,9 \pm 3,9$ % y $32,5 \pm 3,0$ %, respectivamente), indica que en las zonas parcialmente fundidas de los recubrimientos elaborados por plasma se logró una mayor fusión de las partículas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, que en las mismas zonas de los recubrimientos elaborados por llama. Este análisis se corroboró al comparar la muestra POM2 con un porcentaje en peso de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ residual de $20,7 \pm 4,2$ %, frente a la muestra FOM6 cuyo contenido de esta fase residual es $46,4 \pm 0,5$ % en peso, a pesar de que su porcentaje de ZPF fue estadísticamente similar ($47,7 \pm 2,9$ % y $43,5 \pm 3,6$ %, respectivamente), ver Tabla 6-5 y Tabla 6-7.

Así mismo, en los recubrimientos elaborados tanto por FS, como por APS, a partir de los polvos SG107[®] y OM6221[®], se identificó una cantidad importante de fase amorfa, entre $15,6 \pm 0,4$ % y $28,2 \pm 1,3$ % en peso, la cual se produce a causa del enfriamiento rápido que experimentan las partículas depositadas mediante proyección térmica. Otros investigadores han reportado que la tasa de enfriamiento de las partículas depositadas por este proceso es del orden de $10^6 - 10^8$ K/s [30] y aunque no se ha encontrado información acerca de la velocidad de enfriamiento a partir de la cual se producen este tipo de fases no cristalinas en recubrimientos de composición AT13, algunos investigadores han reportado que ellas aparecen en materiales de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ expuestos a tasas de enfriamiento superior a 10^4 K/s [144].

Investigadores reportan para FS, que el contenido de la fase amorfa presente en los recubrimientos de alúmina incrementa con el contenido de TiO_2 , de tal forma que, en

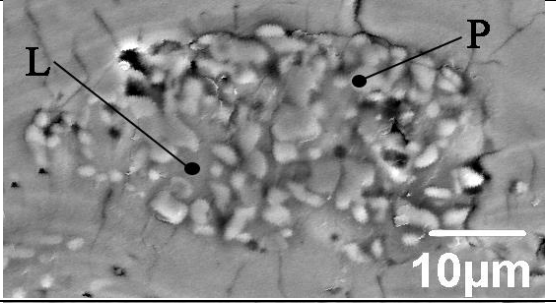
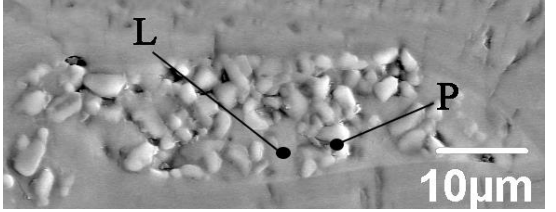
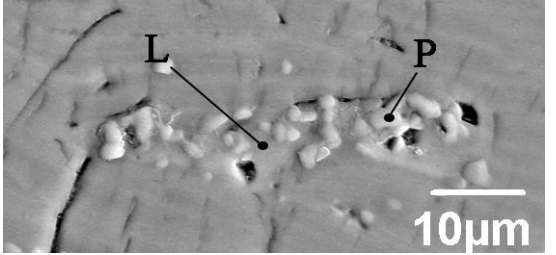
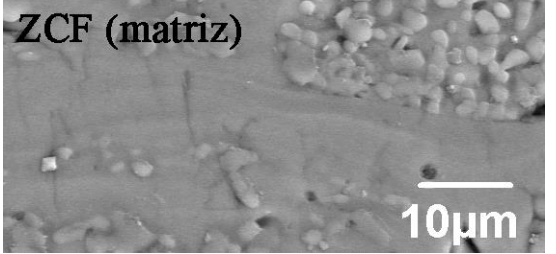

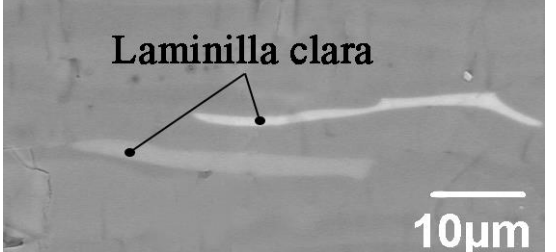
recubrimientos de alúmina pura, sus fases corresponden a un 93,8 % de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$, 1,2 % de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ y 5 % de fase amorfa (porcentajes en peso), mientras que un recubrimiento con 10 % en peso de TiO_2 sus fases están compuestas en un 75,6 % en peso por $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ y en un 24,4 % por fase amorfa [144]. Este resultado es altamente concordante con el obtenido para la muestra FSG1 elaborada mediante FS a partir del polvo SG107[®], cuyas fases cristalinas consisten en $70,2 \pm 0,0$ % en peso de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ y $24,2 \pm 0,2$ % de fase amorfa. Por su parte, en recubrimientos de alúmina depositados por APS, algunos investigadores han indicado que las fases cristalinas de recubrimientos de alúmina pura depositados por APS están constituidas en un $84,0 \pm 0,7$ % en peso por $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$, $12,0 \pm 0,7$ % por alúmina amorfa y en un $3,7 \pm 0,1$ % por $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ [72]. Este porcentaje es menor al de fase amorfa presente en los recubrimientos por APS obtenidos en este estudio de $16,5 \pm 0,1$, $22,6 \pm 1,6$ y $20,4 \pm 2,3$ para PSG1, POM2 y POM3 respectivamente, lo cual puede obedecer a lo propuesto por Kratschmer et. al. [144] que indica que a mayor contenido de TiO_2 en la materia prima, mayor tenderá a ser el porcentaje de fase amorfa presente en el recubrimiento. Finalmente, otros investigadores han encontrado porcentajes de hasta el 50% en peso de fase amorfa en recubrimientos de AT13 depositados por APS aumentando la velocidad de enfriamiento al recubrir un sustrato enfriado, favoreciendo la formación de fase amorfa [145], lo que prueba que la cantidad de fase amorfa en el recubrimiento dependerá no solo de la composición química de la materia prima, sino también de las condiciones de aplicación de recubrimiento.

Adicionalmente, se realizó análisis químico elemental mediante EDS a los diferentes constituyentes de la estructura de los recubrimientos, para lo cual se evaluaron las muestras elaboradas mediante FS, los resultados se muestran en la Tabla 6-8. En esta se indica que las partículas no fundidas en el interior de las ZPF tienen un mayor contenido de Al, entre $62,9 \pm 4,1$ % y $68,3 \pm 0,7$ % que el de las zonas que las rodean, denominadas líquido solidificado, con porcentajes de Al entre $52,2 \pm 2,9$ % y $59,1 \pm 7,2$ %, siendo este último similar al de la matriz de las ZCF tanto de los recubrimientos elaborados con el polvo SG-107[®], como con el OM6221[®] el cual está entre $48,1 \pm 7,1$ % y $57,5 \pm 0,6$ %. Así mismo, es evidente el mayor contenido de Ti en el líquido solidificado que en las partículas sin fundir, los cuales varían entre $12,6 \pm 9,2$ % y $21,9 \pm 4,4$ % y entre $2,2 \pm 1,9$ % y $4,6 \pm 1,5$ % respectivamente.

El contenido similar del aluminio, tanto en las zonas que circundan a las partículas no fundidas, como en la matriz de las ZCF de los recubrimientos depositados a partir del polvo SG-107[®] y del OM6221[®], confirma que dichas zonas son producto de la fusión de algunas de las partículas presentes en la superficie de los aglomerados, lo que permitió el ingreso de una fase líquida a través de los poros hacia el interior de estos aglomerados, logrando rodear a las partículas no fundidas y posteriormente alcanzando la solidificación alrededor de ellas, tal y como ha sido propuesto por otros investigadores [13], [35]. Por lo anterior, a la zona que circunda a las partículas no fundidas que se encuentran al interior de las ZPF, se le llamará líquido solidificado, tal y como se hizo en la Tabla 6-8.

RESULTADOS Y ANÁLISIS

Tabla 6-8. Resultados del análisis químico realizado a los diferentes componentes estructurales de los recubrimientos elaborados mediante FS.

TIPO DE ZONA Y ÁREA MEDIDA		% EN PESO			MORFOLOGÍA DE LA ZONA EVALUADA
		Al	Ti	O	
ZPF1	Partícula no fundida (P)	64,6 ± 5,0	4,2 ± 3,1	31,2 ± 2,1	
	Líquido solidificado (L)	59,1 ± 7,2	12,6 ± 9,2	28,2 ± 4,0	
ZPF2	Partícula no fundida (P)	68,3 ± 0,7	4,6 ± 1,5	27,8 ± 1,4	
	Líquido solidificado (L)	55,0 ± 1,5	21,9 ± 4,4	23,1 ± 3,2	
ZPF3	Partícula no fundida (P)	62,9 ± 4,1	2,2 ± 1,9	34,9 ± 6,0	
	Líquido solidificado (L)	52,2 ± 2,9	19,8 ± 2,7	28,0 ± 5,6	
ZCF	Matriz de recubrimientos depositados por FS con polvo OM6221 [®]	57,5 ± 0,6	14,9 ± 1,5	27,5 ± 2,1	
	Matriz de recubrimientos depositados por FS con polvo SG-107 [®]	48,1 ± 7,1	15,6 ± 7,8	38,0 ± 8,0	
	Laminillas claras en recubrimiento depositado por FS con polvo SG-107 [®]	35,3 ± 7,7	24,6 ± 6,9	40,2 ± 5,9	

El incremento en el contenido de Ti presente en el líquido solidificado, desde las ZPF1 hasta las ZPF3, confirma que estas últimas lograron un mayor grado de fusión durante la proyección térmica, lo que también favorece su aplanamiento al impactar con la superficie sobre la que fueron depositadas. La fusión parcial de los elementos que componen el aglomerado, empieza en aquellos óxidos con menor punto de fusión, como es el caso del TiO_2 , provocando una disolución líquida limitada entre la Al_2O_3 y el TiO_2 fundido, lo que se ve reflejado en el mayor contenido de Ti en el líquido solidificado alrededor de las ZPF2 y ZPF3 [13], [35], ver Figura 6-17. Por su parte, en la formación de las ZPF1, las partículas aglomeradas sufren poca o casi nula fusión durante su estadía en la fuente térmica, anclándose a la estructura del recubrimiento gracias a su energía cinética y al apilamiento con otras laminillas adyacentes que si alcanzan un alto grado de fusión. Estos mecanismos están asociados al tamaño inicial del aglomerado, a su tiempo de estadía y trayectoria en la fuente térmica durante la aplicación del recubrimiento, así como, a la cantidad de material alimentado a la fuente térmica, pues a mayor volumen de material a fundir con una fuente de energía térmica fija, la probabilidad de obtener ZPF1 será mayor.

El mayor contenido de Ti en el líquido solidificado, respecto al de las partículas no fundidas, indica que la fase predominante es la $Al_2O_3-\gamma$, ya que como lo han indicado previamente otros investigadores, en los recubrimientos de composición química AT13 elaborados mediante proyección térmica, la alúmina en estado líquido forma una solución con el TiO_2 , que posteriormente conlleva a la $Al_2O_3-\gamma$ saturada en Ti^{+4} [13], [35]. Es de resaltar que al igual que la matriz de la ZCF (ver resultados de la cuantificación de fases para la muestra FSG1 presentados en la Tabla 6-7), el líquido solidificado estaría constituido principalmente por $Al_2O_3-\gamma$ y por fase amorfa, producto de la rápida solidificación que experimenta el líquido durante el enfriamiento de los recubrimientos depositados por proyección térmica.

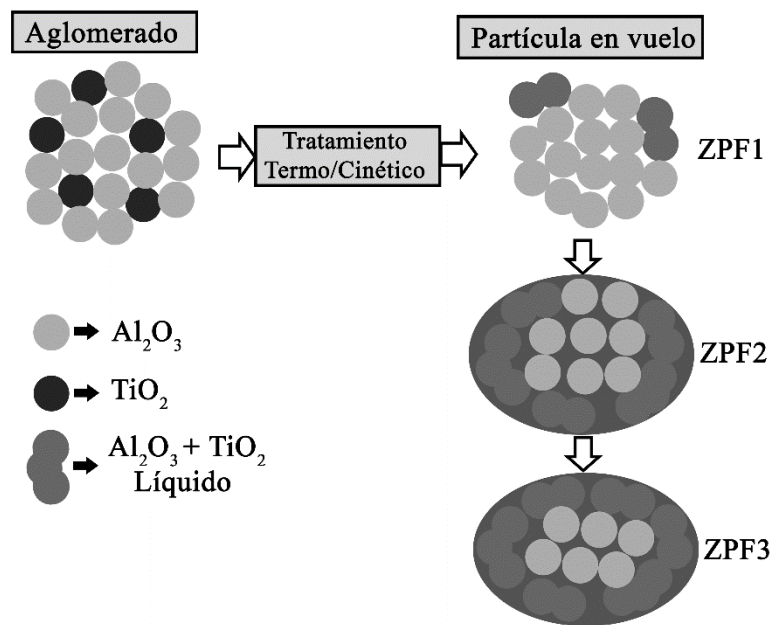


Figura 6-17. Proceso de fusión de partículas de AT13 aglomerado durante su estadía en la fuente térmica.

RESULTADOS Y ANÁLISIS

En la Tabla 6-8 también es evidente que las laminillas de color claro presentes en las ZCF poseen el mayor contenido de Ti ($27,3 \pm 11,0$ % en peso) medido para las diferentes características estructurales de los recubrimientos, el cual es similar al porcentaje de Ti presente en los titanatos de aluminio del tipo Al_2TiO_5 , fase que es estable en el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, con 43% en peso de TiO_2 y que tiene un punto de fusión entre 1800 y 1860 °C [73], [78], [79]. A pesar de que el contenido de TiO_2 en los polvos de partida es de tan solo el 13% en peso, la formación de la fase Al_2TiO_5 es favorecida por las grandes áreas de contacto entre partículas de escala nanométrica y/o submicrométrica de alúmina y dióxido de titanio, lo que promueve su reacción durante la elaboración de los recubrimientos mediante proyección térmica [35].

De acuerdo con lo anterior, las ZCF de los recubrimientos depositados por FS a partir de los polvos SG-107® y OM6221®, al igual que el líquido solidificado que circunda las ZPF de los recubrimientos bimodales, están constituidos principalmente por $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ saturada en Ti^{+4} , seguido por una fase amorfa y dióxido de titanio. Por su parte, las laminillas de color claro presentes en las ZCF corresponden a soluciones sólidas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ del tipo Al_2TiO_5 . De otra parte, las ZPF de los recubrimientos de estructura bimodal, están constituidas principalmente por $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, proveniente de los polvos de partida que no sufren transformaciones cristalinas durante el proceso.

Con base en la composición química elemental medida por EDS, presentada en la Tabla 6-8, se calculó su equivalente en forma de los óxidos presentes en los recubrimientos (Al_2O_3 y TiO_2) para cada zona, los resultados obtenidos se muestran en la Figura 6-18, donde P y L indican la composición de las partículas sin fundir y del líquido producto de la fusión de las partículas durante el proceso de elaboración del recubrimiento, que solidifica para formar laminillas o ZCF en el recubrimiento, respectivamente.

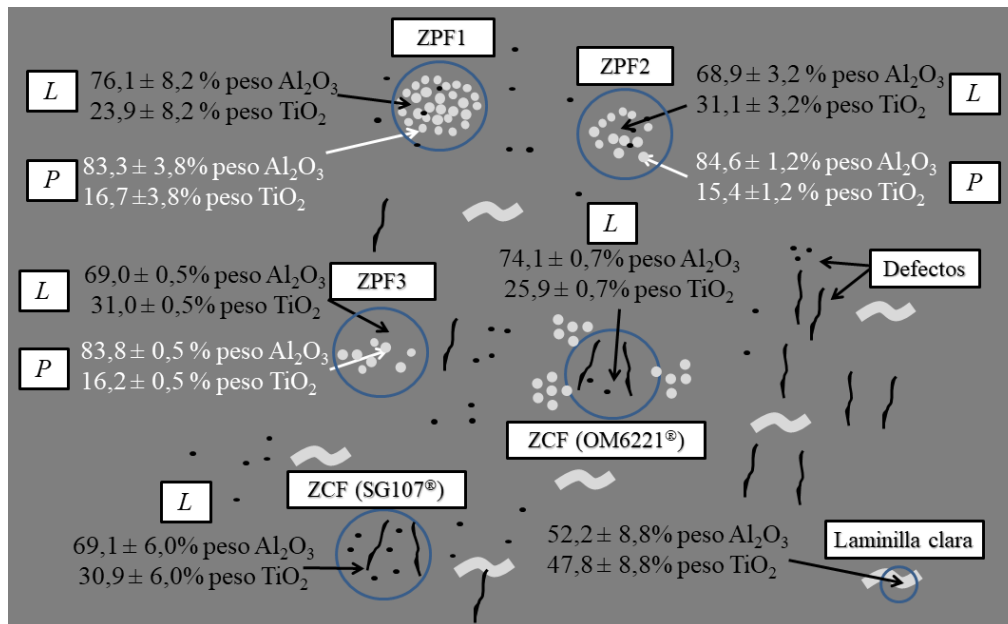


Figura 6-18. Distribución de la composición química en forma de óxidos de los diferentes componentes estructurales de los recubrimientos.

Los resultados del análisis químico y de fases cristalinas y amorfa de la matriz o ZCF de los recubrimientos elaborados con los polvos SG-107[®] y OM6221[®] indican que estos poseen una composición química estadísticamente similar, con contenidos en peso de alúmina de $69,1 \pm 6,0$ % y $74,1 \pm 0,7$ % respectivamente (el porcentaje restante corresponde al TiO₂) lo que las hace análogas desde el punto de vista composicional además del estructural, como ya se presentó en el apartado 6.2.1. Adicionalmente, como ya se indicó, las fases presentes en estas zonas completamente fundidas corresponden a Al₂O₃- γ saturada en Ti⁺⁴, acompañada por una fase amorfa.

Por su parte, la composición química de las partículas que conforman las ZPF muestra que estas son ricas en Al₂O₃- α , la cual corresponde a la principal fase de los polvos de partida que no se transformó debido a que no alcanzaron su estado de fusión (Al₂O₃- α residual), con valores entre $83,8 \pm 0,5$ % y $84,6 \pm 1,2$ % en peso, con contenidos de TiO₂ entre $16,7 \pm 3,8$ % y $15,4 \pm 1,2$ % en peso.

Finalmente, el líquido solidificado que rodea las partículas no fundidas presentes en las ZPF contiene un porcentaje en peso de TiO₂ entre $23,9 \pm 8,2$ % y $31,5 \pm 0,0$ %, siendo mayor en las ZPF3 y menor en las ZPF1. Este contenido de TiO₂ es estadísticamente similar al de las ZCF que conforman la matriz tanto de los recubrimientos depositados a partir del polvo SG-107[®], como del polvo OM6221[®], que corresponde a $25,9 \pm 0,7$ % y $30,9 \pm 6,0$ % en peso respectivamente. Por lo que se pudo establecer que el líquido solidificado que rodea a las partículas no fundidas presentes en las ZPF es análogo al de la matriz de las ZCF.

6.2.3 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

6.2.3.1 Dureza y módulo elástico

Como ya se ha establecido, los recubrimientos elaborados tanto por FS, como por APS con el polvo OM6221[®], poseen una estructura bimodal con ZPF que tienen diferentes morfologías y que pueden influir, ya sea de manera positiva o negativa, en sus propiedades y en su desempeño mecánico. Estas ZPF se han caracterizado de acuerdo con su relación de aspecto (*AR*) en ZPF1, ZPF2 y ZPF3. Al momento de realizar las indentaciones, las huellas residuales pueden ser influenciadas por ZPF de cualquier tipo, o en el caso contrario, ser generadas sobre una ZCF, como se muestra en la Figura 6-19; lo cual, sumado a la anisotropía inherente de los recubrimientos cerámicos aplicados por proyección térmica, se verá reflejado en grandes dispersiones en los valores de microdureza y del módulo elástico medidos. Teniendo en cuenta lo anterior, se utilizó la distribución de Weibull con miras a identificar si los recubrimientos poseen más de un comportamiento, este método ha sido ampliamente aplicado por otros autores para la evaluación e interpretación de los resultados de las propiedades mecánicas de los recubrimientos cerámicos elaborados por proyección térmica [33], [34], [43], [138], [146]–[150].

Otros autores como Lima et al., han identificado variaciones en las propiedades mecánicas de los diferentes constituyentes estructurales de recubrimientos de circonita parcialmente

RESULTADOS Y ANÁLISIS

estabilizada con carácter bimodal, a partir de los resultados de indentaciones Knoop realizadas aplicando una carga 10 gf [34]. Los resultados reportados por estos autores muestran las diferencias entre el comportamiento mecánico de las zonas completamente fundidas y el de aquellas con partículas parcialmente fundidas en su estructura. Dichas diferencias se hacen evidentes al comparar el módulo de Weibull (m) de un recubrimiento convencional de estructura monomodal, con los dos módulos obtenidos para los recubrimientos con estructura bimodal, siendo el valor de m más alto para las ZCF y más bajo para las ZPF o para las zonas afectadas por ZPF.

En este estudio, haciendo un análisis discreto de cada indentación, como se muestra en la Figura 6-19, se caracterizó cada huella con base en la ZPF que la afecta, bien sea ZPF1, ZPF2 o ZPF3. De igual manera, pueden darse diversos tipos de interacciones con las ZPF al momento de la indentación, las cuales dependen de factores como: *i*) la conformación del recubrimiento, *ii*) el efecto en los puntos de contacto o cohesión entre laminillas y ZPF, *iii*) la porosidad asociada al apilamiento de laminillas sobre las ZPF y *iv*) la densidad de las ZPF.

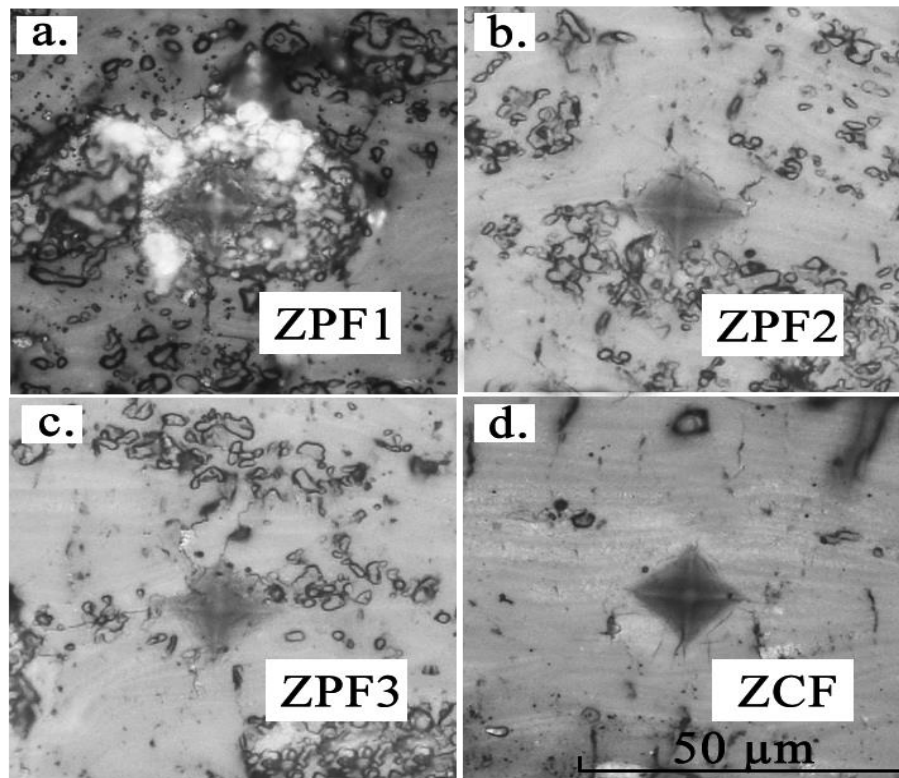


Figura 6-19. Huellas de microindentación Vickers realizadas sobre: a. ZPF1. b. ZPF2. c. ZPF3. d. ZCF.

Teniendo en cuenta los diferentes fenómenos que pueden ocurrir al hacer una indentación cerca o sobre una ZPF, las medidas de microdureza y módulo elástico se han discriminado mediante un código de colores presentado en la Tabla 6-9, para así conocer el tipo de ZPF que afecta cada medida consignada en el análisis gráfico de la distribución de Weibull. Los valores de microdureza y módulo elástico, medidos a partir de indentaciones realizadas con una carga de 300 gf, son exhibidos en la Figura 6-20 y en la Figura 6-21, respectivamente.

Tabla 6-9. Código de colores utilizado para la identificación de las indentaciones afectadas por las ZPF y las ZCF.

Zona	Color
ZCF	Verde
ZPF1	Azul
ZPF2	Gris
ZPF3	Rojo

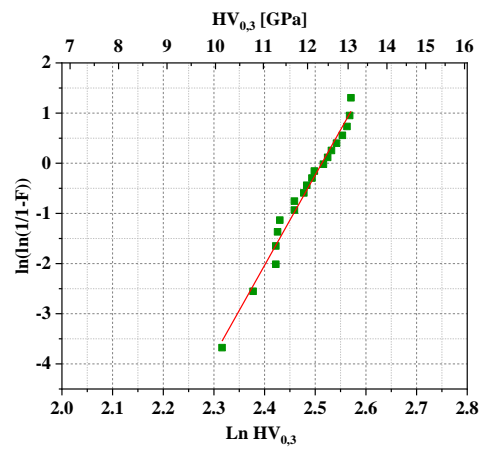
A partir del análisis gráfico de la distribución de Weibull de los recubrimientos evaluados, se identificó un comportamiento bimodal respecto a la microdureza de las muestras elaboradas a partir del polvo OM6221[®] (cuya estructura es bimodal y está constituida por ZCF, ZPF y defectos) con excepción de la FOM2, Figura 6-20 c. Por su parte, los recubrimientos cuya estructura fue conformada solamente por ZCF y defectos, FSG1 y PSG1, presentaron un comportamiento monomodal respecto a la microdureza, ver Figura 6-20 a y h.

En lo que respecta a la distribución de Weibull para la medida del módulo de elasticidad, Figura 6-21, solo el recubrimiento PSG1, manufacturado por la técnica de plasma atmosférico a partir del polvo SG-107[®], presentó un comportamiento monomodal, ver Figura 6-21 h.

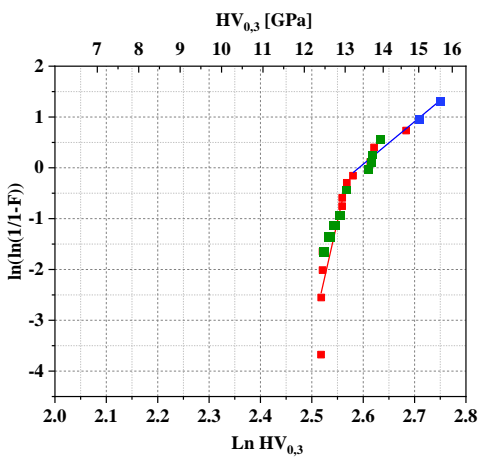
El comportamiento bimodal, tanto de la microdureza, como del módulo elástico, se atribuye principalmente al efecto que ejercen las zonas parcialmente fundidas sobre la resistencia del material a ser penetrado por el indentador y sobre su recuperación elástica. Lo anterior indica que las dimensiones de las ZPF, con diámetros promedio entre 20 y 50 μm aproximadamente, son lo suficientemente grandes para afectar la respuesta de los recubrimientos a las microindentaciones realizadas.

Recubrimientos elaborados por FS

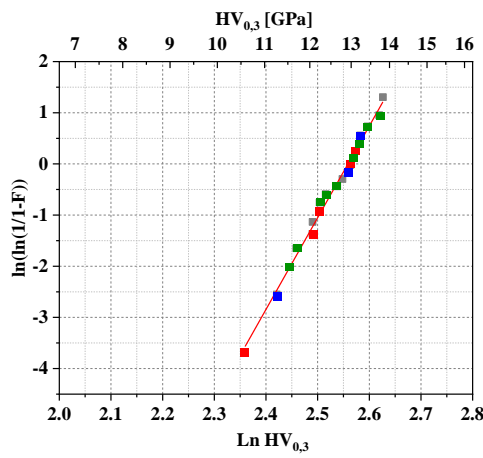
a. FSG1



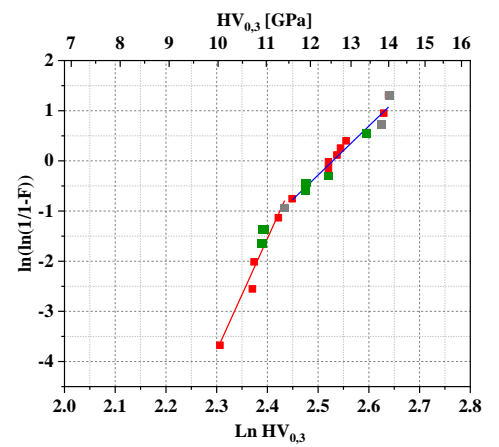
b. FOM1



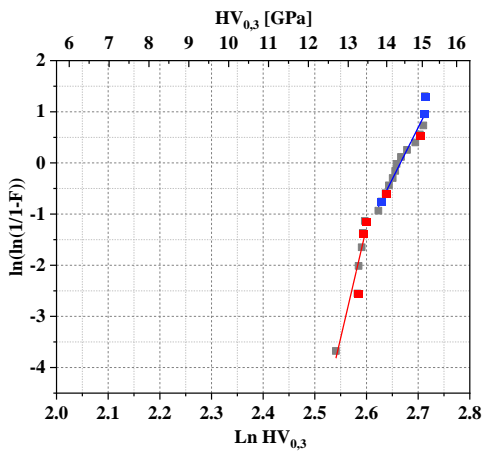
c. FOM2



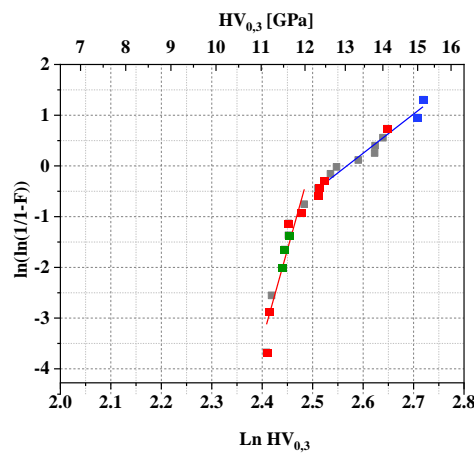
d. FOM3



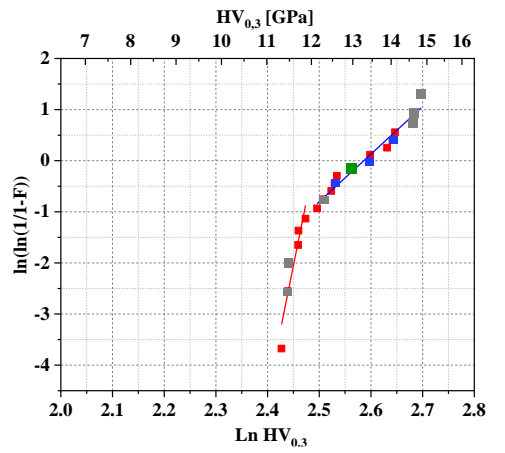
e. FOM4



f. FOM5

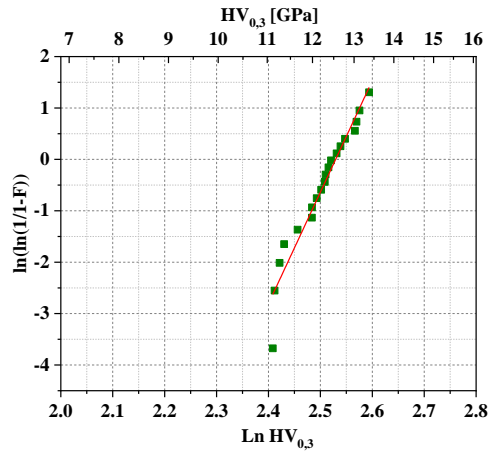


g. FOM6

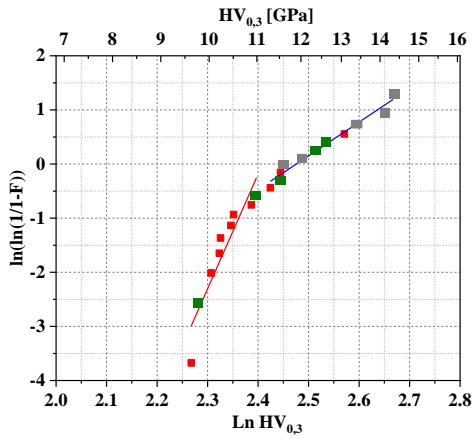


Recubrimientos elaborados por APS

h. PSG1



i. POM1



j. POM2

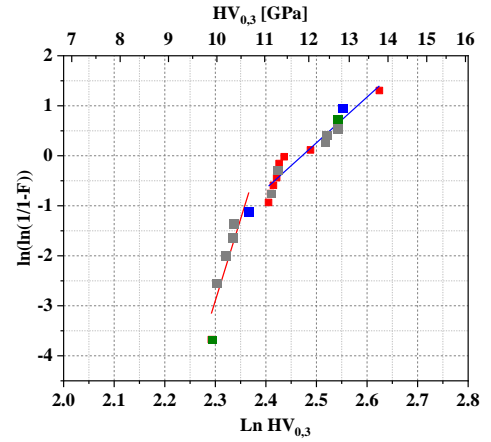
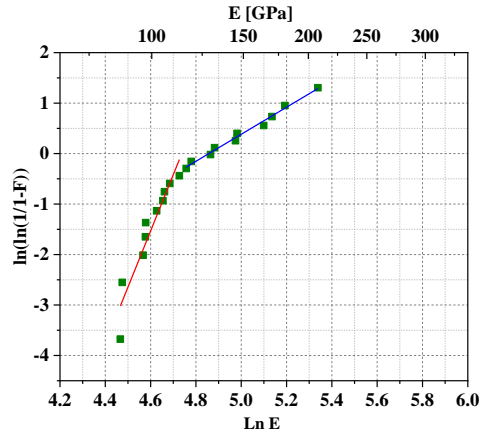


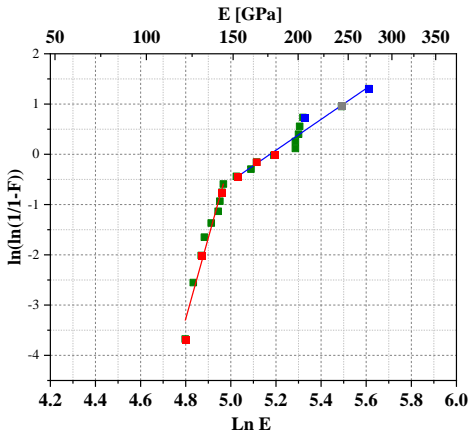
Figura 6-20. Distribución de Weibull aplicada a medidas de microdureza Vickers realizadas sobre la sección transversal de los recubrimientos estudiados.

Recubrimientos elaborados por FS

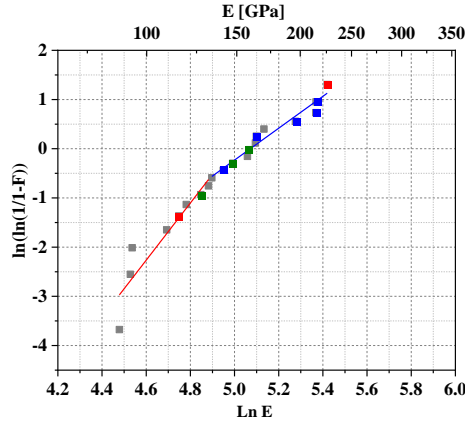
a. FSG1



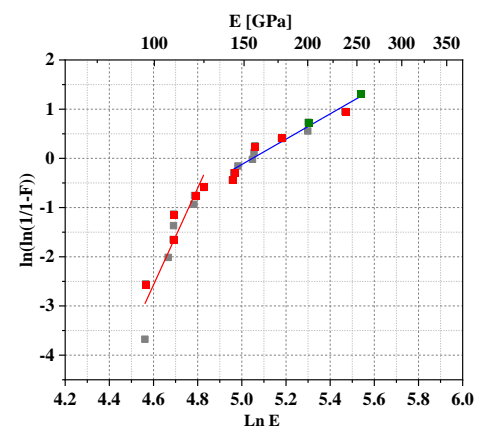
b. FOM1



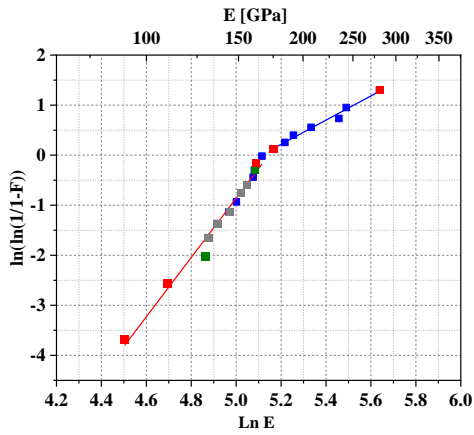
c. FOM2



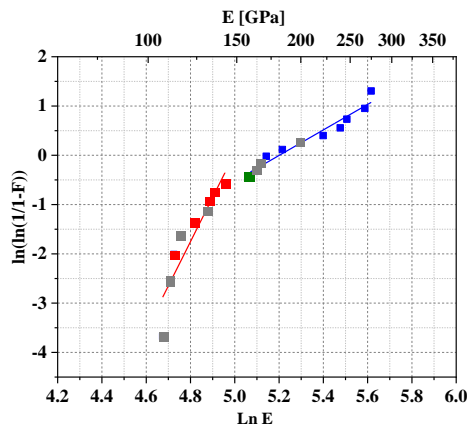
d. FOM3



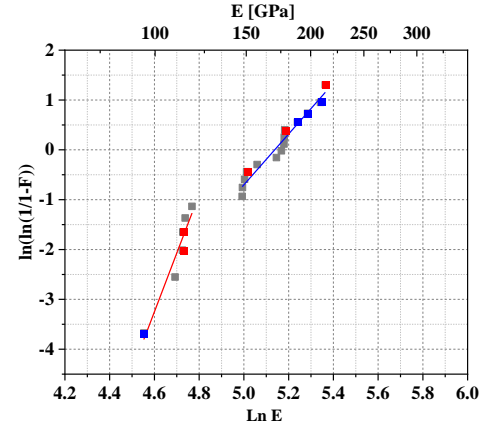
e. FOM4



f. FOM5

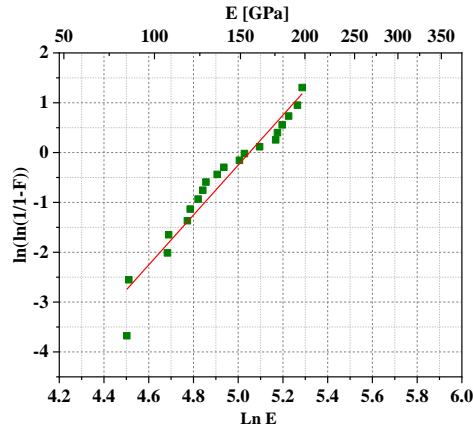


g. FOM6

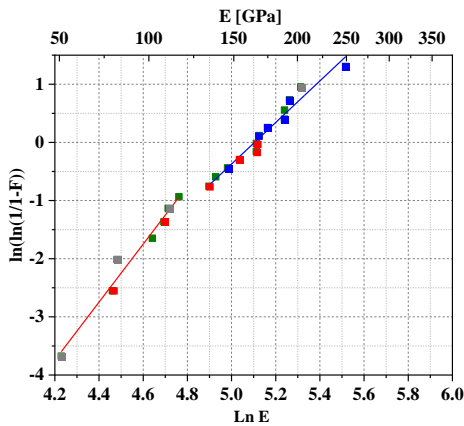


Recubrimientos elaborados por APS

h. PSG1



i. POM1



j. POM2

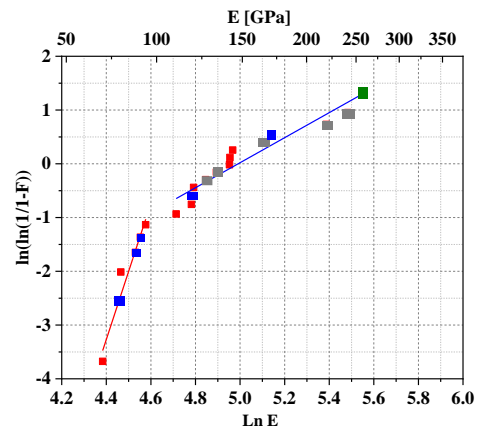


Figura 6-21. Distribución de Weibull aplicada a medidas de módulo de elasticidad realizadas sobre la sección transversal de los recubrimientos estudiados.

Adicionalmente, se pudo identificar que de las 20 indentaciones llevadas a cabo sobre la muestra FMO2, fueron realizadas sobre ZCF y 5 de ellas sobre las ZPF3 (en la Figura 6-20 c, puntos de color verde y rojo respectivamente), mientras que tan solo 3 puntos corresponden a indentaciones sobre las ZPF1 y otros 3 sobre ZPF2 (en la Figura 6-20 c, puntos de color azul y gris respectivamente). Es importante recordar que de acuerdo con los resultados del análisis estructural y de las fases cristalinas y amorfa, presentes en los recubrimientos, las ZPF3 poseen alto contenido de líquido solidificado, cuyas características son similares a las de las ZCF. Las 14 medidas realizadas sobre las ZCF y las ZPF3 (de características microestructurales similares, constituidas por $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ saturada en Ti^{+4} , acompañada por una fase amorfa), del total de 20 indentaciones llevadas a cabo, sería la razón por la cual la microdureza de esta muestra fue de carácter monomodal, a pesar de que su estructura es de carácter bimodal.

Es de tener en cuenta que la profundidad de las huellas generadas mediante indentación Knoop, a partir de cuales se realiza el cálculo del módulo elástico, es mucho menor en comparación con la de las huellas Vickers, siendo esta 1/30 veces la longitud de su diagonal más larga para indentaciones Knoop, y 1/7 veces la longitud de la diagonal promedio para indentaciones

RESULTADOS Y ANÁLISIS

Vickers [84], [85]; razón por la cual, la huellas residuales generadas por indentación Knoop serán más sensibles a la presencia de ZPF, a las diferentes fases cristalográficas en la estructura del recubrimiento, a los defectos y a la cohesión entre laminillas, lo que se ve reflejado en que solo el recubrimiento denominado como PSG1 presentó comportamiento monomodal respecto al módulo elástico. Podría esperarse que el recubrimiento denominado FSG1, de estructura convencional, presentara un comportamiento monomodal respecto al módulo, al igual que PSG1, sin embargo, la menor entalpía asociada al proceso de combustión oxiacetilénica, en comparación con el de plasma, produce recubrimientos con menor grado de fusión y por ende, menor área de contacto entre laminillas, además de mayor porosidad ($6,6 \pm 2,1$ %) en comparación con PSG1 ($5,2 \pm 1,9$ %); razón por la cual su comportamiento respecto al módulo se ve más afectado por la sensibilidad del método.

En las muestras que presentaron comportamiento bimodal, las medidas de microdureza y módulo elástico asociados a $m(1)$, fueron menores que aquellas asociadas a $m(2)$. Con base la Figura 6-20 y Figura 6-21, se pudo identificar que las medidas de microdureza y módulo de elasticidad para las ZPF1 y ZPF2, están principalmente asociadas a $m(2)$, mientras que para ZCF y ZPF3 estuvieron relacionadas con $m(1)$. Por ende, se pudo concluir que los valores de estas propiedades fueron mayores para ZPF1 y ZPF2.

En la Tabla 6-10 y en la Tabla 6-11 se muestra el resumen del análisis Weibull para la microdureza y el módulo elástico de los recubrimientos respectivamente, en ellas se consignan los valores de R^2 , correspondientes al ajuste de las regresiones lineales de cada región de las curvas, el valor de la pendiente de cada recta o módulo de Weibull m , el cual indica la dispersión de las medidas evaluadas y el número n de medidas correspondientes a cada grupo o regresión lineal. Los valores de R^2 obtenidos fueron superiores a 0,8 lo que indica un buen ajuste de las regresiones lineales. Al comparar los valores de las pendientes o módulos de Weibull m , puede verse que $m(1)$ es mayor que $m(2)$ en todos los casos, indicando que los valores de microdureza y módulo de elasticidad asociados a las ZPF1 y ZPF2 tienen mayor dispersión que los asociados a las ZCF y a las ZPF3, lo cual se debe a que en las ZPF1 y ZPF2 la cantidad de líquido solidificado que retiene a las partículas no fundidas presentes en su interior es menor y puede ser insuficiente para proporcionar una resistencia a la indentación y un comportamiento elástico más reproducible.

Tabla 6-10. Resumen del análisis Weibull de la Microdureza.

Muestra	ZPF [%]	HV _{0,3} (1) [GPa]	m (1)	R ² (1)	n (1)	HV _{0,3} (2) [GPa]	m (2)	R ² (2)	n (2)
FSG1	--	12,0 ± 0,8	17,9 ± 0,6	0,98	20	--	--	--	--
FOM1	12,9 ± 1,5	12,7 ± 0,2	44,3 ± 7,8	0,77	11	14,1 ± 0,7	8,3 ± 0,8	0,94	9
FOM2	22,1 ± 2,1	12,5 ± 0,8	17,9 ± 0,4	0,99	20	--	--	--	--
FOM3	24,0 ± 3,0	10,9 ± 0,4	22,3 ± 2,4	0,94	7	12,8 ± 0,8	9,7 ± 0,6	0,95	13
FOM4	27,2 ± 2,1	13,2 ± 0,2	43,2 ± 7,0	0,90	6	14,4 ± 0,4	20,1 ± 1,2	0,95	14
FOM5	32,5 ± 3,0	11,6 ± 0,4	35,6 ± 5,2	0,88	8	13,6 ± 0,9	7,7 ± 0,5	0,96	12
FOM6	43,5 ± 3,6	11,6 ± 0,2	50,2 ± 10,4	0,85	6	13,4 ± 0,9	9,3 ± 0,5	0,96	14
PSG1	--	12,2 ± 0,7	21,7 ± 1,2	0,94	20	--	--	--	--
POM1	36,9 ± 3,9	10,3 ± 0,4	21,2 ± 3,0	0,87	9	12,5 ± 1,0	6,23 ± 0,3	0,97	11
POM2	47,7 ± 2,9	10,2 ± 0,2	32,6 ± 6,9	0,84	6	12,0 ± 0,8	9,1 ± 0,7	0,92	14

Tabla 6-11. Resumen de análisis Weibull del módulo elástico.

Muestra	ZPF [%]	E (1) [GPa]	m (1)	R ² (1)	n (1)	E (2) [GPa]	m (2)	R ² (2)	n (2)
FSG1	--	100,0 ± 8,0	11,1 ± 1,3	0,90	10	150,9 ± 27,8	2,6 ± 0,1	0,99	10
FOM1	12,9 ± 1,5	134,8 ± 7,5	16,0 ± 1,2	0,96	9	198,0 ± 33,6	3,1 ± 0,3	0,94	11
FOM2	22,1 ± 2,1	109,7 ± 15,6	5,8 ± 1,0	0,86	8	173,8 ± 29,7	3,2 ± 0,2	0,95	12
FOM3	24,0 ± 3,0	109,9 ± 9,6	9,8 ± 1,5	0,85	9	179,2 ± 37,2	2,6 ± 0,2	0,95	11
FOM4	27,2 ± 2,1	142,0 ± 21,6	5,9 ± 0,2	0,98	13	216,6 ± 35,0	2,4 ± 0,1	0,98	7
FOM5	32,5 ± 3,0	123,7 ± 11,8	9,0 ± 1,4	0,84	9	208,5 ± 41,0	2,6 ± 0,2	0,95	11
FOM6	43,5 ± 3,6	110,3 ± 7,3	11,7 ± 1,7	0,92	6	174,3 ± 21,5	5,1 ± 0,3	0,95	14
PSG1	--	143,3 ± 32,8	5,6 ± 0,3	0,94	20	--	--	--	--
POM1	36,9 ± 3,9	97,9 ± 16,0	4,9 ± 0,3	0,97	7	174,5 ± 29,7	3,5 ± 0,2	0,96	13
POM2	47,7 ± 2,9	89,8 ± 5,8	12,6 ± 1,5	0,94	6	158,0 ± 45,9	2,3 ± 0,2	0,92	14

No obstante, también existen algunas medidas que, siendo mayoritariamente afectadas por las ZPF1 y ZPF2, tuvieron un comportamiento acorde con $m(1)$ y otras que siendo influenciadas principalmente por las ZCF y ZPF3 experimentaron comportamientos conformes a $m(2)$. Esto indica que cada uno de los módulos de Weibull de los recubrimientos de estructura bimodal no están necesariamente asociados a un solo tipo de característica, lo cual discrepa con los resultados hallados por Lima et al. [33], [34], lo que es debido al tamaño de la indentación, pues en este estudio se utilizó una carga de 300 gf para las medidas de la microdureza y del módulo de elasticidad, mientras que en el trabajo realizado por los otros autores, tan solo se utilizaron 10 gf. La aplicación de una mayor carga conlleva a un área más grande de material que es afectada por el indentador y, por lo tanto, es difícil ensayar de manera aislada una sola característica estructural del recubrimiento, incluso aunque la huella residual de la impronta aparezca solo sobre una sola zona del recubrimiento, esta podría estar afectada por zonas aledañas o que se encuentran bajo la indentación, como se ilustra en la Figura 6-22.

En esta figura, la línea punteada representa una huella teórica, correspondiente a una indentación realizada sobre una zona completamente fundida de comportamiento isotrópico que genera una huella residual con diagonal d . Si la indentación se realiza sobre una ZCF densa y aparentemente sin defectos, pero en un área circundante a una ZPF o sobre ella, el material exhibirá una mayor resistencia a ser penetrado que la correspondiente a la resistencia de la matriz o ZCF, generando una huella de diagonal $d' < d$, dando como resultado una medida de dureza y del módulo de elasticidad mayor que la de la ZCF, como se ilustra en la Figura 6-22 a y b. Esto se debe a que las ZCF están constituidas principalmente por $Al_2O_3-\gamma$ saturada en Ti^{+4} , seguida de una fase amorfa, mientras que las ZPF contienen en su interior partículas no fundidas de $Al_2O_3-\alpha$ residual (que es la fase más dura y de mayor módulo de elasticidad entre los polimorfos de la alúmina), las cuales están rodeadas por un líquido solidificado, que al igual que las ZCF está constituido por $Al_2O_3-\gamma$ saturada en Ti^{+4} acompañada por una fase amorfa. La $Al_2O_3-\alpha$ residual presente en los recubrimientos elaborados mediante proyección térmica alcanza valores de dureza y módulo de elasticidad de hasta 16 GPa [5] y 409 GPa [151] respectivamente, mientras que la $Al_2O_3-\gamma$ y la fase amorfa, que constituyen la ZCF, tienen valores de dureza de 14 GPa [152] y menores a 12 GPa [153], mientras que su módulo de elasticidad es de 253 GPa [154], [155] y 150 GPa [156], respectivamente. Por lo anterior, es de esperar que las ZPF aledañas, o bajo las ZCF, contribuyan con un aumento en la medida de dureza y módulo elástico.

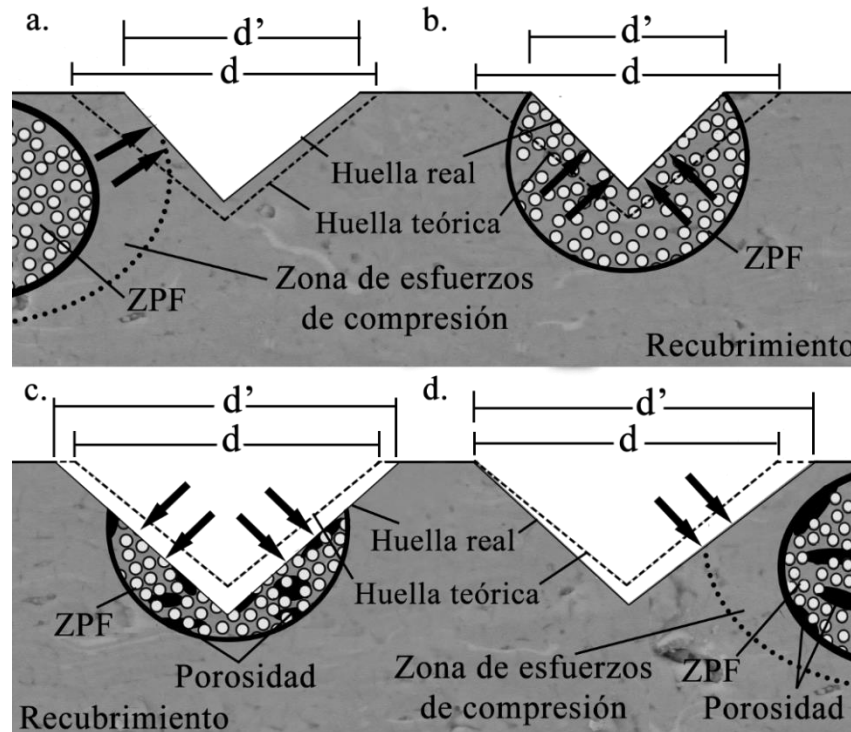


Figura 6-22. Efecto de las ZPF sobre las huellas de indentación.

No obstante, si la ZPF indentada o la ZCF adyacente a ella, posee defectos relacionados al mal apilamiento de las laminillas a su alrededor o porosidad en su interior, existe la posibilidad de que ocurra desplazamiento del material durante la indentación, generando una huella de diagonal $d' > d$, lo que se verá reflejado en un valor de dureza aparente menor, ver Figura 6-22 c y Figura 6-22 d.

A partir de lo anterior, se realizaron medidas de la microdureza y del módulo de elasticidad independizando las ZPF de las ZCF, con el fin de identificar el aporte de cada una de ellas a las propiedades de los recubrimientos, los resultados se muestran en la Figura 6-23. Aunque los valores de las propiedades mecánicas de las ZCF y ZPF de estos recubrimientos son estadísticamente similares, en lo que respecta a los elaborados por FS, el promedio de su dureza y módulo de elasticidad es mayor en las ZPF1, Figura 6-23 a y c, gracias a que estas ZPF1 poseen en su interior una mayor cantidad de partículas no fundidas, constituidas por $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ residual, que es la fase con mayores propiedades mecánicas dentro de las que constituyen a los recubrimientos. Además, a medida que las ZPF lograron una morfología más laminar (ZPF2 y ZPF3); es decir, a medida que su valor de AR disminuye, el valor tanto de la dureza, como del módulo de elasticidad de las ZPF tiende a ser similar al de la matriz o ZCF, lo cual se debe al aumento en la cantidad del líquido solidificado al interior de las zonas parcialmente fundidas. Este líquido solidificado de las ZPF está constituido por $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ saturada en Ti^{+4} , acompañada por una fase amorfa de la alúmina, al igual que en las ZCF.

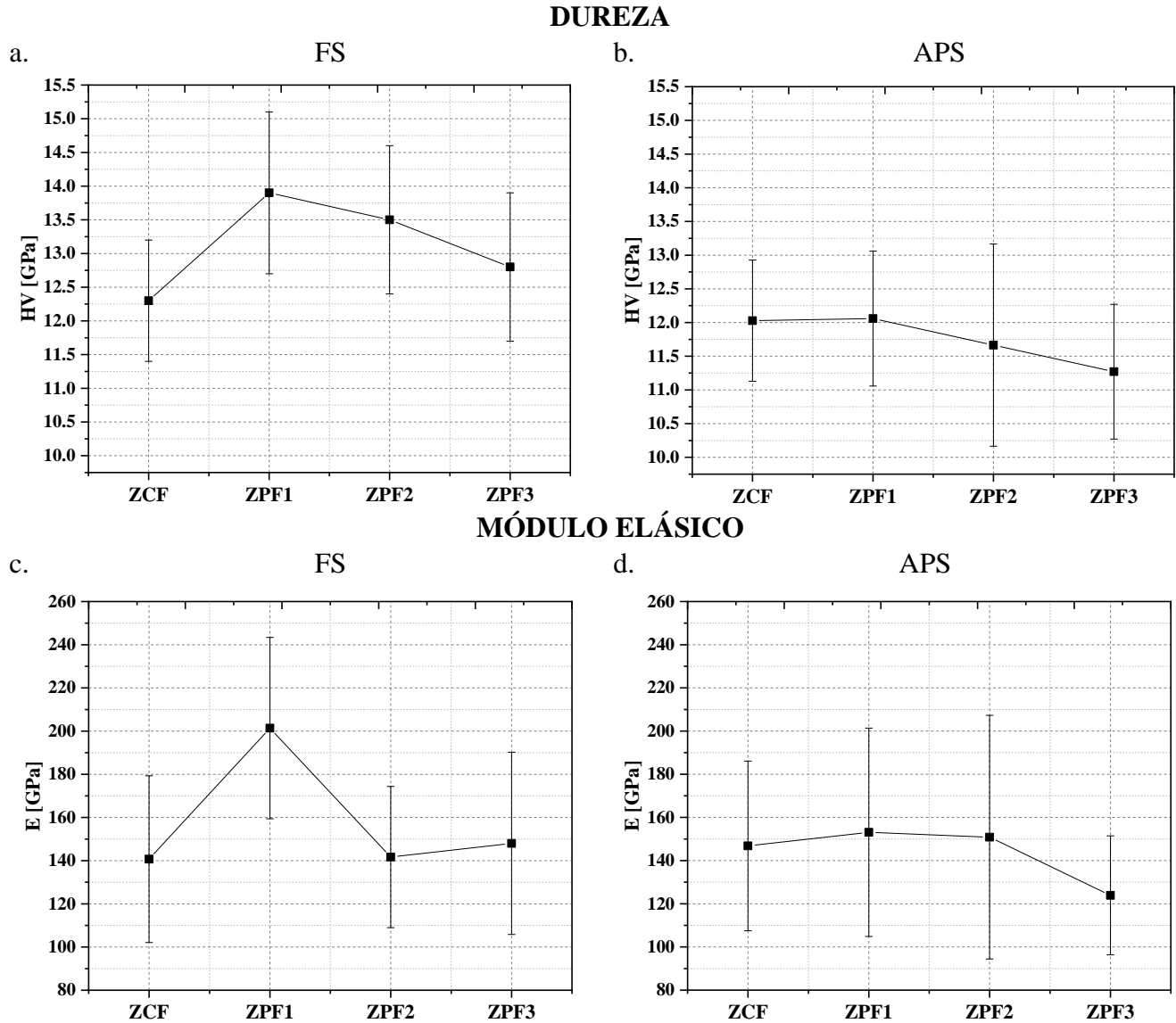


Figura 6-23. Dureza y módulo de elasticidad de las diferentes características estructurales presentes en los recubrimientos elaborados por: a. c. FS y b. d. APS.

Por su parte, en los recubrimientos elaborados mediante APS no fue evidente el aumento de la dureza y del módulo de elasticidad de las ZPF (ver Figura 6-23 b y d) a causa de la presencia de la $Al_2O_3-\alpha$ residual que las constituye, lo cual se debe a que el contenido de esta fue bajo ($15,3 \pm 0,3$ % en peso, para POM1 y $20,7 \pm 4,2$ % en peso para POM2), ver Tabla 6-7, comparado con los recubrimientos elaborados mediante FS con contenido similar de ZPF, como FOM5 y FOM6 ($33,7 \pm 0,4$ % y $46,4 \pm 0,5$ % en peso, respectivamente), ver Tabla 6-5. Por el contrario, la dureza y el módulo de elasticidad de las ZPF disminuye respecto a las propiedades mecánicas de la ZCF o de la matriz, quizás debido a los defectos (principalmente poros), presentes al interior de las ZPF debido a que el líquido solidificado no alcanza a cubrir por completo a las partículas no fundidas, como se evidenció en la Figura 6-5 i y j; y por lo tanto, se produce la reducción en las propiedades mecánicas reportada en la Figura 6-23 c.

RESULTADOS Y ANÁLISIS

La gran dispersión de las medidas, representada en la desviación estándar, es debido a los fenómenos explicados en la Figura 6-22.

Como ya se mencionó, las medidas realizadas por microindentación son sensibles a la presencia de ZPF, lo que permite discernir su efecto sobre el desempeño del recubrimiento, sin embargo, éstas no son las únicas características estructurales presentes, los defectos y las laminillas ricas en Ti al ser de menor escala que las diagonales de las indentaciones Vickers y Knoop (máximo 25 y 70 μm respectivamente) son censadas de manera general bajo el área del indentador, más no de manera específica. Mediante el uso de nanoindentación instrumentada fue posible evaluar áreas más pequeñas para determinar las propiedades mecánicas de las laminillas ricas en Ti y establecer la afectación causada por los defectos a dichas propiedades de las ZCF. En la Figura 6-24 se muestran algunos ejemplos de las huellas residuales producidas por nanoindentación con una punta tipo *Berkovich*, aplicando una carga máxima de 50 mN, para determinar la dureza y el módulo de elasticidad efectivos representativos de las ZCF y de las laminillas ricas en Ti, así como de las ZCF adyacentes a defectos como la porosidad y las grietas. Los resultados de las propiedades mecánicas medidas para estas características estructurales se muestran en la Tabla 6-12.

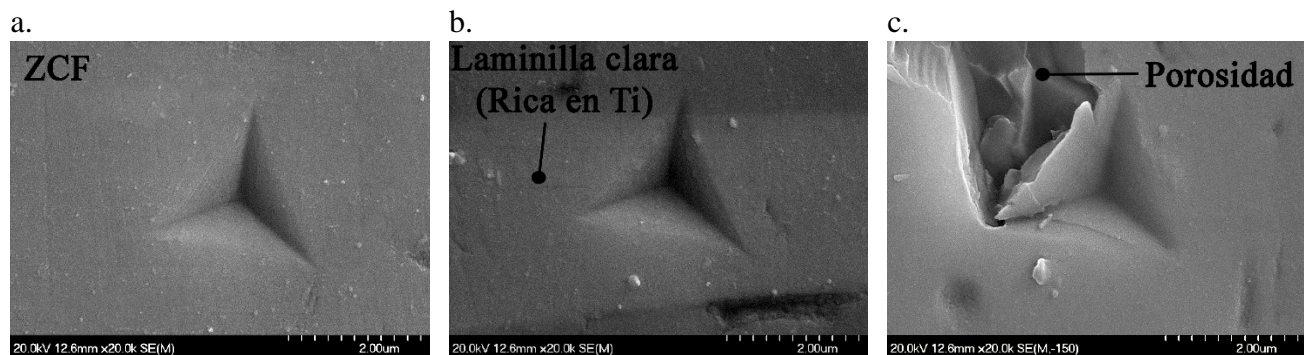


Figura 6-24. Huellas producidas por nanoindentaciones con una punta tipo *Berkovich* sobre: a. ZCF, b. una laminilla rica en Ti y c. sobre ZCF adyacente a un poro.

Tabla 6-12. Valores de dureza y módulo de elasticidad medidos a partir de nanoindentación con una punta tipo *Berkovich* para diferentes características estructurales de los recubrimientos AT-13.

Característica	Dureza Berkovich [GPa]	E_{eff} [GPa]
ZCF sin defectos	$18,6 \pm 0,7$	$206,0 \pm 34,1$
Laminilla rica en Ti	$17,8 \pm 0,7$	$197,2 \pm 2,1$
ZCF afectada por defectos	$14,3 \pm 1,0$	$194,4 \pm 54,8$

De acuerdo con los resultados de la Tabla 6-12 se pudo establecer que la dureza y el módulo de elasticidad efectivo, de las ZCF son ligeramente superiores a los de las laminillas ricas en Ti, lo cual se debe a las fases que constituyen dichas características estructurales de los recubrimientos. Como fue indicado en el apartado 6.2.2, las ZCF están constituidas principalmente por $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ saturada en Ti^{+4} acompañada por una fase amorfa de la alúmina, mientras que las laminillas ricas en Ti además poseen titanatos de aluminio (Al_2TiO_5). De acuerdo con los resultados presentados por otros autores la $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$, fase principal de las ZCF, tiene una dureza que varía desde 14-16 GPa dependiendo de su grado de cristalinidad [152] y

un módulo de elasticidad de 253 GPa [154], [155], mientras que la dureza de la alúmina amorfa es de hasta 10 GPa [152] y el módulo de elasticidad de la $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ embebida en alúmina amorfa disminuye a 150 GPa [156] Por su parte, la dureza y el módulo de elasticidad del Al_2TiO_5 , identificado en las laminillas ricas en Ti son de 7 GPa y 20 GPa [5], respectivamente.

Así mismo, se pudo establecer que los defectos adyacentes a las ZCF reducen su dureza y su módulo de elasticidad, debido al desplazamiento irreversible que experimenta el material al ser indentado, aumentando el tamaño de la huella.

Cabe aclarar que, las medidas de dureza y/o módulo de elasticidad producto de una huella afectada por defectos, tales como porosidades y grietas, como se ilustra en la Figura 6-24 c, deben ser descartadas, ver apartados 3.3.1 y 3.3.2, sin embargo, en la Tabla 6-12, se reporta el valor con el fin de ejemplificar cómo este tipo de defectos presentes en la estructura de los recubrimientos influyen de manera negativa en las propiedades mecánicas del material, lo cual solo es apreciable con medidas en esta escala.

La tenacidad a la fractura es una propiedad que además de estar ligada a las condiciones estructurales del material, es influenciada por sus propiedades mecánicas, como la dureza y el módulo de elasticidad. Por su parte, como se ha descrito en este capítulo, la dureza y el módulo de elasticidad de los recubrimientos estudiados poseen comportamientos anisotrópicos dependientes del tipo de ZPF, de los defectos estructurales (poros y grietas) y de sus interacciones con las ZCF, además de los gradientes de composición química y de las fases cristalinas y amorfa presentes. Por lo tanto, es importante conocer cómo podrían influir la dureza y el módulo de elasticidad en la propagación de grietas en los recubrimientos de estructura bimodal.

A partir de los valores de dureza y módulo de elasticidad de cada una de las características estructurales de los recubrimientos estudiados, medidos a partir de microindentación e indentación instrumentada, reportados en la Figura 6-23 y en la Tabla 6-12, se calculó su relación (H/E) correspondiente. Estos resultados, junto con un resumen de los valores de dureza y módulo de elasticidad medidos para las diferentes características estructurales de los recubrimientos, se presentan en la Figura 6-25.

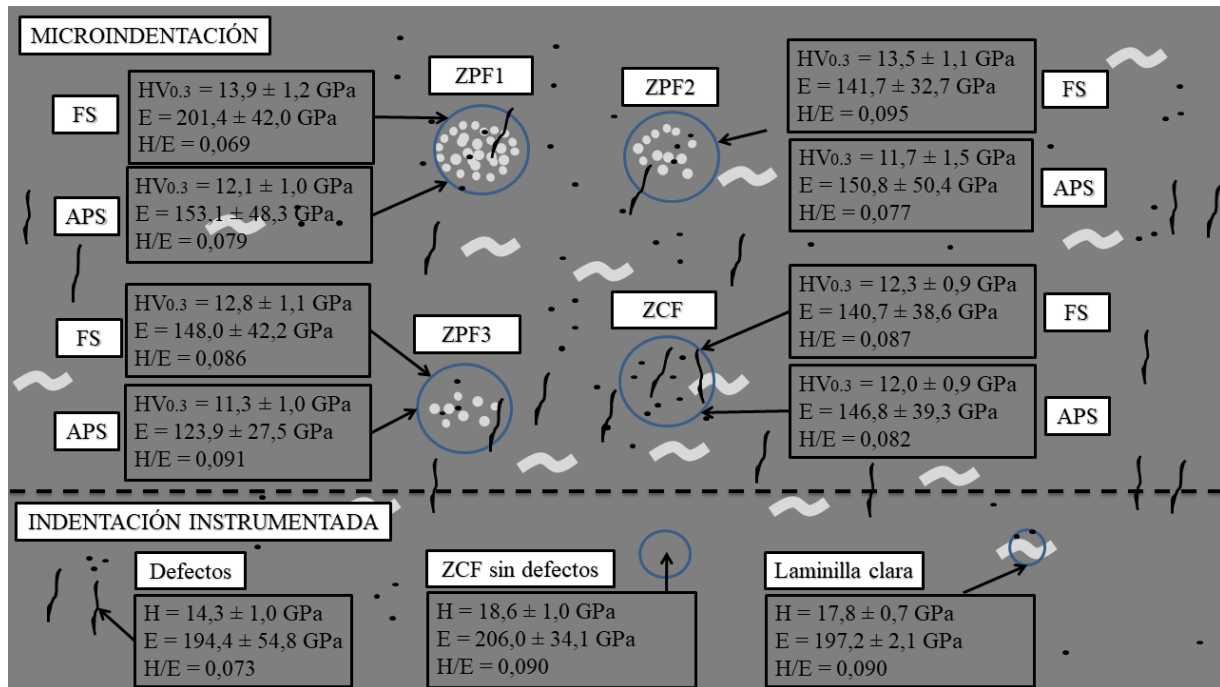


Figura 6-25. Distribución de la dureza y módulo de elasticidad, además de la relación (E/H) de los diferentes componentes estructurales de los recubrimientos.

Los valores de H/E para cada una de las características estructurales de los recubrimientos mostradas en la Figura 6-25, varían entre 0,069 y 0,095, estos indican que la propagación de grietas a través de cada una de ellas estaría controlada principalmente por: *i*) el componente residual, producto de una deformación plástica del material, (para aquellas características con valores de 0,069 o ligeramente superiores), o *ii*) controlada equivalentemente por ambos componentes, el residual y el elástico (para aquellas características con valores de 0,095 o ligeramente inferiores) [103].

De acuerdo con otros autores, cuando la relación H/E es cercana a 0,1 la respuesta elástica del material es equivalente a la respuesta del componente del esfuerzo residual que experimenta durante la aplicación de carga y descarga en un ensayo de indentación. A medida que dicha relación aumenta, el componente elástico es cada vez más preponderante frente a la respuesta residual; mientras que, a medida que H/E disminuye, quien toma mayor relevancia es la respuesta del componente residual [103]. La respuesta elástica del material frente a la indentación tiene un papel subordinado en el crecimiento de la grieta, pues mientras que aumenta el crecimiento de la fisura mediana en la subsuperficie, se restringe el crecimiento en la orientación radial en la superficie [103]. Lo anterior indica que a medida que aumenta la relación H/E (para una misma carga aplicada durante la indentación), aumenta la resistencia a la propagación de la grieta radial, lo que puede ser un indicativo de la mejora en la tenacidad a la fractura del material, producida no solo por indentación, sino también mediante ensayos de flexión [157], [158].

A partir de los valores de H/E para cada característica estructural de los recubrimientos y su diferencia en porcentaje respecto al de las ZCF de cada tipo de recubrimiento, ver Figura 6-25 se pudo establecer que:

- La relación H/E calculada a partir de las propiedades mecánicas medidas por microindentación para las ZCF de los recubrimientos depositados por FS, fue de 0,087, mientras que la calculada a partir de las medidas realizadas por nanoindentación fue de 0,090. Lo anterior, da cuenta de un pequeño aumento (del 3,33%), para la relación H/E de las ZCF calculada a partir de las medidas realizadas por nanoindentación en estos recubrimientos, lo que podría estar asociado a que en las medidas realizadas por microindentación hay una mayor afectación de las propiedades mecánicas (especialmente de la dureza) a causa de los poros y otros defectos incluidos en estas medidas. No obstante, este aumento del 3,33%, puede ser considerado despreciable, si se tiene en cuenta la alta variabilidad que suelen presentar los resultados de las medidas de las propiedades mecánicas de los recubrimientos cerámicos elaborados mediante proyección térmica.
- La relación H/E calculada para las laminillas claras, ricas en Ti, y para las ZCF de los recubrimientos elaborados por FS medidas por nanoindentación, fue igual, con un valor de 0,090.
- La relación H/E calculada a partir de las propiedades mecánicas medidas por microindentación para las ZCF de los recubrimientos depositados por APS fue de 0,082, lo cual representa una disminución del 5,7% respecto a la relación calculada para las ZCF de los recubrimientos elaborados por FS. Esta disminución en la relación H/E aún podría ser considerada baja, si se tiene en cuenta la alta variabilidad que suelen presentar las propiedades mecánicas medidas en este tipo de recubrimientos.
- En lo que respecta a las ZPF de los recubrimientos elaborados por FS, la relación H/E para las ZPF1 fue de 0,069, lo que representa una disminución del 20,7% respecto a la relación de las ZCF en el mismo tipo de recubrimientos. Esta disminución indicaría una menor capacidad teórica de las ZPF1 para absorber energía en el campo elástico antes de la fractura. Sin embargo, la relación H/E para las ZPF2 en estos recubrimientos fue de 0,095, lo que representa un aumento del 9,2% respecto a la relación de las ZCF en el mismo tipo de recubrimientos y para las ZPF3 la relación H/E fue de 0,086, lo que representa una disminución del 1,2% respecto a la de las ZCF, la cual resulta insignificante.
- Para los recubrimientos elaborados por APS la relación H/E calculada para las ZPF1 y ZPF2 fue de 0,079 y 0,077, lo que representa una disminución del 3,7% y del 4,9%, respectivamente, respecto a la relación de las ZCF para los mismos recubrimientos. Estas diferencias pueden ser consideradas despreciables dada la variabilidad de las propiedades mecánicas característica de este tipo de recubrimientos. De otra parte, la relación H/E para las ZPF3 de estos recubrimientos fue de 0,091, lo que representa un aumento del 11,0% respecto a las ZCF.

De acuerdo con lo anterior, es de esperar un aumento en la capacidad para absorber energía en el campo elástico antes de la fractura, por parte de las ZPF2 de los recubrimientos elaborados

por FS, y de las ZPF3 de los elaborados por APS, respecto a sus ZCF. Por el contrario, de las ZPF1 de los recubrimientos elaborados por FS, se espera una menor capacidad para absorber energía en el campo elástico antes de la fractura, que las ZCF, ZPF2 y ZPF3 de los mismos recubrimientos.

6.2.3.2 Evaluación de la fractura de los recubrimientos

Fractura a partir de ensayos de flexión en tres puntos

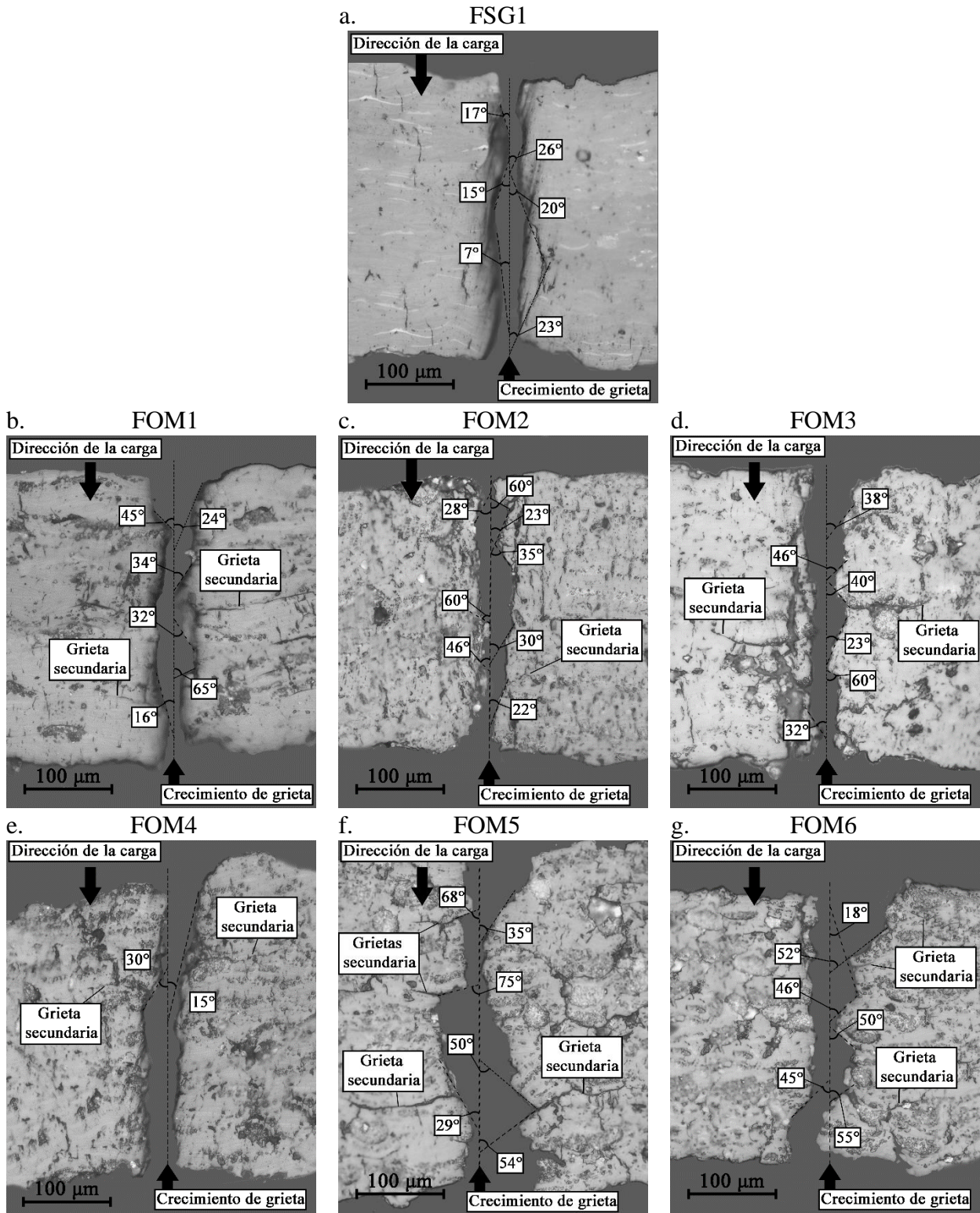
La medida de la tenacidad a la fractura (K_{IC}) en materiales cerámicos avanzados a partir de ensayos de flexión en 3 o 4 puntos implica el uso de probetas con geometría definida, de 3 mm de alto y 4 mm de ancho, con un largo entre 20 y 50 mm, que deben ser entalladas y/o pre-agrietadas como se detalla en la norma ASTM C1421 [159]. Durante el mecanizado de la entalla en materiales cerámicos con frecuencia se producen grietas no deseadas debido a su comportamiento frágil [160], lo cual resulta aún más crítico en el caso de recubrimientos cerámicos aplicados por proyección térmica, cuyo espesor suele ser inferior a 300 μm y por lo tanto, son más propensos a la fractura durante la elaboración de grietas previas al ensayo mecánico. Teniendo en cuenta que la determinación del valor de K_{IC} del recubrimiento no es el objetivo principal de este estudio, sino que se trata de dilucidar el efecto de las características estructurales en la resistencia a la propagación de grietas, la adecuación de probetas de recubrimientos, que se ajusten a los parámetros mencionados, se encuentra fuera del interés de esta investigación. Sin embargo, con el fin de contrastar los patrones de crecimiento de grieta en recubrimientos con estructura monomodal convencional, con aquellos de estructura bimodal de manera cualitativa, se indujo la fractura en láminas de recubrimientos (que fueron previamente separadas del sustrato), mediante ensayos de flexión en tres puntos, con la configuración ilustrada en la Figura 5-3, del apartado 5.3.3. El montaje utilizado para realizar el ensayo de flexión de los recubrimientos se muestra en la Figura 6-26.



Figura 6-26. Montaje para el ensayo de flexión en tres puntos para los recubrimientos.

La sección transversal de la zona fracturada de cada uno de los recubrimientos estudiados es mostrada en la Figura 6-27. La sección transversal de los recubrimientos previos al ensayo de flexión en tres puntos se muestra en los anexos, en la Figura A-1.

Recubrimientos elaborados por FS



Recubrimientos elaborados por APS

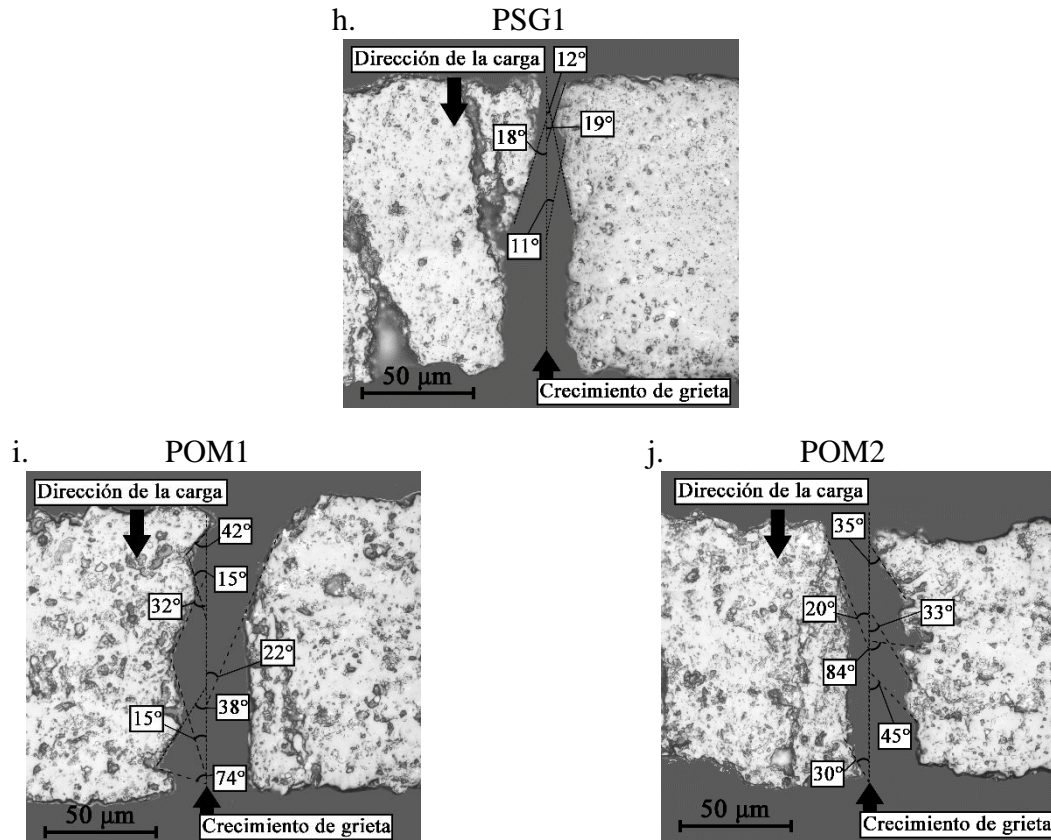


Figura 6-27. Sección transversal de los recubrimientos en las zonas de fractura producida por ensayos de flexión en tres puntos.

Se pudo establecer que en los recubrimientos FSG1 y PSG1 de estructura monomodal, elaborados a partir del polvo SG107[®] mediante llama y plasma, ver Figura 6-27 a y h respectivamente, se genera una grieta primaria que inicia en la zona donde se da el esfuerzo máximo de tracción (el cual para ensayos de flexión en tres puntos se ubica al lado opuesto de la superficie de aplicación de la carga, como se ilustra en la Figura 6-28) y avanza en dirección normal a la superficie en la que se encuentran los dos apoyos de la muestra, produciendo una fractura en modo I, característica de los materiales frágiles [160]. Cabe anotar que en las aristas producidas por la fractura de estas dos muestras se evidencian pocos cambios en la dirección de propagación de la grieta principal, los cuales además son tenues, con ángulos entre 7° y 26°, lo que indica que la activación de mecanismos de disipación de energía como el generado por la deflexión de la grieta fueron escasos o inexistentes [161], [162].

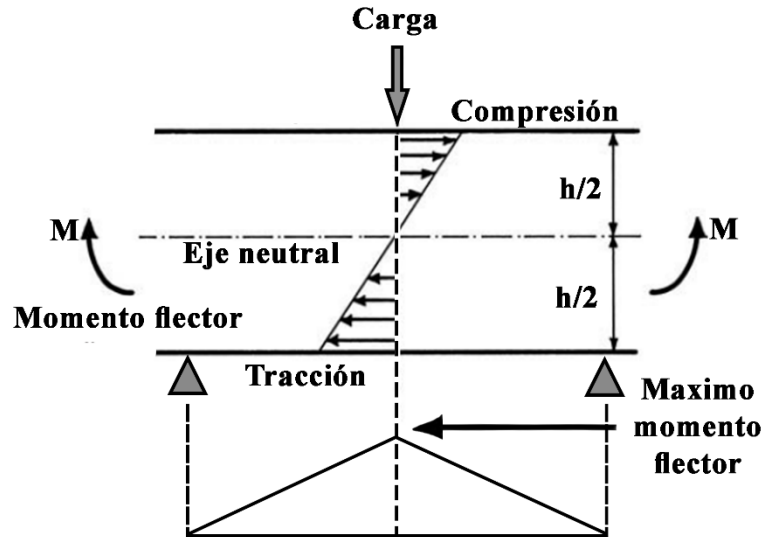


Figura 6-28. Distribución de esfuerzos en ensayos de flexión en tres puntos. Modificado y traducido de [82]

Por su parte, en los recubrimientos de estructura bimodal elaborados a partir del polvo OM6221[®], se identificaron dos características especiales, la primera de ellas relacionada con múltiples y drásticos cambios en la dirección de propagación de la grieta principal, con ángulos entre 45° y 75°, con algunos casos específicos de hasta de 84° (ver Figura 6-27 b - g y Figura 6-27 i - j, para los recubrimientos depositados por llama y por plasma respectivamente), que ocurren debido a la activación del mecanismo de deflexión a causa del avance de la fisura por la zona del material que le ofrece menor resistencia [161]. El análisis de la superficie de fractura de estos recubrimientos permitió identificar que la grieta se propaga principalmente por las ZCF (que hacen las veces de matriz) y que al encontrarse con las ZPF se produce un cambio en la dirección en que ella se desplaza. Cuando la grieta que se propaga por la ZCF (tanto de los recubrimientos elaborados por FS, como por APS) se encuentra con ZPF2 y ZPF3 se produce una deflexión, que le permite a la fisura rodear a dichas zonas parcialmente fundidas, por lo que la fisura avanza por la interfaz ZCF-ZPF2 o ZCF-ZPF3 (ver Figura 6-29 a. y b.). De otro lado, si la grieta al propagarse por la ZCF se encuentra con una ZPF1 de los recubrimientos elaborados por FS, logra a travesar a dicha ZPF1 (ver Figura 6-29 c. y d.).

Lo anterior indica que tanto en los recubrimientos elaborados por FS, como por APS, se da menor resistencia a la propagación de fisuras en las interfaces entre la ZCF con las ZPF2 y ZPF3, ; este fenómeno está en parte relacionado a la existencia previa de grietas generadas durante la elaboración de los recubrimientos, como se visualizan en FOM4 o FOM6 principalmente, ver Figura 6-5, donde el mayor porcentaje de ZPF y su geometría con tendencia esférica propicia la formación de defectos; sin embargo, en recubrimientos con ZPF de tipo 3, donde no existen este tipo de grietas características de las ZPF1 y ZPF2, también se ve el fenómeno de deflexión de grieta por sus interfaces, posiblemente por la baja cohesión, lo que favorece la formación de interfaces de menor resistencia.

Así mismo, se pudo establecer en los recubrimientos elaborados por FS, que las zonas parcialmente fundidas de tipo ZPF1 poseen una resistencia a la propagación de fisuras inferior

RESULTADOS Y ANÁLISIS

a la de su interfaz con las ZCF, la cual está asociada a su baja relación H/E (0,069), que es menor a la de las ZCF, ZPF2 y ZPF3 con valores de H/E de 0,087, 0,095 y 0,086, respectivamente.

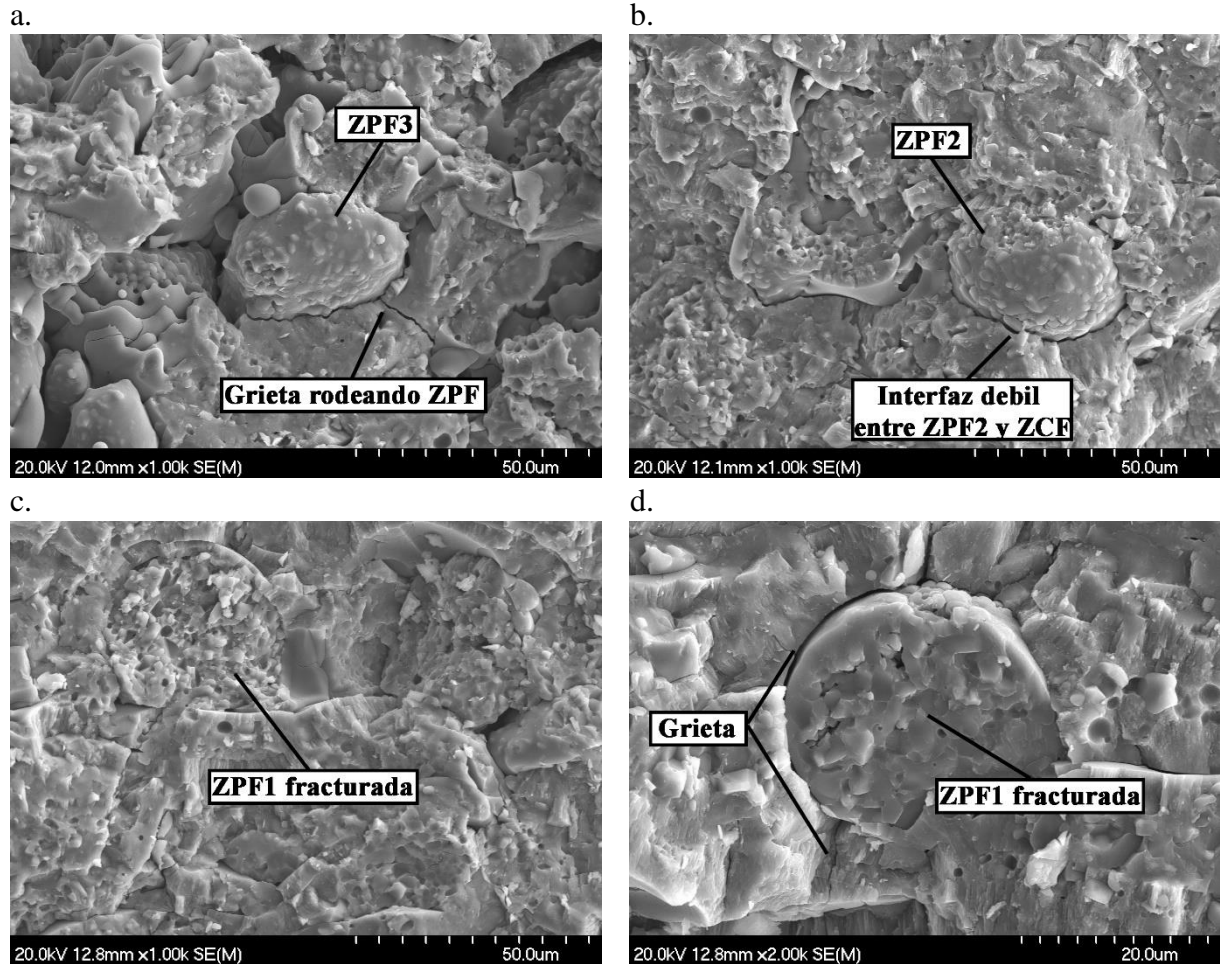


Figura 6-29. Superficies de fractura de recubrimientos de estructura bimodal.

La segunda característica especial identificada sobre la sección transversal de la zona fracturada de los recubrimientos de estructura bimodal, está relacionada con la formación de grietas secundarias que se propagan en dirección normal a la grieta principal, es decir, paralelas a los esfuerzos de tracción producidos en los recubrimientos, lo cual es típico de la fractura en modo II, como puede verse en la Figura 6-27 para todos los recubrimientos fabricados por FS a partir del polvo OM6221[®]. Otros investigadores han indicado que la generación de grietas secundarias que evolucionan en modo II de fractura, a partir de los esfuerzos que originan el avance de la fisura principal en modo I, es un mecanismo de deflexión que desarrollan los materiales cerámicos de estructura laminar y que les permite reducir el crecimiento de la grieta principal a expensas de una posible delaminación [163]–[165].

P. Bansal et al., reportan resultados similares para ensayos de flexión realizados a recubrimientos AT-13 elaborados mediante proyección térmica por plasma (APS), tanto de estructura monomodal convencional, como bimodal, adheridos a un sustrato metálico [36]. Estos investigadores identificaron en los recubrimientos de estructura convencional, el

crecimiento de una grieta principal que se propaga mediante el modo I de fractura, que al hacer contacto con el sustrato metálico (que posee mayor resistencia al avance de la grieta), comienza a propagarse a lo largo de la interfaz recubrimiento-sustrato. Por su parte, en recubrimientos de estructura bimodal, identificaron la formación de más de una grieta vertical, que se propaga en modo I de fractura a través del espesor del recubrimiento y de fisuras que se propagan de modo II (paralela a la interfaz sustrato-recubrimiento), lo cual atribuyeron a la mayor adherencia entre los recubrimientos de estructura bimodal y el sustrato, lo que implica que el exceso de energía elástica acumulada que no se libera en la interfaz, se propague por diferentes caminos. En la actual investigación se eliminó la interferencia del sustrato, antes de realizar los ensayos de flexión, por lo que se pudo establecer que la generación de grietas que se propagan en modo II de fractura no está solamente relacionada con la mayor adherencia de los recubrimientos de estructura bimodal, como fue reportado por *Bansal et al.*, sino por la presencia de ZPF en la estructura de los recubrimientos, las cuales permiten que se presente deflexión de la grieta principal, rodeando a dichas zonas parcialmente fundidas (por la interfaz ZCF-ZPF), cambiando la orientación de la propagación de la fisura, ver Figura 6-30.

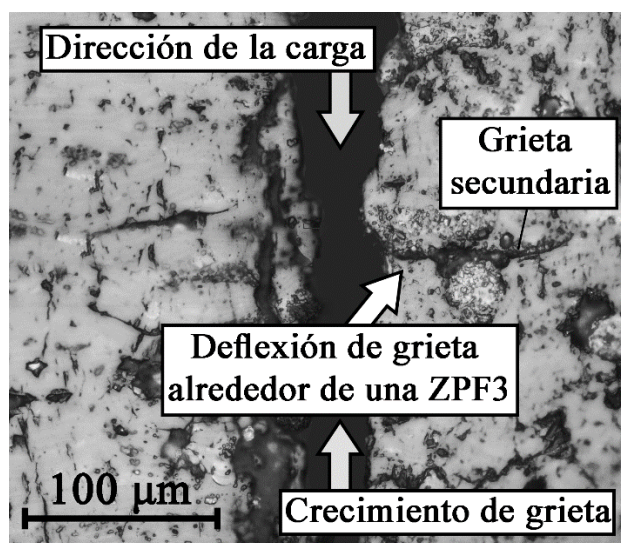


Figura 6-30. Evolución de una grieta en modo II de fractura a partir de la deflexión que ocurre alrededor de una ZPF3, para una fisura que se propaga en modo I.

Lo anterior indica que, en los recubrimientos cerámicos de estructura bimodal elaborados mediante proyección térmica, se activa el mecanismo de deflexión de grieta cuando esta alcanza la interfaz entre las zonas parcialmente fundidas (ZPF) y las zonas completamente fundidas (ZCF), gracias a la menor resistencia a la propagación de fisuras que le confiere la discontinuidad en el apilamiento que ocurre entre estas dos zonas y la consecuente disminución en la cohesión entre ellas. No obstante, se requiere que las ZPF posean una morfología adecuada, entre ZPF2 y ZPF3, y que en su interior tengan la cohesión suficiente entre las partículas no fundidas y el líquido solidificado que las rodea, para que puedan ofrecer a la grieta una resistencia suficiente que le impida atravesarlas, obligándola a cambiar de dirección. De acuerdo con lo indicado, es de esperar que en los recubrimientos depositados por FS a partir del polvo OM6221[®], las ZPF2 y ZPF3 tengan una mayor capacidad de activación del mecanismo de

deflexión de grieta que las ZPF1. Sin embargo, en los recubrimientos elaborados por APS a partir del mismo polvo, esta diferencia en la capacidad de activación del mecanismo de deflexión de grieta no fue tan evidente, dado que se presenta una menor discontinuidad en la interfaz entre las ZPF y las ZCF y a que la cantidad de ZPF1 es muy baja como para que la grieta principal, que se propaga en modo I de fractura, interactúe con alguna de ellas, todo esto debido a la mayor capacidad de fusión de las partículas del polvo OM6221® en el jet de plasma, respecto a la llama oxiacetilénica.

Así mismo, la deflexión producida por la presencia de ZPF en la estructura bimodal de los recubrimientos, contribuye a la propagación de grietas en modo II de fractura, en su estructura laminar, gracias a la menor resistencia al avance de fisuras que se presenta en la interfaz entre laminillas.

La deflexión de grietas y la evolución de fisuras secundarias en modo II de fractura a partir de grietas principales que propagan en modo I en materiales de estructura laminar, son mecanismos previamente propuestos por otros autores para mejorar la tenacidad a la fractura de los cerámicos [161]–[164], [166].

Un esquema de los modos de fractura identificados en los recubrimientos de estructura monomodal convencional y bimodal se presenta en la Figura 6-31. , donde se muestra como en aquellos con presencia de ZPF en su estructura, se da la deflexión de grietas y fractura de modo I y II, gracias a que presentan mecanismos de liberación de energía inexistentes en recubrimientos monomodales, lo cual puede influir de manera positiva en la resistencia a la propagación de grietas de estos materiales.

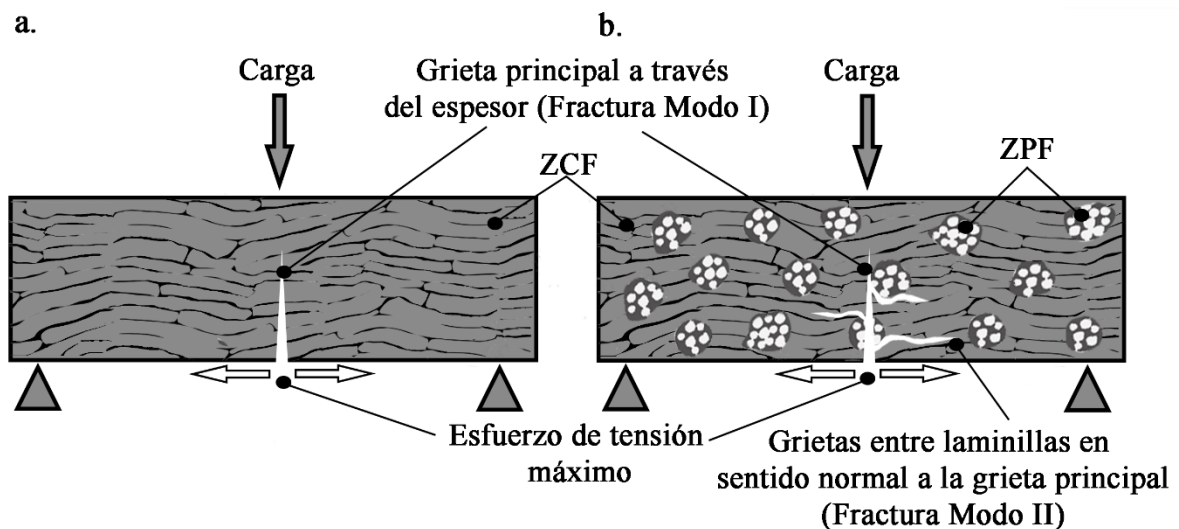


Figura 6-31. Esquema de los tipos de fractura en recubrimientos. a. De estructura monomodal convencional y b. De estructura bimodal.

Fractura generada por indentación Vickers

Como se expuso en el apartado 3.3.3, el método de fractura mediante indentación Vickers-VIF (por la sigla en inglés de *Vickers Indentation Fracture*) es el más utilizado para evaluar la tenacidad a la fractura en recubrimientos cerámicos [167], [168]. En este estudio se realizaron indentaciones sobre la sección transversal de los recubrimientos aplicando una carga de 500 gf, la cual es superior a la carga crítica de 300 gf utilizada para medir la dureza y el módulo de elasticidad. Las grietas de tipo radial producidas a partir de las indentaciones, tanto las horizontales que son paralelas a la interfaz con el sustrato, como las verticales que son perpendiculares a dicha interfaz, ver Figura 6-32, fueron utilizadas para el análisis del efecto de las características estructurales sobre la tenacidad a la fractura de los recubrimientos.

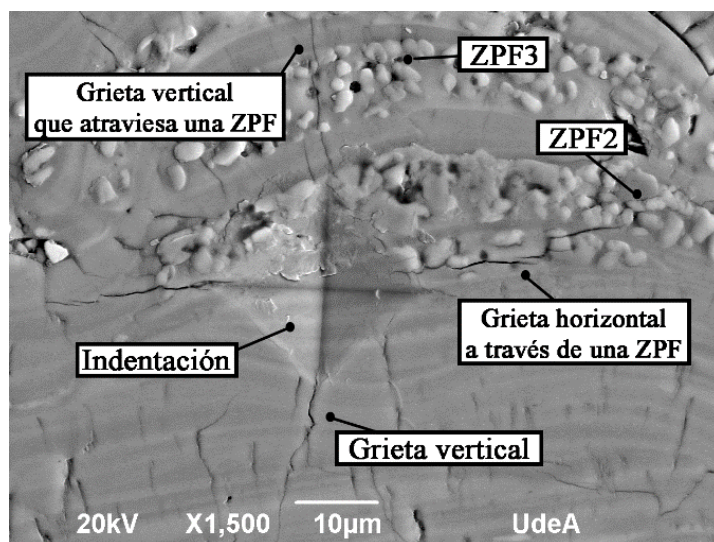


Figura 6-32. Generación de grietas radiales a partir de microindentación Vickers a 500gf.

Durante su propagación, las grietas radiales producidas presentaron seis tipos de comportamientos, según su interacción con las características estructurales de los recubrimientos, tal y como se describe a continuación:

- Grietas regulares que avanzan por las ZCF, sin aparente interacción con alguna otra característica estructural, denominada como (R), ver Figura 6-33.
- Grietas que presentan deflexión y/o puenteo, denominadas como (D/P), ver Figura 6-34.
- Grietas que se propagan por la interfaz entre las ZCF y las laminillas ricas en Ti, denominadas como (ZCF/L), ver Figura 6-35.
- Grietas que presentan deflexión debido a la presencia de ZPF, denominadas como (D/ZPF), ver Figura 6-36.
- Grietas que atraviesan las ZPF denominadas como (At/ZPF), ver Figura 6-37.
- Grietas cuya propagación fue detenida por las ZPF, las cuales se denominaron (Det/ZPF), ver Figura 6-38.

El análisis morfológico de las grietas que se propagan por las ZCF, sin aparente interacción con alguna otra característica estructural, permitió identificar su alto grado de linealidad. No obstante, estas grietas (principalmente las que se propagan paralelas al sustrato), experimentan bajos grados de deflexión al transitar por el contorno de las laminillas que conforman la ZCF o sufren puenteo cuando su desplazamiento cambia de propagarse sobre una interfaz entre laminillas a una interfaz adyacente, ver Figura 6-33.

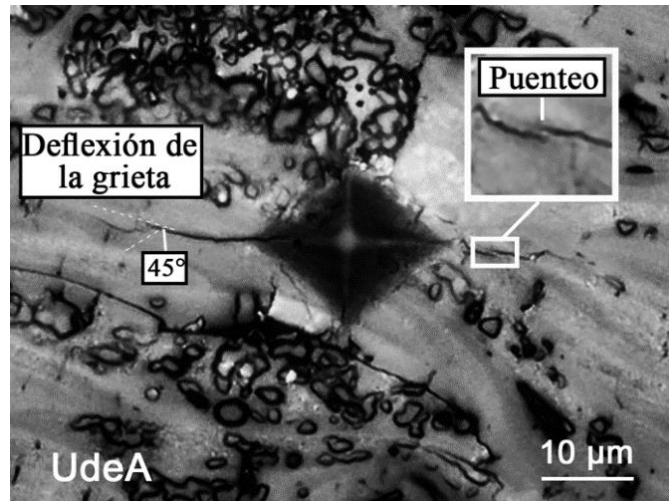


Figura 6-33. Grietas regulares que avanzan por las ZCF, sin aparente interacción con alguna otra característica estructural.

La deflexión y el puenteo que experimentan las grietas radiales durante su propagación también se producen cuando estas interactúan con características estructurales, como la porosidad y otros defectos, como se evidencia en la Figura 6-34; en esta se puede apreciar una grieta que se propaga hacia la izquierda de la huella realizada por indentación Vickers. Inicialmente, esta fisura se desplaza casi en línea recta por la interfaz entre laminillas de la ZCF y a los 6 μm de avance, medidos a partir del vértice izquierdo de la huella, la grieta experimenta un puenteo en un plano inferior, lo que aparentemente ayuda a disipar algo de energía que posee en el frente de grieta, provocando al resurgir en la superficie que su ancho disminuya en un 33%, pasando de medir 60 ± 20 nm a 40 ± 20 nm. Posteriormente esta grieta avanza hasta encontrarse con otro defecto donde se detiene por completo a una distancia de 14 μm medidos a partir del vértice de la huella.

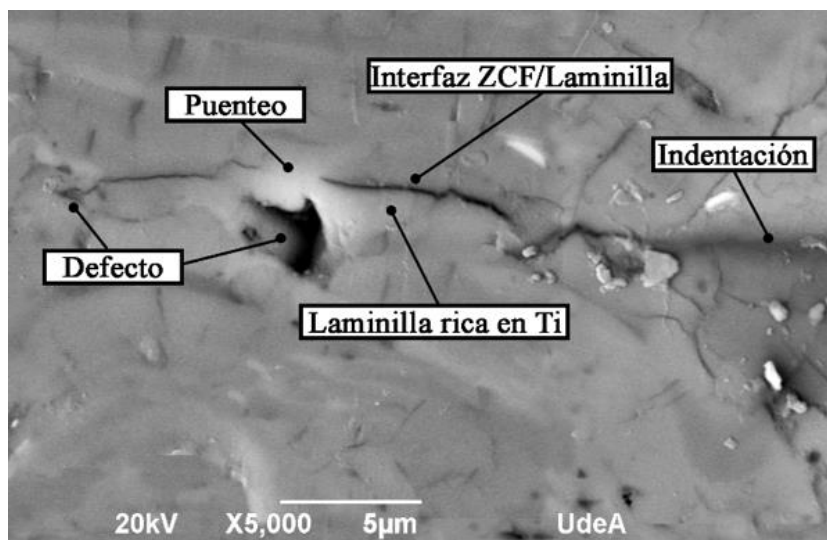


Figura 6-34. Puenteo producido por interacción entre una grieta radial y un poro.

Así mismo, las grietas radiales experimentan deflexión cuando interactúan con las laminillas ricas en Ti. En la Figura 6-35 a, se muestra el crecimiento de una grieta en el lado derecho de una indentación Vickers, esta se propaga de manera lineal hasta encontrarse con una interfaz ZCF/laminilla rica en Ti, donde se produce un cambio de dirección (deflexión) de casi 90° , la grieta penetra la laminilla y al hacer contacto con la interfaz superior, cambia de dirección nuevamente en un ángulo recto continuando su propagación sobre dicha interfaz. Previamente al primer cambio de dirección, la grieta muestra un ancho promedio de 100 ± 20 nm; después de salir de la laminilla blanca, se empieza a cerrar a razón de $7,5$ nm/ μm hasta detenerse a una longitud de 14 μm medidos desde el vértice derecho de la huella de indentación.

La deflexión de las grietas en la interfaz con laminillas no es exclusiva de las fisuras radiales que propagan horizontalmente. Como se muestra en la Figura 6-35 b, una grieta que avanza verticalmente a partir del vértice inferior de una indentación Vickers, presenta una deflexión de casi 90° justo en la interfaz ZCF/laminilla rica en Ti. El ancho de la grieta antes del cambio de dirección se mantuvo casi constante, entre 140 ± 20 nm y 120 ± 20 nm por una distancia aproximada de 5 μm . Al acercarse a la interfaz y cambiar de dirección, el ancho de la grieta se redujo más del 50% debido al gasto energético que implica la deflexión, alcanzando valores entre 60 y 40 nm, la grieta continuó avanzando $4,0$ μm a lo largo de la interfaz ZCF/laminilla, cerrándose a una tasa de reducción aproximada de $12,5$ nm/ μm . La menor resistencia a la propagación de grieta de la interfaz ZCF/Laminilla, comparada con la de la laminilla en sí, propicia la activación de este mecanismo de disipación de energía, lo que se ve reflejado en un aumento de la resistencia a la propagación de la grieta, fenómeno similar al que se presenta en las interfaces de materiales laminados [163], [165]. También es visible una pequeña grieta que se ramifica hacia el lado derecho de la grieta de interés, justo después de que se da la deflexión, que penetra la laminilla y se cierra a los pocos micrómetros, evento que, sumado al descrito anteriormente, permite la disipación total de la energía en el frente de grieta.

Por su parte, en la Figura 6-35 c se muestran tres grietas que se desarrollan verticalmente en la parte superior de la indentación Vickers, denotadas *a*, *b* y *c*. En la grieta denominada *a* pueden

RESULTADOS Y ANÁLISIS

verse tres puntos de deflexión los cuales son llamados 1, 2 y 3, de los cuales el primero se encuentra desviado hacia la derecha 30° respecto a un eje paralelo a la diagonal vertical de la huella generada por la indentación Vickers; no hay una característica estructural visible que pueda explicar de manera directa este cambio de dirección, sin embargo, hay que tener presente que las redes cristalógraficas del material poseen direcciones preferenciales de fractura [96], [161]. Además, la existencia de esfuerzos térmicos residuales inherentes al proceso de proyección térmica, influyen en la propagación de grieta, ya sea oponiéndose, mediante esfuerzos de compresión, o propiciando su avance, a partir de esfuerzos de tracción [96], [161]. La propagación de la grieta continúa hasta encontrarse con un poro y posteriormente con una laminilla rica en Ti, punto 2, donde se da un cambio de dirección de 23° hacia la izquierda, al salir de la laminilla, entrando de nuevo a la ZCF, sufre una tercera deflexión, punto 3, con un cambio de dirección de aproximadamente de 32° y se propaga hasta cerrarse por completo. Estos dos últimos cambios de dirección se deben principalmente al efecto del paso de la grieta a través de las interfaces ZCF/Laminilla, mas no a diferencias entre la relación de H/E, ya que sus valores son similares, de $\approx 0,090$, ver Figura 6-25.

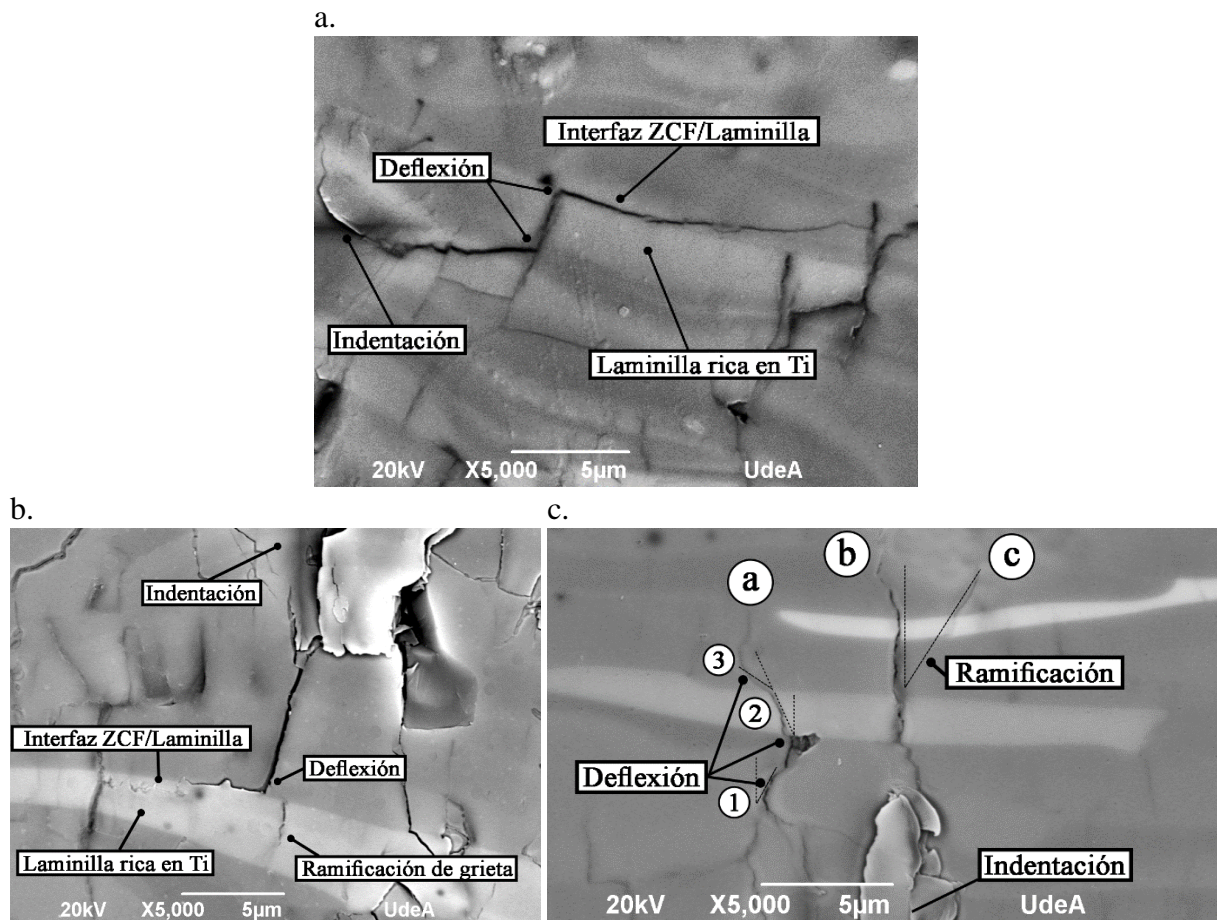


Figura 6-35. Grietas que se propagan en la interfaz entre las ZCF y las laminillas ricas en Ti. a. Grieta horizontal. b. grieta vertical. c. grietas verticales que además se propaga a través de las laminillas ricas en Ti.

En lo que respecta a la grieta denominada *b*, se aprecia como a medida que se acerca a la interfaz con la primera laminilla rica en Ti experimenta múltiples cambios de dirección (en forma de

zig-zag), mientras que su avance al interior de la laminilla es casi en línea recta, lo que indica que la interfaz ZCF/Laminilla promueve más la deflexión de la grieta que la laminilla rica en Ti por sí misma. Al salir de la primera laminilla rica en Ti, la grieta se bifurca y la nueva grieta (denominada c) se propaga con una inclinación aproximada de 33° hacia la derecha. Dicha bifurcación es una evidencia adicional de la alta resistencia a la propagación de grietas que ofrece la interfaz Laminilla/ZCF [167].

La interacción de las grietas radiales con zonas parcialmente fundidas, especialmente del tipo ZPF3, también promueve el mecanismo de deflexión de las fisuras. Como se muestra en la Figura 6-36, la grieta experimenta varias deflexiones al propagarse por la interfaz entre ZCF/ZPF, que en algunos casos conducen a una bifurcación y propagación de la grieta al interior de las ZPF.

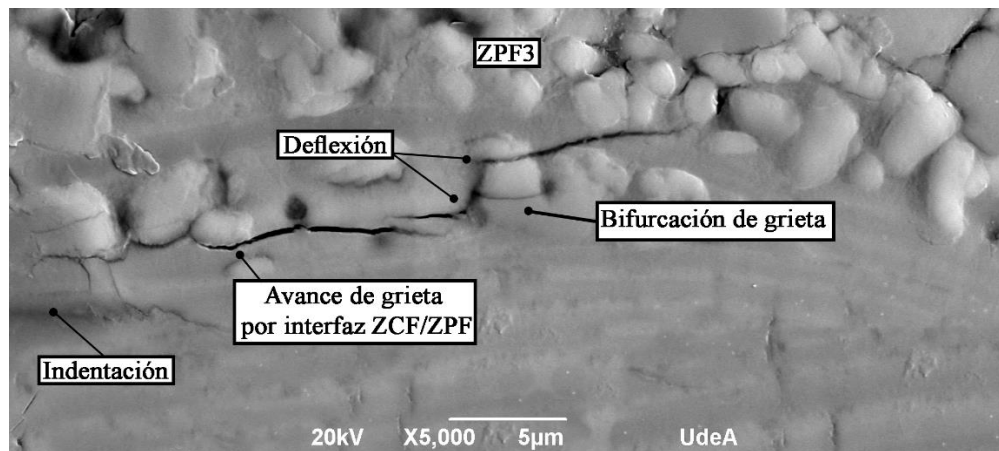


Figura 6-36. Grietas que presentan deflexión y bifurcación debido a la presencia de ZPF

A partir de la propagación de la grieta radial evidenciada en la Figura 6-36 se pudo establecer que previo a la deflexión y bifurcación producida por la interacción con una partícula no fundida, la grieta posee un ancho cercano a los 200 ± 20 nm, pero posterior a la deflexión, comienza a cerrarse a una tasa de $32,2$ nm/ μ m hasta disipar su energía por completo, alcanzando una longitud de grieta de 19 μ m medidos desde el vértice de la indentación.

La propagación de grietas al interior de las ZPF fue otro de los comportamientos evidenciados y analizados. En la Figura 6-37 se muestran tres grietas, denominadas a, b y c, donde la primera, luego de un puenteo en un plano inferior al visto en la imagen SEM, avanza a lo largo de la interfaz ZCF/ZPF terminando su recorrido al hacer contacto con una partícula sólida. Durante su recorrido por la interfaz esta grieta exhibe un ancho cercano a los 100 nm que comienza a reducirse al alejarse de la interfaz a una tasa de $27,9$ nm/ μ m hasta alcanzar una longitud de $8,7$ μ m medidos desde el vértice izquierdo de la huella de indentación. Por su parte, la grieta denominada b, avanza por debajo de una partícula sólida cerrándose de una manera abrupta a una tasa de 132 nm/ μ m, al surgir en el plano superficial. La grieta denominada c, cuyo inicio pudo darse desde la indentación, o como una bifurcación de la grieta b bajo la partícula sin fundir, avanza a través de una partícula sólida mostrando principalmente puentes bajo la ZPF, esta es la grieta de mayor energía ya que a pesar de sobrepasar dos partículas sólidas alcanza

RESULTADOS Y ANÁLISIS

una longitud de 19 μm ; luego de atravesar la segunda partícula comienza a reducir su espesor a una tasa de 10,2 nm/ μm .

De otra parte, cuando las grietas se propagan al interior de zonas parcialmente fundidas que poseen una cantidad importante de porosidades, como las ZPF1, la energía que posee la fisura en su punta puede llegar a disiparse hasta detenerse por completo, como se muestra en la Figura 6-38. Es de resaltar que en este caso la longitud de la grieta dependerá ampliamente de la distancia entre la huella y la ZPF. Además, estas grietas, experimentan deflexión al interactuar con la interfaz entre el líquido solidificado y las partículas no fundidas, que conforman a las ZPF1, llevándolas a propagarse por dicha interfaz como se muestra en la Figura 6-38 a. Estos eventos proporcionan al recubrimiento mecanismos de disipación de energía en el frente de grieta, que permiten un aumento en la resistencia a la propagación de grieta.

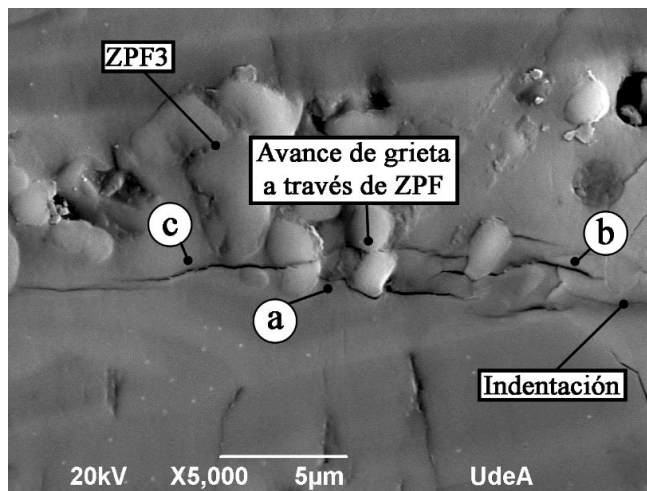
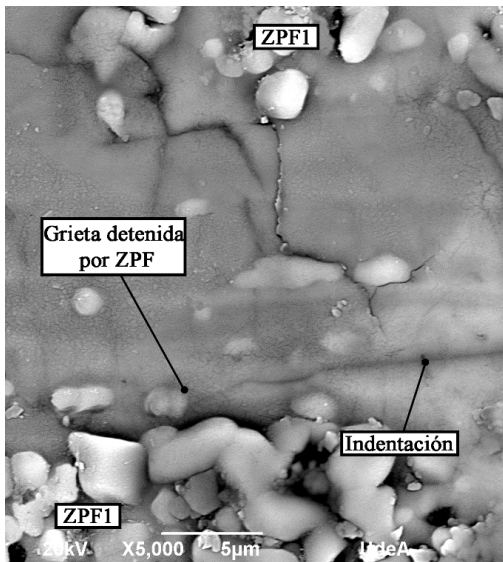


Figura 6-37 Grietas radiales que se propagan al interior de una ZPF3.

a.



b.

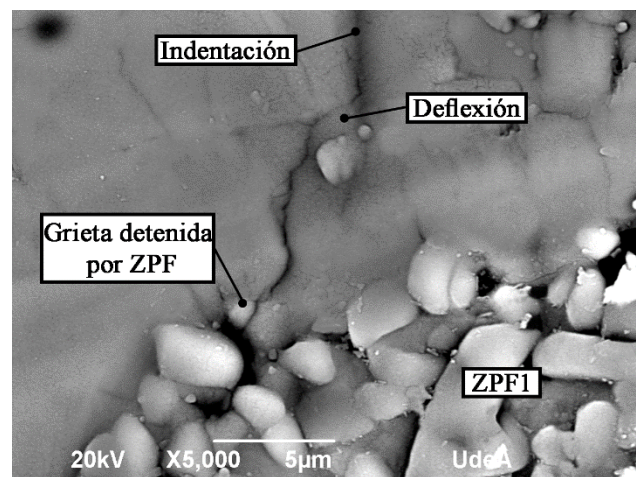


Figura 6-38. Grietas radiales detenidas por las ZPF. a. Grieta horizontal. b. Grieta vertical.

El análisis de las fisuras según los seis comportamientos descritos anteriormente permitió establecer el efecto de las características estructurales sobre la tenacidad a la fractura de los recubrimientos estudiados. Según la Ecuación (3-39), para el cálculo de K_C a partir de las grietas radiales producidas por indentación, es necesario conocer la dureza y el módulo elástico del material, con el fin de obtener la razón E/H , además de la longitud de la grieta c generada por la carga aplicada P . Sin embargo, como se ha demostrado en el apartado 6.2.3.1, la relación E/H varía según las características estructurales de los recubrimientos, es decir, no es la misma para una ZPF1 que para una ZCF, y teniendo en cuenta que una misma grieta puede interactuar con diversos elementos estructurales, no es conveniente asumir un valor único de E/H para el cálculo de K_C . Por esta razón, y con fines comparativos, se calculó la resistencia a la propagación de grietas (K_C relativa), utilizando la Ecuación (3-58), para las fisuras que se propagan de acuerdo con los seis tipos de comportamientos descritos previamente, los resultados se muestran en la Figura 6-39.

De otra parte, el análisis de la resistencia a la propagación de las grietas que crecen horizontalmente por las ZCF sin aparente interacción con otros componentes estructurales (R), permitió establecer que el valor de la K_C relativa es estadísticamente similar, con un promedio ligeramente mayor, al calculado para las grietas que presentan los demás comportamientos, como lo son el relacionado a la interacción con la interfaz entre zonas completamente fundidas y las laminillas (ZCF/L), la deflexión debido a la presencia de ZPF (D/ZPF), la interacción con defectos que genera deflexión o puenteo (D/P) y las que atraviesan las ZPF, generalmente las tipo ZPF3 (At/ZPF). Lo anterior se debe a que los cambios de dirección causados por las interfaces entre laminillas son similares a aquellos generados por las características estructurales mencionadas.

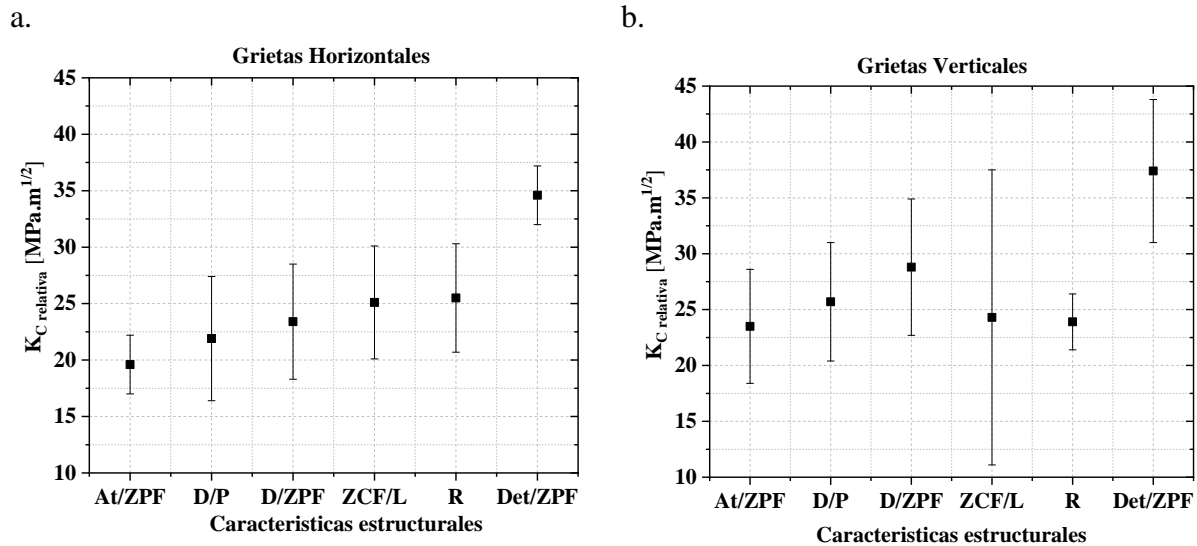


Figura 6-39. K_C relativa medida a partir de grietas propagadas de acuerdo con los seis comportamientos descritos anteriormente. a. En sentido horizontal y b. En sentido vertical.

En el caso de las grietas radiales que se propagan verticalmente, el valor de K_C relativa para aquellas que crecen a través de las ZCF y son detenidas por las ZPF (Det/ZPF) también tiende

a ser superior al de la K_C relativa calculada para los demás comportamientos. Lo anterior indica que las ZPF, especialmente las ZPF1 y ZPF2 con altos valores de AR , tienen la capacidad de aumentar la resistencia a la propagación tanto de las grietas que crecen horizontal, como verticalmente.

Adicionalmente, los valores de la K_C relativa para las grietas verticales que se propagan a través de las ZCF fueron estadísticamente similares. Sin embargo, se evidenció que los valores promedio de K_C relativa para las grietas regulares (R) y para las que interactúan con la interfaz ZCF/L tienden a ser menores, debido a que en estas grietas que se propagan verticalmente se favorece su interacción con la interfaz entre laminillas, que tienen menor resistencia a la propagación de grieta. En el caso de las grietas radiales que se propagan verticalmente interactuando con las laminillas ricas en Ti, se obtuvieron valores de K_C relativa con alta desviación estándar. Lo anterior está asociado a que aquellas grietas que crecen por las ZCF y experimentan altos grados de deflexión al interactuar con las laminillas (cerca de 90°), continúan su trayectoria viajando por la interfaz zona completamente fundida-laminilla (ZCF/L), alcanzando una pérdida sustancial de la energía que poseen en el frente de propagación, lo que conlleva una reducción de aproximadamente un 50% en el ancho de la fisura, que continúa cerrándose a una tasa de $\approx 12,5$ nm/ μ m (como se muestra en la Figura 6-35 b), por lo que los valores de K_C relativa son altos. Por su parte, aquellas grietas que se propagan por las ZCF y experimentan bajos grados de deflexión al interactuar con las laminillas (inferiores a 40°), no se propagan por la interfaz zona completamente fundida-laminilla, sino que atraviesan las laminillas ricas en Ti, sin experimentar una reducción importante en el ancho de la grieta, como se muestra en la Figura 6-35 c, y, por lo tanto, los valores de K_C relativa calculados son bajos.

Finalmente, los valores de K_C relativa calculados para las grietas radiales que se propagan horizontalmente, tienden a ser hasta aproximadamente un 20% más bajos que los que fueron calculados para las grietas que se propagan verticalmente, lo cual está relacionado con la anisotropía que le confiere la estructura laminar que tienen los recubrimientos elaborados mediante proyección térmica.

Los resultados anteriores dan cuenta de cómo la estructura laminar de los recubrimientos estudiados promueve la deflexión de grietas (con ángulos de hasta 45°) durante su propagación a través del contorno de las laminillas que conforman las ZCF. Esta se presenta principalmente en las grietas radiales producidas por indentación que se propagan paralelas al sustrato (horizontalmente), mientras que en las que propagan verticalmente no se evidenció dicho mecanismo.

De acuerdo con estudios realizados previamente por otros autores, la deflexión de fisuras es indicativo del aumento en la resistencia a la propagación de grietas que experimenta un material y el factor de intensidad de esfuerzo necesario para su nucleación puede ser calculado a partir de la siguiente ecuación [161].

$$K(\theta) = K_{1C} * \sec^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (6-2)$$

De acuerdo con la ecuación anterior, una deflexión de 45° en una grieta radial como las que se propagan horizontalmente por las ZCF de los recubrimientos, es el resultado de un incremento en el factor de intensidad de esfuerzo de 1,17 veces con respecto a la tenacidad a la fractura en modo I (K_{IC}).

Otros autores han reportado un valor de $K_{C\text{ relativa}} = 14.0 \pm 2.5 \text{ MPa.m}^{1/2}$ para recubrimientos AT13, de estructura monomodal convencional elaborados mediante APS [48], mientras que en los recubrimientos estudiados en esta tesis, en los que se produjo deflexión de grietas, el valor de $K_{C\text{ relativa}}$ varió entre $19,6 \pm 2,6 - 25,5 \pm 4,8 \text{ MPa.m}^{1/2}$ y entre $23,9 \pm 2,5 - 28,8 \pm 6,1 \text{ MPa.m}^{1/2}$ para las grietas que propagan en sentido horizontal y vertical, respectivamente. De acuerdo con la Ecuación (6-2) y con el valor de $K_{C\text{ relativa}}$ reportado por R. S. Lima y colaboradores [48], estos valores de $K_{C\text{ relativa}}$ corresponderían a las grietas radiales que propagan horizontalmente en las que se produce deflexión con ángulos entre 65° – 84° y entre 80 – 90°, para aquellas que propagan verticalmente.

Lo anterior refleja la importancia que tiene el mecanismo de deflexión de grietas desarrollado por la interfaz entre las laminillas de las ZCF, así como por la interfaz entre ZCF-ZPF y entre la interfaz entre ZCF-Laminillas ricas en Ti; para el aumento en la tenacidad a la fractura de los recubrimientos estudiados.

En la Figura 6-40 se muestra un resumen de los 6 tipos de comportamientos en la propagación de grietas que fueron evidenciados con sus respectivos valores de tenacidad relativa.

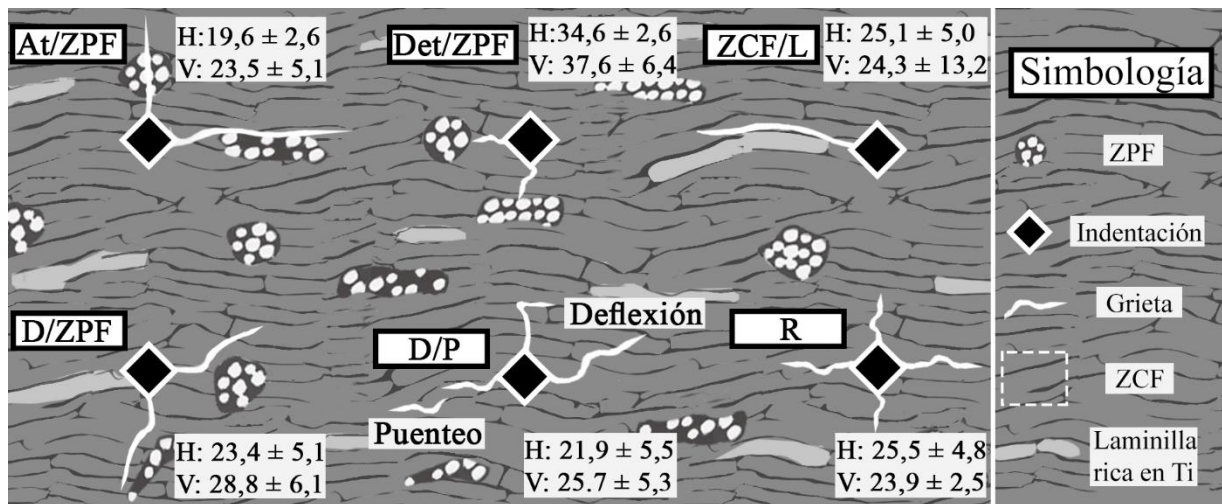


Figura 6-40 Comportamientos evidenciados en la propagación de las grietas con los valores de $K_{C\text{ relativa}}$ [MPa.m^{1/2}] de las grietas horizontales (H) y verticales (V).

7 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1 CONCLUSIONES

En este estudio se elaboraron recubrimientos de alúmina con 13% en peso de óxido de titanio mediante proyección térmica por llama oxiacetilénica y plasma atmosférico, a partir de dos materias primas comerciales, Saint Gobain 107[®] y Oerlikon Metco 6221[®], la primera de ellas consiste en una mezcla mecánica de alúmina con óxido de titanio fundida y molida (*fused and crushed*); la segunda, en aglomerados obtenidos a partir de partículas nanométricas hasta tamaños micrométricos ($d_{10}=25,6 \mu\text{m}$, $d_{90}= 40,3\mu\text{m}$), que son sometidas a un tratamiento de sinterización que permite mantener la integridad de los aglomerados, pero provoca el crecimiento de las partículas nanométricas hasta partículas con tamaños entre 2-5 μm . Estos recubrimientos se realizaron con el propósito de obtener diferentes características estructurales, además de variadas proporciones y morfologías de zonas parcialmente fundidas (*ZPF*) dentro de su estructura con el fin de identificar su papel en la resistencia a la propagación de grieta del material. Basado en los resultados experimentales se pueden formular las siguientes conclusiones.

- Mediante proyección térmica por llama oxiacetilénica y por plasma atmosférico, se depositaron polvos Saint Gobain 107[®], obteniendo recubrimientos altamente homogéneos y con porcentajes de porosidad de $6,6 \pm 2,1 \%$ y $5,2 \pm 1,9 \%$, respectivamente; valores menores a los reportados la literatura para los de llama oxiacetilénica, entre 10 % - 15 %, y dentro del rango esperado para los de plasma atmosférico, entre 1 % - 5 % [3], [4], [28]. Esto fue posible gracias a la fusión casi total de las partículas en vuelo, lograda a partir de los parámetros seleccionados para la aplicación de los recubrimientos. Estos sirvieron como base para el análisis del comportamiento de la propagación de grietas en recubrimientos con y sin zonas parcialmente fundidas en su estructura.
- Es posible obtener recubrimientos con zonas parcialmente fundidas en su estructura (estructura bimodal) con diferentes proporciones y morfologías, sin afectar la integridad del recubrimiento, teniendo un control adecuado de los parámetros de proyección térmica, bien sea por llama oxiacetilénica o por plasma atmosférico, a partir de la materia prima adecuada, en este caso, aglomerados comerciales Oerlikon Metco 6221[®].
- El volumen de material particulado alimentado a la fuente térmica, con entalpía constante, es directamente proporcional al porcentaje de zonas parcialmente fundidas alojadas en la estructura del recubrimiento, a su esfericidad y a los defectos generados alrededor de las mismas.

- Las ZPF pueden adoptar diversas morfologías, dependiendo del estado de fusión del aglomerado durante su estancia en la fuente térmica, entre menor sea su estado de fusión, mayor su tendencia a ser esférica. En esta investigación las zonas parcialmente fundidas se clasificaron en tres formas específicas denominadas ZPF1, ZPF2 y ZPF3 con relaciones de aspecto (*AR*) entre 0,5 – 1,0 para las ZPF1, entre 0,25 – 0,49 para las ZPF2 y menores a 0,25 para las ZPF3.
- Las principales fases cristalográficas presentes en los recubrimientos fabricados tanto por llama oxiacetilénica, como por plasma atmosférico, a partir de materias primas de composición AT13 son: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ -, TiO_2 , Al_2TiO_5 y fase amorfa, las cuales se distribuyen en los recubrimientos así:
 - La $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ es la fase que se encuentra en mayor cantidad y constituye principalmente a las ZCF; esta se forma preferencialmente gracias a las altas tasas de solidificación que experimentan las partículas fundidas y que son inherentes al proceso de proyección térmica.
 - La $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ está ligada a las partículas que no se funden durante el proceso de proyección térmica y que se alojan en las ZPF presentes en la estructura del recubrimiento. Por ende, el porcentaje de esta fase será un indicador de la cantidad de ZPF presente en los recubrimientos bimodales.
 - El Ti, producto de la fusión del TiO_2 , se divide en dos, una parte dopa, en forma de ion (Ti^{+3} , Ti^{+4}), a la fase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ durante su solidificación, y la otra se enlaza con aluminio y oxígeno para formar titanatos de aluminio, razón por la cual se reportan bajos porcentaje en peso de TiO_2 en el recubrimiento. Estas fases se encuentran principalmente en el líquido que solidifica entre las partículas sólidas que componen las ZPF y en laminillas ricas en Ti de las ZCF.
 - Debido a las altas tasas de enfriamiento de las partículas depositadas mediante proyección térmica, no todo el material fundido cristaliza completamente, lo que genera un porcentaje de fase amorfa, el cual se mantuvo en un intervalo constante, indicando que la cantidad de partículas sin fundir presentes en el recubrimiento no influye en la cristalización del material fundido. La fase amorfa hace parte principalmente de la ZCF.
- Tanto la dureza como el módulo elástico de los recubrimientos fabricados a partir de la materia prima OM6221[®], con diferentes porcentajes de ZPF en su estructura, presentan comportamientos bimodales. Por otro lado, los recubrimientos elaborados a partir de SG107[®], al estar compuestos solo por ZCF, mostraron un comportamiento monomodal, a excepción del módulo de elasticidad, el cual al ser medido mediante indentación Knoop fue lo suficientemente sensible para ser afectado por las laminillas ricas en Ti y otros

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

defectos presentes en su estructura. El comportamiento bimodal de los recubrimientos está dado por:

- Defectos inherentes al proceso de proyección térmica como la porosidad y las grietas producidas por el enfriamiento rápido de las partículas depositadas.
 - Defectos generados alrededor o dentro de las ZPF que permiten el desplazamiento del material al momento de realizar medidas por indentación.
 - Heterogeneidad en la composición química, además de las diversas fases cristalinas y de la fase amorfa, presentes en cada una de las características estructurales de los recubrimientos (ZCF, partículas sin fundir y líquido solidificado dentro de las ZPF, así como laminillas ricas en Ti).
 - Campos de esfuerzos residuales generados alrededor de las ZPF debido a coeficientes de expansión térmica disimiles respecto a las ZCF.
 - La presencia de ZPF con diversas morfologías (ZPF1 – ZPF2 – ZPF3) y en diferentes porcentajes, lo cual implica que se den distintas interacciones al momento de aplicar la carga de la indentación. Las ZPF2 y ZPF3 tienden a ser más densas, con mayor cantidad de líquido solidificado respecto a las partículas no fundidas y con morfología alargadas tipo laminillas, lo que permite que los esfuerzos se transmitan de manera más efectiva, con poca interferencia de la interfaz ZCF/ZPF, logrando aumentar la resistencia del material a ser penetrado. Por su parte, las ZPF1 debido a su morfología con tendencia esférica, generan defectos a su alrededor provocando una interfaz débil con la ZCF, haciendo que se reduzca el valor promedio de dureza y el módulo elasticidad del recubrimiento.
- Los resultados de los ensayos de flexión en tres puntos, realizados a los recubrimientos separados de los sustratos, permiten concluir que:
 - Los recubrimientos constituidos solo de ZCF, es decir, aquellos fabricados a partir de SG107®, presentan fracturas de modo I, típica de materiales frágiles, donde se genera una grieta que se propaga en dirección normal al plano donde se aplica el esfuerzo máximo de tracción.
 - Los recubrimientos de estructura bimodal, además de presentar fractura de modo I, mostraron propagación de grietas paralelas al plano de aplicación del esfuerzo de tracción, correspondientes al modo II de fractura. Estas grietas tienden a propagarse por la interfaz de ZCF/ZPF, principalmente de las ZPF2 y ZPF3. En el caso de las ZPF1, se produce su fractura total. La propagación de grietas en modo II a partir de ensayos de flexión es un indicativo de la mejora en la resistencia a la propagación de grietas que experimentan estos recubrimientos.

- La generación de grietas a partir de indentación Vickers permitió identificar diferentes comportamientos de propagación de grietas, donde se resalta lo siguiente:
 - Las interfaces entre la ZCF y las laminillas ricas en Ti, al tener diferente resistencia a la propagación, propicia la activación de mecanismos de deflexión de grieta, primando su propagación a lo largo de las mismas; no obstante, la grieta puede atravesar dichas laminillas, dependiendo de la energía en el frente de grieta.
 - Cuando una grieta se encuentra con una ZPF hay tres escenarios posibles: i) Que la ZPF detenga su propagación gracias a que esta posee en su interior poros que ayudan a disipar la energía de propagación de la fisura, o debido a la mayor dureza o por los campos de esfuerzo residual que la rodean. ii) Que la grieta posea la energía suficiente para superar la resistencia de la ZPF y por ende la atraviese. En este caso si es una ZPF1, hay una alta probabilidad de que esta zona parcialmente fundida se fracture; si es del tipo ZPF2 o ZPF3, se propagará a través de la interfaz ZCF/ZPF generando a su vez cambios de dirección que disiparan la energía en el frente de grieta y por último iii) Que la grieta al propagarse por la ZCF logre la deflexión justo antes de alcanzar la interfaz ZCF/ZPF, debido a los esfuerzos residuales existentes alrededor de dicha interfaz.
 - Debido al enriquecimiento en Ti que alcanza el líquido solidificado alrededor de las partículas no fundidas que conforman las ZPF, la interfaz ZPF/ZCF posee una menor resistencia a la propagación de grieta que las demás características estructurales de los recubrimientos estudiados. A partir de lo anterior, las grietas tienden a cambiar su dirección de propagación para viajar por las interfaces ZCF/ZPF, activando el mecanismo de deflexión que conlleva a una mejora en la tenacidad a la fractura de estos materiales.
 - Los valores de tenacidad relativa ($K_{C\text{ relativa}}$), calculados a partir de las grietas radiales generadas por indentación, permitieron identificar que las grietas detenidas por las ZPF (Det/ZPF) tienen el mayor efecto sobre su longitud final, con valores de $K_{C\text{ relativa}}$ de $34,6 \pm 2,6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ y $37,4 \pm 6,4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para las grietas horizontales y verticales, respectivamente. Seguidos de valores entre $19,6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ y $25,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para las demás interacciones mencionadas, en el sentido horizontal y entre $23,9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ y $28,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para las grietas verticales.
- A pesar de la capacidad que pueden llegar a tener las ZPF1 para detener las grietas, gracias a los poros presentes en su interior; bajo condiciones de esfuerzo creciente hasta la fractura (como el aplicado en los ensayos de flexión), estos poros pueden actuar como concentradores de esfuerzo para la nucleación y crecimiento de nuevas grietas que conducen al rompimiento total de dichas zonas parcialmente fundidas y con ello a la falla súbita del material. Por su parte, debido al gran contenido de líquido solidificado en las ZPF3, la grieta que experimenta deflexión en la interfaz ZCF/ZPF, tenderá a propagarse al interior de la zona ZPF3, provocando una reducción en la resistencia al crecimiento de grieta. De acuerdo con lo

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

anterior, para el mejoramiento en la tenacidad a la fractura de los recubrimientos estudiados, se requiere que los constituyentes de su estructura (principalmente las laminillas de las ZCF y las ZPF) sean altamente cohesivos y con presencia de zonas parcialmente fundidas, especialmente de tipo ZPF2, distribuidas homogéneamente.

- Se logró identificar que la estructura laminar, que se presenta normalmente en recubrimientos fabricados por proyección térmica, promueve la propagación de grietas entre laminillas generando cambios de dirección o deflexión con ángulos menores a 45° , cuando la grieta crece en sentido paralelo al sustrato, y en ángulos hasta de 90° , cuando se propagan en sentido normal al sustrato; siendo este último caso una situación ideal para el aumento a la resistencia de propagación de grieta. Sin embargo, la presencia de ZPF propicia mecanismos de disipación de energía en el frente de grieta que no se evidencian normalmente en recubrimientos conformados solo por ZCF.
- Con base en los resultados obtenidos, pudo concluirse que, entre los posibles comportamientos de propagación de grieta frente a las ZPF, la activación del mecanismo de deflexión al interactuar con ZPF2 distribuidas homogéneamente en recubrimientos con estructuras altamente cohesivas presenta la mejor opción para el mejoramiento a la tenacidad a la fractura. Teniendo en cuenta lo anterior, para fabricar un recubrimiento mediante proyección térmica por llama oxiacetilénica con tenacidad a la fractura mejorada, es decir, con alta presencia de ZPF2 y ZPF1 con valores de *AR* cercanos a 0,5 homogéneamente distribuidas y sin sacrificar la cohesión de las demás características estructurales, debe optarse por obtener un recubrimiento con características similares a las del denominado FOM4, que posee un 27% de ZPF en su estructura, con una distribución de *AR* dada por un $d_{90}= 0,59$ y un $d_{50}= 0,32$. Los parámetros para la fabricación de un recubrimiento con las características mencionadas se muestran en la Tabla A-1.
- Por su parte, los recubrimientos obtenidos a partir de APS, a pesar de presentar altos porcentajes de ZPF, no evidenciaban la existencia de altas cantidades de ZPF del tipo 1, debido la alta entalpía y fuerza cinética del plasma. En este caso, mayor cantidad de $Al_2O_3-\alpha$ indica alta presencia de ZPF3 en la estructura, lo cual propicia el crecimiento de grieta a través de ellas debido a la baja resistencia del líquido que solidificado y sus interfaces con las partículas no fundidas. Con base en esto, en el caso del APS, el recubrimiento con menor presencia de ZPF sería el más indicado para lograr una mejora en la tenacidad a la fractura. Los parámetros para manufacturar este recubrimiento se presentan en la Tabla A-2.

7.2 RECOMENDACIONES

- Manufacturar materias primas, mediante aglomeración por peletización o secado por atomización con mayor cohesión interna, con el fin de reducir su friabilidad en la estructura de los recubrimientos.
- Estudiar el efecto de las características estructurales sobre la tenacidad a la fractura de recubrimientos AT13 tratados térmicamente para aliviar los esfuerzos producidos durante su elaboración y promover la transformación de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ a $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$.
- Elaborar recubrimientos de AT13 a partir de polvos aglomerados con menor grado de porosidad, con el fin de reducir el incremento en la propagación de las grietas que interactúan con los poros presentes en las zonas parcialmente fundidas de tipo ZPF1.
- Desarrollar probetas con geometrías adecuadas que permitan la propagación de grieta controlada durante ensayos de flexión, con miras al cálculo de la tenacidad a la fractura (K_{IC}) a partir de la tasa de liberación de energía en el frente de la grieta G.

8 REFERENCIAS

- [1] M. Herrmann, F.-L. Toma, L.-M. Berger, G. Kaiser, and C. C. Stahr, “Comparative study of the corrosion resistance of thermally sprayed ceramic coatings and their bulk ceramic counterparts,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 2, pp. 493–504, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.08.033.
- [2] G. Bolelli, V. Cannillo, L. Lusvarghi, and T. Manfredini, “Wear behaviour of thermally sprayed ceramic oxide coatings,” *Wear*, vol. 261, no. 11–12, pp. 1298–1315, Dec. 2006, doi: 10.1016/j.wear.2006.03.023.
- [3] P. L. Fauchais, J. V. R. Heberlein, and M. I. Boulos, *Thermal Spray Fundamentals From Powder to Part*. Boston, MA: Springer US, 2014. doi: 10.1007/978-0-387-68991-3.
- [4] L. Pawlowski, *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings.*, 2nd ed. 2008.
- [5] K. A. Habib, J. J. Saura, C. Ferrer, M. S. Damra, E. Giménez, and L. Cabedo, “Comparison of flame sprayed Al₂O₃/TiO₂ coatings: Their microstructure, mechanical properties and tribology behavior,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 3–4, pp. 1436–1443, Oct. 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.02.011.
- [6] S. Ariharan, A. Gupta, A. Keshri, A. Agarwal, and K. Balani, “Size effect of yttria stabilized zirconia addition on fracture toughness and thermal conductivity of plasma sprayed aluminum oxide composite coatings,” *Nanosci. Nanotechnol. Lett.*, vol. 4, no. 3, pp. 323–332, 2012, doi: 10.1166/nnl.2012.1317.
- [7] F. Vargas, H. Ageorges, P. Fauchais, M. E. López, and J. a. Calderon, “Permeation of saline solution in Al₂O₃–13wt.% TiO₂ coatings elaborated by atmospheric plasma spraying,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 220, pp. 85–89, Apr. 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.11.038.
- [8] B. Yang and X. M. Chen, “Alumina ceramics toughened by a piezoelectric secondary phase,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, no. 11, pp. 1687–1690, 2000, doi: 10.1016/S0955-2219(00)00049-2.
- [9] Z. Yanfeng, W. Lianjun, J. Wan, B. Guangzhao, and C. Lidong, “Effect of Fabrication Method on Microstructure and Properties of Al₂O₃–TiC Composites,” *Japan Inst. Met. Eff.*, vol. II, no. 9, pp. 3–6, 2014.
- [10] Y. X. Wang and S. Zhang, “Toward hard yet tough ceramic coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 258, pp. 1–16, Nov. 2014, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.07.007>.
- [11] A. Rico, J. Rodriguez, E. Otero, P. Zeng, and W. M. Rainforth, “Wear behaviour of

- nanostructured alumina–titania coatings deposited by atmospheric plasma spray,” *Wear*, vol. 267, no. 5–8, pp. 1191–1197, 2009, doi: 10.1016/j.wear.2009.01.022.
- [12] H. Lou, D. Goberman, L. Shaw, and M. Gell, “Indentation fracture behavior of plasma-sprayed nanostructured Al₂O₃-13wt.%TiO₂ coatings,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 346, no. 1–2, pp. 237–245, 2003, doi: 10.1016/S0921-5093(02)00523-3.
- [13] A. Rico, C. J. Múnez, and J. Rodríguez, “On the relevance of microstructure in the fracture toughness of nanostructured alumina–13% titania coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 243, pp. 46–50, Mar. 2014, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.03.021>.
- [14] D. Yang, Y. Gao, H. Liu, and C. Sun, “Thermal shock resistance of bimodal structured thermal barrier coatings by atmospheric plasma spraying using nanostructured partially stabilized zirconia,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 315, pp. 9–16, 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.01.112.
- [15] M. Vicent *et al.*, “Influence of the feedstock characteristics on the microstructure and properties of Al₂O₃-TiO₂ plasma-sprayed coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 220, pp. 74–79, 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.09.042.
- [16] S. Siegmann and C. Abert, “100 years of thermal spray: About the inventor Max Ulrich Schoop,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 220, pp. 3–13, Apr. 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.10.034.
- [17] J. R. Davis, *Handbook of thermal spray technology*, ASM Intern. USA, 2004.
- [18] Rakesh Kumar & Santosh Kumar, “Thermal spray coating: A study,” *Int. J. Eng. Sci. Res. Technol.*, vol. 7, no. 3, pp. 610–617, 2018, [Online]. Available: <http://www.ijesrt.xn--com-1ea>
- [19] Linde catalogue, “Acetylene ... there is no better fuel gas for oxy-fuel gas processes,” *Linde AG*.
- [20] I. Glassman and R. Yetter, *Combustion*, Fifth. 2014. doi: <https://doi.org/10.1016/C2011-0-05402-9>.
- [21] “<https://www.open.edu/openlearn/science-maths-technology/engineering-technology/manupedia/thermal-spraying-hardfacing>,” 2021.
- [22] J. Wigren, “On-line diagnostics of traditional flame spraying as a tool to increase reproducibility,” in *Proceedings of national thermal spray conference. ASM International*, 1996, pp. 675–681.
- [23] R. Bandyopadhyay and P. Nylén, “A computational fluid dynamic analysis of gas and particle flow in flame spraying,” *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 12, no. 4, pp. 492–503, 2003, doi: 10.1361/105996303772082233.
- [24] Université de Limoges, “<http://jets.poudres.free.fr/>.”
- [25] E. Cadavid, C. Parra, and F. Vargas, “Estudio de llamas oxiacetilénica usadas en la proyección térmica,” *Rev. Colomb. Mater.*, no. 9, p. 12, 2016.

- [26] R. Djebali, B. Pateyron, and M. ElGanaoui, "Scrutiny of plasma spraying complexities with case study on the optimized conditions toward coating process control," *Case Stud. Therm. Eng.*, vol. 6, pp. 171–181, 2015, doi: 10.1016/j.csite.2015.09.005.
- [27] K. V Beard and H. R. Pruppacher, "A Determination of the terminal velocity and drag of small water drops by means of a wind tunnel," *J. Atmos. Sci.*, vol. 26, no. 5, pp. 1066–1072, 1969, doi: [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1969\)026<1066:ADOTTV>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1969)026<1066:ADOTTV>2.0.CO;2).
- [28] P. Vuoristo, *Thermal Spray Coating Processes*, vol. 4. Elsevier, 2014. doi: 10.1016/B978-0-08-096532-1.00407-6.
- [29] A. Vardelle, N. Themelis, B. Dussoubs, M. Vardelle, and P. Fauchais, "Transport phenomena in thermal plasmas," *J High Temp Mater Proc*, vol. 3, no. 1, pp. 295–317, 1997.
- [30] R. McPherson, "On the formation of thermally sprayed alumina coatings," *J. Mater. Sci.*, vol. 15, no. 12, pp. 3141–3149, 1980, doi: 10.1007/BF00550387.
- [31] L. Chen, G. J. Yang, C. X. Li, and C. J. Li, "Hierarchical Formation of Intrasplat Cracks in Thermal Spray Ceramic Coatings," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 25, no. 5, pp. 959–970, 2016, doi: 10.1007/s11666-016-0420-x.
- [32] B. Jahani, A. Brooks, and F. Azarmi, "Development of Antibacterial Surfaces Via Thermal Spray Coating Techniques," *Biomed. Sci. Instrum.*, vol. 54, no. 1, pp. 116–122, 2018, [Online]. Available: https://www.researchgate.net/profile/Babak_Jahani2/publication/328951833_Development_of_Antibacterial_Surfaces_Via_Thermal_Spray_Coating_Techniques/links/5becd47e92851c6b27bf6c5e/Development-of-Antibacterial-Surfaces-Via-Thermal-Spray-Coating-Techniques.p
- [33] R. S. Lima and B. R. Marple, "Thermal spray coatings engineered from nanostructured ceramic agglomerated powders for structural, thermal barrier and biomedical applications: A review," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 16, no. 1, pp. 40–63, 2007, doi: 10.1007/s11666-006-9010-7.
- [34] R. S. Lima, A. Kucuk, and C. C. Berndt, "Bimodal distribution of mechanical properties on plasma sprayed nanostructured partially stabilized zirconia," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 327, no. 2, pp. 224–232, 2002, doi: 10.1016/S0921-5093(01)01530-1.
- [35] D. Goberman, Y. H. Sohn, L. Shaw, E. Jordan, and M. Gell, "Microstructure development of Al₂O₃-13wt.%TiO₂ plasma sprayed coatings derived from nanocrystalline powders," *Acta Mater.*, vol. 50, no. 5, pp. 1141–1152, 2002, doi: 10.1016/S1359-6454(01)00414-1.
- [36] P. Bansal, N. P. Padture, and A. Vasiliev, "Improved interfacial mechanical properties of Al₂O₃-13wt% TiO₂ plasma-sprayed coatings derived from nanocrystalline powders," *Acta Mater.*, vol. 51, no. 10, pp. 2959–2970, 2003, doi: 10.1016/S1359-6454(03)00109-5.
- [37] P. Fauchais, G. Montavon, R. S. Lima, and B. R. Marple, "Engineering a new class of

- thermal spray nano-based microstructures from agglomerated nanostructured particles, suspensions and solutions: An invited review,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 9, 2011, doi: 10.1088/0022-3727/44/9/093001.
- [38] L. Pawlowski, “Finely grained nanometric and submicrometric coatings by thermal spraying: A review,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 18, pp. 4318–4328, Jun. 2008, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.04.004>.
- [39] P. Fauchais, G. Montavon, and G. Bertrand, “From powders to thermally sprayed coatings,” *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 19, no. 1–2, pp. 56–80, 2010, doi: 10.1007/s11666-009-9435-x.
- [40] R. G. Song, C. Wang, Y. Jiang, H. Li, G. Lu, and Z. X. Wang, “Microstructure and properties of Al₂O₃/TiO₂ nanostructured ceramic composite coatings prepared by plasma spraying,” *J. Alloys Compd.*, vol. 544, pp. 13–18, Dec. 2012, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.07.032>.
- [41] M. Wang, Z. Zhou, Y. Yi, and Z. Wang, “Thermal-shock resistance of plasma sprayed Al₂O₃-13 wt%TiO₂ coating evaluated by residual strength method,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 375, no. June, pp. 888–893, 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.07.062.
- [42] M. Wang and L. L. Shaw, “Effects of the powder manufacturing method on microstructure and wear performance of plasma sprayed alumina–titania coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 1, pp. 34–44, Nov. 2007, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.04.057>.
- [43] H. Wang, J. Ma, G. Li, J. Kang, and B. Xu, “The dependency of microstructure and mechanical properties of nanostructured alumina–titania coatings on critical plasma spraying parameter,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 314, pp. 468–475, Sep. 2014, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.026>.
- [44] F. Hurtado, “Desarrollo de recubrimientos nanoestructurados de Al₂O₃ y Al₂O₃-TiO₂ depositados mediante proyección térmica oxiacetilénica, como una posible alternativa para la sustitución del cromoduro,” Universidad de Antioquia, 2019.
- [45] L. L. Shaw *et al.*, “The dependency of microstructure and properties of nanostructured coatings on plasma spray conditions,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 130, no. 1, pp. 1–8, 2000, doi: 10.1016/S0257-8972(00)00673-3.
- [46] D. Wang, Z. Tian, L. Shen, Z. Liu, and Y. Huang, “Microstructural characteristics and formation mechanism of Al₂O₃–13 wt.% TiO₂ coatings plasma-sprayed with nanostructured agglomerated powders,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 203, no. 10–11, pp. 1298–1303, Feb. 2009, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.10.027>.
- [47] M. Rhodes, *Introduction to Particle Technology*, vol. 7, no. 3. 2008. doi: 10.1002/9780470727102.
- [48] R. S. Lima and B. R. Marple, “Superior performance of high-velocity oxyfuel-sprayed nanostructured TiO₂ in comparison to air plasma-sprayed conventional Al₂O₃-13TiO₂,” *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 14, no. 3, pp. 397–404, 2005, doi: 10.1361/105996305X59413.

REFERENCIAS

- [49] H. Chen, Y. Zhang, and C. Ding, "Tribological properties of nanostructured zirconia coatings deposited by plasma spraying," *Wear*, vol. 253, no. 7–8, pp. 885–893, 2002, doi: 10.1016/S0043-1648(02)00221-1.
- [50] Y. Zeng, S. W. Lee, and C. X. Ding, "Plasma spray coatings in different nanosize alumina," *Mater. Lett.*, vol. 57, no. 2, pp. 495–501, 2002, doi: 10.1016/S0167-577X(02)00818-2.
- [51] H. Chen and C. X. Ding, "Nanostructured zirconia coating prepared by atmospheric plasma spraying," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 150, no. September 2001, pp. 31–36, 2002, doi: doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01525-0.
- [52] Y. Wang, S. Jiang, M. Wang, S. Wang, T. D. Xiao, and P. R. Strutt, "Abrasive wear characteristics of plasma sprayed nanostructured alumina/titania coatings," *Wear*, vol. 237, no. 2, pp. 176–185, 2000, doi: 10.1016/S0043-1648(99)00323-3.
- [53] E. H. Jordan, M. Gell, Y. H. Sohn, D. Goberman, L. Shaw, and S. Jiang, "Fabrication and evaluation of plasma sprayed nanostructured alumina – titania coatings with superior properties," vol. 301, pp. 80–89, 2001.
- [54] R. S. Lima, A. Kucuk, and C. C. Berndt, "Evaluation of microhardness and elastic modulus of thermally sprayed nanostructured zirconia coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 135, no. 2–3, pp. 166–172, 2001, doi: 10.1016/S0257-8972(00)00997-X.
- [55] R. S. Lima, A. Kucuk, and C. C. Berndt, "Integrity of nanostructured partially stabilized zirconia after plasma spray processing," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 313, no. 1–2, pp. 75–82, 2001, doi: 10.1016/S0921-5093(01)01146-7.
- [56] R. S. Lima and B. R. Marple, "Enhanced ductility in thermally sprayed titania coating synthesized using a nanostructured feedstock," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 395, no. 1–2, pp. 269–280, Mar. 2005, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2004.12.039>.
- [57] Y. Zeng, S. W. Lee, L. Gao, and C. X. Ding, "Atmospheric plasma sprayed coatings of nanostructured zirconia," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 22, no. 3, pp. 347–351, 2002, doi: 10.1016/S0955-2219(01)00291-6.
- [58] R. S. Lima, K. A. Khor, H. Li, P. Cheang, and B. R. Marple, "HVOF spraying of nanostructured hydroxyapatite for biomedical applications," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 396, no. 1–2, pp. 181–187, Apr. 2005, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2005.01.037>.
- [59] E. Turunen, T. Varis, T. E. Gustafsson, J. Keskinen, T. Fält, and S.-P. Hannula, "Parameter optimization of HVOF sprayed nanostructured alumina and alumina-nickel composite coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 16–17, pp. 4987–4994, 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2005.05.018.
- [60] Q. Wu, Y. Sun, and G. Li, "Microstructure and wear properties of the electrosag remelting layer reinforced by TiC particles," *J. Univ. Sci. Technol. Beijing, Miner. Metall. Mater.*, vol. 15, no. 6, pp. 769–774, Dec. 2008, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S1005-8850\(08\)60285-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1005-8850(08)60285-6).
- [61] R. Mondragón, J. E. Julia, A. Barba, and J. C. Jarque, "El proceso de secado por

- atomización: Formación de gránulos y cinética de secado de gotas,” *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.*, vol. 52, no. 4, pp. 159–168, 2013, doi: 10.3989/cyv.212013.
- [62] J. Kim, O. Wilhelm, and S. E. Pratsinis, “Nanoparticle packaging,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 4, no. 7, pp. 494–496, 2002, doi: 10.1002/1527-2648(20020717)4:73.0.co;2-x.
- [63] J. A. Árias *et al.*, “Pelletisation by tumbling as an alternative method of agglomerating nanometric particles for use as feedstock in bi-modal structured flame-sprayed ceramic coatings,” *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 16, pp. 20936–20944, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.07.083.
- [64] H. Chen, C. Ding, and S. Lee, “Phase composition and microstructure of vacuum plasma sprayed nanostructured zirconia coating,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 361, no. 1–2, pp. 58–66, 2003, doi: 10.1016/S0921-5093(03)00432-5.
- [65] H. Chen, X. Zhou, and C. Ding, “Investigation of the thermomechanical properties of a plasma-sprayed nanostructured zirconia coating,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 23, no. 9, pp. 1449–1455, 2003, doi: 10.1016/S0955-2219(02)00345-X.
- [66] H. Chen, S. W. Lee, H. Du, C. X. Ding, and C. H. Choi, “Influence of feedstock and spraying parameters on the depositing efficiency and microhardness of plasma-sprayed zirconia coatings,” *Mater. Lett.*, vol. 58, no. 7–8, pp. 1241–1245, 2004, doi: 10.1016/j.matlet.2003.09.015.
- [67] B. Liang, C. Ding, H. Liao, and C. Coddet, “Phase composition and stability of nanostructured 4.7 wt.% yttria-stabilized zirconia coatings deposited by atmospheric plasma spraying,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 14–15, pp. 4549–4556, Apr. 2006, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.03.034>.
- [68] BUCHI Labortechnik AG, “Spray drying & Encapsulation solutions-particle formation for lab scale.” Switzerland, pp. 1–24, 2015.
- [69] K. Hadinoto, P. Phanapavudhikul, Z. Kewu, and R. B. H. Tan, “Novel formulation of large hollow nanoparticles aggregates as potential carriers in inhaled delivery of nanoparticulate drugs,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no. 10, pp. 3697–3706, 2006, doi: 10.1021/ie0513191.
- [70] K. Hadinoto and W. S. Cheow, “Hollow spherical nanoparticulate aggregates as potential ultrasound contrast agent: Shell thickness characterization,” *Drug Dev. Ind. Pharm.*, vol. 35, no. 10, pp. 1167–1179, 2009, doi: 10.1080/03639040902824845.
- [71] A. B. D. Nandiyanto and K. Okuyama, “Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to submicrometer size ranges,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 22, no. 1, pp. 1–19, Jan. 2011, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.appt.2010.09.011>.
- [72] M. L. Gualtieri, M. Prudenziati, and A. F. Gualtieri, “Quantitative determination of the amorphous phase in plasma sprayed alumina coatings using the Rietveld method,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 6, pp. 2984–2989, Dec. 2006, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.06.009>.
- [73] F. Vargas, H. Ageorges, P. Fournier, P. Fauchais, and M. E. López, “Mechanical and

- tribological performance of Al₂O₃-TiO₂ coatings elaborated by flame and plasma spraying,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. 4, pp. 1132–1136, Nov. 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.07.061.
- [74] K. Yang, J. Feng, J. Rong, C. Liu, S. Tao, and C. Ding, “In situ Formed α -Al₂O₃ Nanocrystals Repaired the Preexisting Microcracks in Plasma-Sprayed Al₂O₃ Coating via Stress-Induced Phase Transformation,” *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 25, no. 3, pp. 518–525, 2016, doi: 10.1007/s11666-015-0367-3.
- [75] I. Levin and D. Brandon, “Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, no. 8, pp. 1995–2012, 2005, doi: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02581.x.
- [76] R. McPherson, “Formation of metastable phases in flame- and plasma-prepared alumina,” *J. Mater. Sci.*, vol. 8, no. 6, pp. 851–858, 1973, doi: 10.1007/BF02397914.
- [77] M. Vicent *et al.*, “Effect of the initial particle size distribution on the properties of suspension plasma sprayed Al₂O₃-TiO₂ coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 268, pp. 209–215, Apr. 2015, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.12.010>.
- [78] M. H. Berger and A. Sayir, “Directional solidification of Al₂O₃-Al₂TiO₅ system,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 12, pp. 2411–2419, 2008, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.005.
- [79] S. Hoffmann, S. T. Norberg, and M. Yoshimura, “Structural models for intergrowth structures in the phase system Al₂O₃-TiO₂,” *J. Solid State Chem.*, vol. 178, no. 9, pp. 2897–2906, 2005, doi: 10.1016/j.jssc.2005.07.001.
- [80] R. Yilmaz, A. O. Kurt, A. Demir, and Z. Tatli, “Effects of TiO₂ on the mechanical properties of the Al₂O₃-TiO₂ plasma sprayed coating,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 2–3, pp. 1319–1323, 2007, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.099.
- [81] I. McCollm, *Ceramic Hardness*, 1st ed. Springer US, 1990. doi: 10.1007/978-1-4757-4732-4.
- [82] M. Meyers and K. Chawla, *Mechanical behavior of Materials*, 2nd ed. New York: Cambridge University Press, 2009. doi: 10.1017/CBO9780511807756.003.
- [83] P. Ostojic and R. McPherson, “A review of indentation fracture theory: its development, principles and limitations,” *Int. J. Fract.*, vol. 33, no. 4, pp. 297–312, 1987, doi: 10.1007/BF00044418.
- [84] ASTM C1327 - 15, “Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics,” 2003 doi: 10.1520/C1327-08.2.
- [85] ASTM C1326 - 13, “Standard Test Method for Knoop Indentation Hardness of Advanced Ceramics,” 2003 doi: 10.1520/C1326-08E01.2.
- [86] G. Tang, “Indentation analysis and mechanical modeling of multilayered composites,” 2020.
- [87] F. Vargas, “Élaboration de couches céramiques épaisses à structures micrométriques et nanométriques par projections thermiques pour des applications tribologiques,”

- Université de Limoges, Universidad de Antioquia, 2010. [Online]. Available: <http://epublications.unilim.fr/theses/2010/vargas-fabio/vargas-fabio.pdf>
- [88] W. C. Oliver and G. M. Pharr, “Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology,” *J. Mater. Res.*, vol. 19, no. 1, pp. 3–20, 2004, doi: 10.1557/jmr.2004.19.1.3.
- [89] W. C. Oliver and G. M. Pharr, “An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments,” *J. Mater. Res.*, vol. 7, no. 06, pp. 1564–1583, 1992, [Online]. Available: http://www.journals.cambridge.org/abstract%7B_%7DS0884291400017039
- [90] D. B. Marshall, T. Noma, and A. G. Evans, “A Simple Method for Determining Elastic-Modulus-to-Hardness Ratios using Knoop Indentation Measurements,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 65, no. 10, pp. c175–c176, 1982, doi: 10.1111/j.1151-2916.1982.tb10357.x.
- [91] S. Leigh, C. Lin, and C. C. Berndt, “Elastic Response of Thermal Spray Deposits under Indentation Tests,” vol. 99, 1997.
- [92] J. C. Conway, “Determination of hardness to elastic modulus ratios using Knoop indentation measurements and a model based on loading and reloading half-cycles,” *J. Mater. Sci.*, vol. 21, no. 7, pp. 2525–2527, 1986, doi: 10.1007/BF01114301.
- [93] 2011 Bruce, “A method for interpreting the data from depth-sensing indentation in s t rurnen ts,” *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 53, no. 9, pp. 1689–1699, 2013.
- [94] C. E. Inglis, “Stress in a plate due to the presence of cracks and sharp corners,” *Spring Meet. Fifty-fourth Sess. Inst. Nav. Archit.*, pp. 219–241, 1913.
- [95] C. Antony and Fischer-Cripps, *Introduction to Contact Mechanics*, vol. 53, no. 9. 2013. doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.
- [96] S. W. Freiman and J. J. Mecholsky, *The Fracture of Brittle Materials: Testing and Analysis*. 2012. doi: 10.1002/9781118147757.
- [97] A. A. Griffiths, “The phenomena of rupture and flow in solids,” *Philos. Trans. R. Soc.*, no. 1, pp. 163–197, 1920, doi: 10.1098/rsta.1921.0006.
- [98] G. R. Irwin, “Analysis of Stresses and Strains Near the End of a Crack Traversing a Plate,” *J. Appl. Mech.*, vol. 24, no. 3, pp. 361–364, 1957, doi: 10.1115/1.4011547.
- [99] S. Somiya, *Handbook of advanced ceramics: Materials, applications, processing and properties*, 2nd ed., vol. 1–2. 2013. doi: <https://doi.org/10.1016/C2010-0-66261-4>.
- [100] V. S. Palmqvist, “Cracking work in Vickers indentations as a measure of the toughness of cemented carbides,” *Steel Res. Int.*, vol. 33, no. 9, pp. 629–634, 1962, doi: <https://doi.org/10.1002/srin.196203379>.
- [101] E. Rocha, “Fracture toughness determinations by means of Indentation fracture,” *Nanocomposites with Unique Prop. Appl. Med. Ind.*, vol. 59, no. 7–8, pp. 371–372, 2011, doi: 10.5772/18127.
- [102] B. Lawn and R. Wilshaw, “Indentation fracture: principles and applications,” *J. Mater.*

- Sci.*, vol. 10, no. 6, pp. 1049–1081, 1975, doi: 10.1007/BF00823224.
- [103] B. R. LAWN, A. G. EVANS, and D. B. MARSHALL, “Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics: The Lateral Crack System,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 65, no. 11, pp. 561–566, 1980, doi: 10.1111/j.1151-2916.1982.tb10782.x.
- [104] G. R. Antis, P. Chantikul, B. R. Lawn, and D. B. Marshall, “A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 46, no. September, pp. 533–538, 1981, doi: 10.1111/j.1151-2916.1981.tb10320.x.
- [105] A. Evans and E. Charles, “Fracture Toughness Determinations by indentation,” *J. Am. Ceram. Soc.*, pp. 371–372, 1976.
- [106] A. Moradkhani, H. Baharvandi, and A. Naserifar, “Fracture toughness of 3Y-TZP dental ceramics by using Vickers indentation fracture and SelNB methods,” *J. Korean Ceram. Soc.*, vol. 56, no. 1, pp. 37–48, 2019, doi: 10.4191/kcers.2019.56.1.01.
- [107] I. Žmak, D. Ćorić, V. Mandić, and L. Ćurković, “Hardness and indentation fracture toughness of slip cast alumina and alumina-zirconia ceramics,” *Materials (Basel)*, vol. 13, no. 1, pp. 1–17, 2020, doi: 10.3390/ma13010122.
- [108] F. Rickhey, K. P. Marimuthu, J. H. Lee, H. Lee, and J. H. Hahn, “Evaluation of the fracture toughness of brittle hardening materials by Vickers indentation,” *Eng. Fract. Mech.*, vol. 148, pp. 134–144, 2015, doi: 10.1016/j.engfracmech.2015.09.028.
- [109] K. Niihara, “A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics,” *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 2, no. 5, pp. 221–223, 1983, doi: 10.1007/BF00725625.
- [110] B. R. Lawn and E. R. Fuller, “Equilibrium penny-like cracks in indentation fracture,” *J. Mater. Sci.*, vol. 10, no. 12, pp. 2016–2024, 1975, doi: 10.1007/BF00557479.
- [111] A. G. Evans and T. R. Wilshaw, “Quasi-static solid particle damage in brittle solids-I. Observations analysis and implications,” *Acta Metall.*, vol. 24, no. 10, pp. 939–956, 1976, doi: 10.1016/0001-6160(76)90042-0.
- [112] M. T. Laugier, “New formula for indentation toughness in ceramics,” *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 6, no. 3, pp. 355–356, 1987, doi: 10.1007/BF01729352.
- [113] D. K. Shetty, I. G. Wright, P. N. Mincer, and A. H. Clauer, “Indentation fracture of WC-Co cermets,” *J. Mater. Sci.*, vol. 20, no. 5, pp. 1873–1882, 1985, doi: 10.1007/BF00555296.
- [114] A. G. Evans, “Fracture toughness: The Role of Indentation Techniques,” *ASTM Spec. Tech. Publ.*, 1979.
- [115] R. JIS, “Testing methods for fracture toughness of high performance ceramics,” *Japanese Stand. Assoc.*, 1990.
- [116] J. Lankford, “Indentation microfracture in the Palmqvist crack regime: implications for fracture toughness evaluation by the indentation method,” *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 1, no. 11, pp. 493–495, 1982, doi: 10.1007/BF00721938.

- [117] A. Moradkhani, H. Baharvandi, M. Tajdari, H. Latifi, and J. Martikainen, "Determination of fracture toughness using the area of micro-crack tracks left in brittle materials by Vickers indentation test," *J. Adv. Ceram.*, vol. 2, no. 1, pp. 87–102, 2013, doi: 10.1007/s40145-013-0047-z.
- [118] D. Zois, A. Lekatou, and M. Vardavoulias, "A microstructure and mechanical property investigation on thermally sprayed nanostructured ceramic coatings before and after a sintering treatment," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 1–2, pp. 15–27, Sep. 2009, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.06.013>.
- [119] Y. Chen, A. Samant, K. Balani, N. B. Dahotre, and A. Agarwal, "Effect of laser melting on plasma-sprayed aluminum oxide coatings reinforced with carbon nanotubes," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 94, no. 4, pp. 861–870, 2009, doi: 10.1007/s00339-008-4990-4.
- [120] K. M. Liang, G. Orange, and G. Fantozzi, "Evaluation by indentation of fracture toughness of ceramic materials," *J. Mater. Sci.*, vol. 25, no. 1, pp. 207–214, 1990, doi: 10.1007/BF00544209.
- [121] A. Ibrahim, R. S. Lima, C. C. Berndt, and B. R. Marple, "Fatigue and mechanical properties of nanostructured and conventional titania (TiO₂) thermal spray coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 16–17, pp. 7589–7596, May 2007, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.02.025>.
- [122] J. Oberste Berghaus, J.-G. Legoux, C. Moreau, F. Tarasi, and T. Chráska, "Mechanical and thermal transport properties of suspension thermal-sprayed alumina-zirconia composite coatings," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 17, no. 1, pp. 91–104, 2008, doi: 10.1007/s11666-007-9146-0.
- [123] G. Estrada, "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.
- [124] V. Fervel, B. Normand, and C. Coddet, "Tribological behavior of plasma sprayed Al₂O₃-based cermet coatings," *Wear*, vol. 230, no. 1, pp. 70–77, 1999, doi: 10.1016/S0043-1648(99)00096-4.
- [125] G. M. Thalib Basha, A. Srikanth, and B. Venkateshwarlu, "A Critical Review on Nano structured Coatings for Alumina-Titania (Al₂O₃-TiO₂) Deposited by Air Plasma Spraying Process (APS)," *Mater. Today Proc.*, vol. 22, pp. 1554–1562, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.02.117.
- [126] ASTM, "Standard Practice for Preparation (by Abrasive Blast Cleaning) of Hot-Rolled Carbon Steel Panels for Testing of Coatings," pp. 1–3, 2013, doi: 10.1520/D7055-09.2.
- [127] L. Lutterotti, "MAUD Materials Analysis Using Diffraction." <http://maud.radiographema.eu/>
- [128] G. Delluc, G. Mariaux, and A. Vardelle, "A numerical tool for plasma spraying. Part I: modelling of plasma jet and particle behaviour," in *16th International Symposium on Plasma Chemistry, ISPC16*, 2003, pp. 1–6.

- [129] J. Arias, F. Vargas, and M. E. López, “Aglomeración de Partículas nanométricas de ZrO₂ Mediante pelletización en tambor para uso en proyección térmica por llama oxiacetilénica,” *Rev. Colomb. Mater.*, no. 5, pp. 244–249, 2012.
- [130] L. F. Rodríguez, M. Ferrer, and G. Peña, “Obtaining and characterization of nanostructured coatings of zirconia-alumina-ceria by thermal spray flame,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1388, no. 1, pp. 3–10, 2019, doi: 10.1088/1742-6596/1388/1/012005.
- [131] E. Cadavid, “ELABORACION Y ESTUDIO DE LA ADHERENCIA DE RECUBRIMIENTOS DE Al₂O₃ -TiO₂ DEPOSITADOS MEDIANTE PROYECCIÓN TÉRMICA POR COMBUSTIÓN OXIACETILÉNICA SOBRE HERRAJES DE HIERRO FUNDIDO Y ACERO,” Universidad de Antioquia, 2015.
- [132] ASTM D7127, “Standard Test Method for Measurement of Surface Roughness of Abrasive Blast Cleaned Metal Surfaces Using a Portable Stylus Instrument,” pp. 1–6, 2013, doi: 10.1520/D7127-13.2.
- [133] ASTM E1920 - 03, “Standard Guide for Metallographic Preparation of Thermal Sprayed Coatings,” *ASTM Int. West Conshohocken, PA*.
- [134] ASTM B487 - 85, “Standard Test Method for Measurement of Metal and Oxide Coating Thickness by Microscopical Examination of a Cross Section,” vol. 85, no. Reapproved, pp. 1–5, 2002, doi: 10.1520/B0487-85R13.2.
- [135] ASTM E2109, “Standard Test Methods for Determining Area Percentage Porosity in Thermal Sprayed Coatings,” 2006 doi: 10.1520/E2109-01R14.2.
- [136] L. Lutterotti, R. Ceccato, R. Dal Maschio, and E. Pagani, “Quantitative Analysis of Silicate Glass in Ceramic Materials by the Rietveld Method,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 278–281, no. July 2016, pp. 87–92, 1998, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.278-281.87.
- [137] A. E. Sanches, M. S. Souza, L. P. A. Carvalho, G. Trovati, E. G. R. Fernandes, and Y. P. Mascarenhas, “The use of Le Bail method to analyze the semicrystalline pattern of a Nanocomposite based on polyaniline emeraldine- base and α -Al₂O₃ : A structural characterization,” *Int. J. Mater. Res.*, vol. 106, 2015.
- [138] N. Orlovskaja, H. Peterlik, M. Marzewski, and K. Kromp, “The validity of Weibull estimators-experimental verification,” *J. Mater. Sci.*, vol. 32, no. 7, pp. 1903–1907, 1997, doi: 10.1023/A:1018521310570.
- [139] ASTM – E855-08, “Standard Test Methods for Bend Testing of Metallic Flat Materials for Spring Applications Involving Static Loading,” *ASTM Int.*, vol. 03.01, no. Reapproved, pp. 1–8, 2013, doi: 10.1520/E0855-08R13.
- [140] A. García-Prieto and C. Baudín, “Influence of experimental variables on fracture toughness determined on SEVNB in three points bending. Mullite a case study,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 16, pp. 4241–4248, 2012, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.06.018.
- [141] D. H. Stamatis, “Engineering Handbook,” *Eng. Handb.*, 1997, doi: 10.1201/9781482269826.

- [142] “Crystallography Open Database.” <http://www.crystallography.net/cod/>
- [143] P. Araujo, D. Chicot, M. Staia, and J. Lesage, “Residual stresses and adhesion of thermal spray coatings,” *Surf. Eng.*, vol. 21, no. 1, pp. 35–40, 2005, doi: 10.1179/174329405X30020.
- [144] T. Kratschmer and C. G. Aneziris, “Amorphous zones in flame sprayed alumina–titania–zirconia compounds,” *Ceram. Int.*, vol. 37, no. 1, pp. 181–188, Jan. 2011, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.09.020>.
- [145] B. H. Kear, Z. Kalman, R. K. Sadangi, G. Skandan, J. Colaizzi, and W. E. Mayo, “Plasma-sprayed nanostructured Al₂O₃/TiO₂ powders and coatings,” *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 9, no. 4, pp. 483–487, 2000, doi: 10.1007/BF02608550.
- [146] L. Wang, Y. Wang, X. G. Sun, J. Q. He, Z. Y. Pan, and C. H. Wang, “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, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2011.10.029>.
- [147] F. M. Hurtado, A. G. Hernández, M. E. L. Gómez, and H. Ageorges, “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,” *Rev. Mater.*, vol. 21, no. 1, pp. 49–60, 2016, doi: 10.1590/S1517-707620160001.0005.
- [148] A. Dey, R. U. Rani, H. K. Thota, A. K. Sharma, P. Bandyopadhyay, and A. K. Mukhopadhyay, “Microstructural, corrosion and nanomechanical behaviour of ceramic coatings developed on magnesium AZ31 alloy by micro arc oxidation,” *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 3, pp. 3313–3320, Apr. 2013, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.020>.
- [149] Y. Zhao and Y. Gao, “Deposition of nanostructured YSZ coating from spray-dried particles with no heat treatment,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 346, pp. 406–414, Aug. 2015, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.164>.
- [150] J. Kang, J. Ma, G. Li, H. Wang, B. Xu, and C. Wang, “Bimodal distribution characteristic of microstructure and mechanical properties of nanostructured composite ceramic coatings prepared by supersonic plasma spraying,” *Mater. Des.*, vol. 64, pp. 755–759, Dec. 2014, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2014.08.038>.
- [151] W. Gitzen, *Alumina as a ceramic material*. Westerville: Wiley, 1970.
- [152] V. Edlmayr, M. Moser, C. Walter, and C. Mitterer, “Thermal stability of sputtered Al₂O₃ coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 9–10, pp. 1576–1581, 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2009.10.002.
- [153] J. W. Murray, A. S. M. Ang, Z. Pala, E. C. Shaw, and T. Hussain, “Suspension High Velocity Oxy-Fuel (SHVOF)-Sprayed Alumina Coatings: Microstructure, Nanoindentation and Wear,” *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 25, no. 8, pp. 1700–1710, 2016, doi: 10.1007/s11666-016-0462-0.
- [154] D. H. Chung and W. R. Buessem, “The voigt-reuss-hill (vrh) approximation and the

- elastic moduli of polycrystalline zno, tio₂ (rutile), and α -al₂o₃,” *J. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 6, pp. 2777–2782, 1968, doi: 10.1063/1.1656672.
- [155] M. R. Gallas and G. J. Piermarini, “Bulk Modulus and Young’s Modulus of Nanocrystalline γ -Alumina,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 77, no. 11, pp. 2917–2920, 1994, doi: 10.1111/j.1151-2916.1994.tb04524.x.
- [156] T. C. Chou, D. Adamson, J. Mardinly, and T. G. Nieh, “Microstructural evolution and properties of nanocrystalline alumina made by reactive sputtering deposition,” *Thin Solid Films*, vol. 205, no. 2, pp. 131–139, 1991, doi: 10.1016/0040-6090(91)90294-8.
- [157] A. Leyland and A. Matthews, “On the significance of the H/E ratio in wear control: A nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour,” *Wear*, vol. 246, no. 1–2, pp. 1–11, 2000, doi: 10.1016/S0043-1648(00)00488-9.
- [158] B. D. Beake, “The influence of the H/E ratio on wear resistance of coating systems – Insights from small-scale testing,” *Surf. Coatings Technol.*, no. February, 2022, doi: 10.1016/j.surfcoat.2022.128272.
- [159] ASTM C1421, “Standard Test Methods for Determination of Fracture Toughness of Advanced Ceramics at Ambient Temperature,” *Annu. B. ASTM standards, West Conshocken*, pp. 1–33, 2010, doi: 10.1520/C1421-18.Main.
- [160] S. Bueno and C. Baudín, “Mechanical behaviour of structural ceramics,” *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.*, vol. 46, no. 3, pp. 103–118, 2007, [Online]. Available: [http://boletines.secv.es/upload/20070528162020.46\[3\]103-118.pdf](http://boletines.secv.es/upload/20070528162020.46[3]103-118.pdf)
- [161] S. M. Wiederhorn, “Brittle Fracture and Toughening Mechanisms in Ceramics,” *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 14, pp. 373–403, 1984, doi: 10.1146/annurev.ms.14.080184.002105.
- [162] R. W. Steinbrech, “Toughening mechanisms for ceramic materials,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 10, no. 3, pp. 131–142, 1992, doi: 10.1016/0955-2219(92)90026-A.
- [163] W. J. Clegg, K. Kendall, N. M. N. Alford, T. W. Button, and J. D. Birchall, “A simple way to make tough ceramics,” *Nature*, vol. 347, no. 6292, pp. 455–457, 1990, doi: 10.1038/347455a0.
- [164] W. J. Clegg, “Controlling cracks in ceramics,” *Science (80-.)*, vol. 286, no. 5442, pp. 1097–1099, 1999, doi: 10.1126/science.286.5442.1097.
- [165] T. Lube, “Mechanical Properties of Ceramic Laminates,” *Key Eng. Mater.*, vol. 333, pp. 87–96, 2007, doi: 10.4028/www.scientific.net/kem.333.87.
- [166] R. J. Shinavski, *Non-oxide/non-oxide ceramic matrix composites - Composite design for tough behavior*, vol. 5, no. c. Elsevier Ltd., 2017. doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.09988-4.
- [167] G. D. Quinn and R. C. Bradt, “On the vickers indentation fracture toughness Test,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 3, pp. 673–680, 2007, doi: 10.1111/j.1551-2916.2006.01482.x.
- [168] D. Chicot, G. Duarte, A. Tricoteaux, B. Jorgowski, A. Leriche, and J. Lesage, “Vickers

Indentation Fracture (VIF) modeling to analyze multi-cracking toughness of titania, alumina and zirconia plasma sprayed coatings,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 527, no. 1–2, pp. 65–76, Dec. 2009, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2009.08.058>.

9 ANEXOS

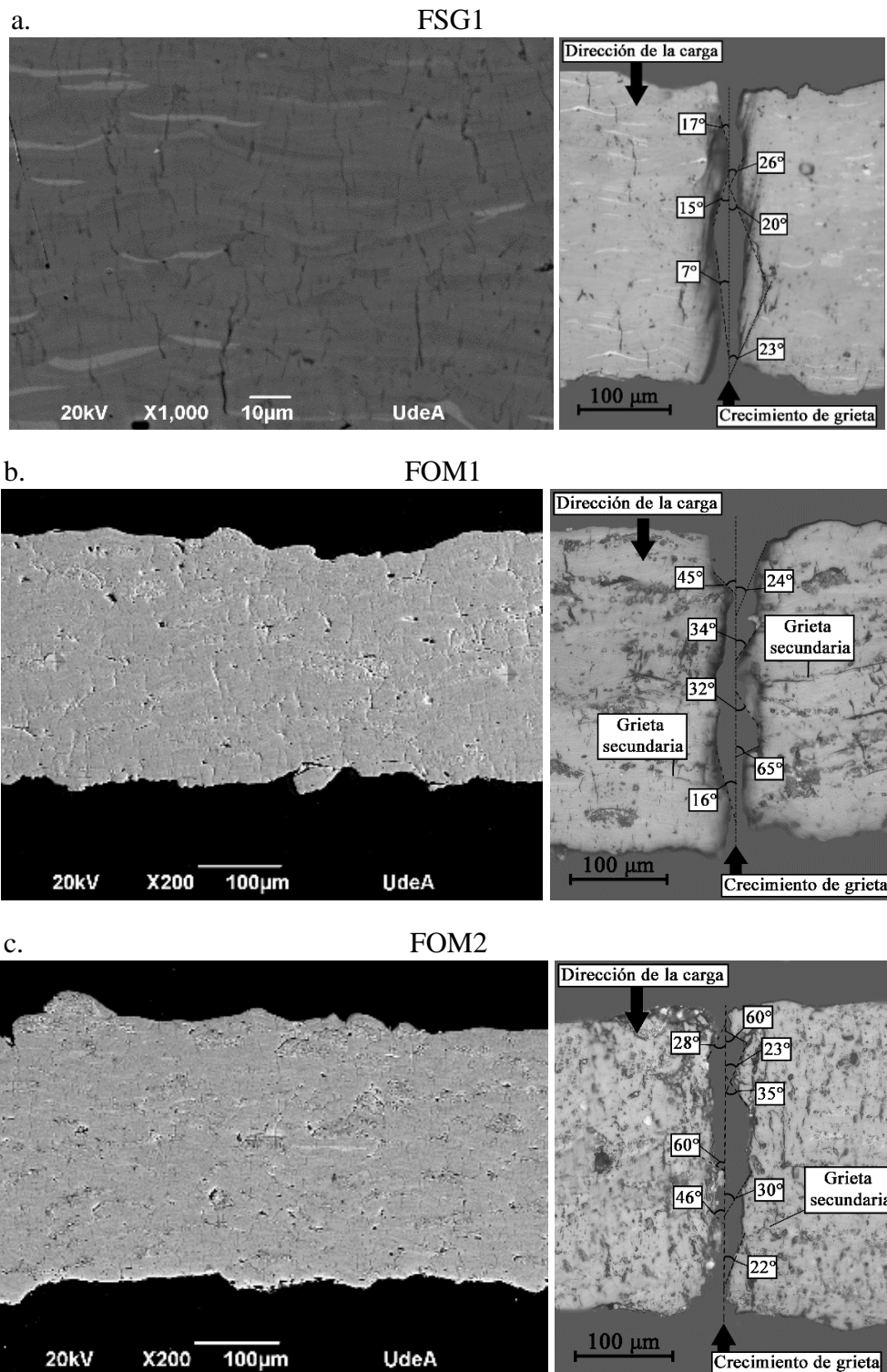
Tabla A-1. Parámetros para la fabricación de recubrimientos por proyección térmica por llama oxiacetilénica con potenciales mejoras en la tenacidad a la fractura.

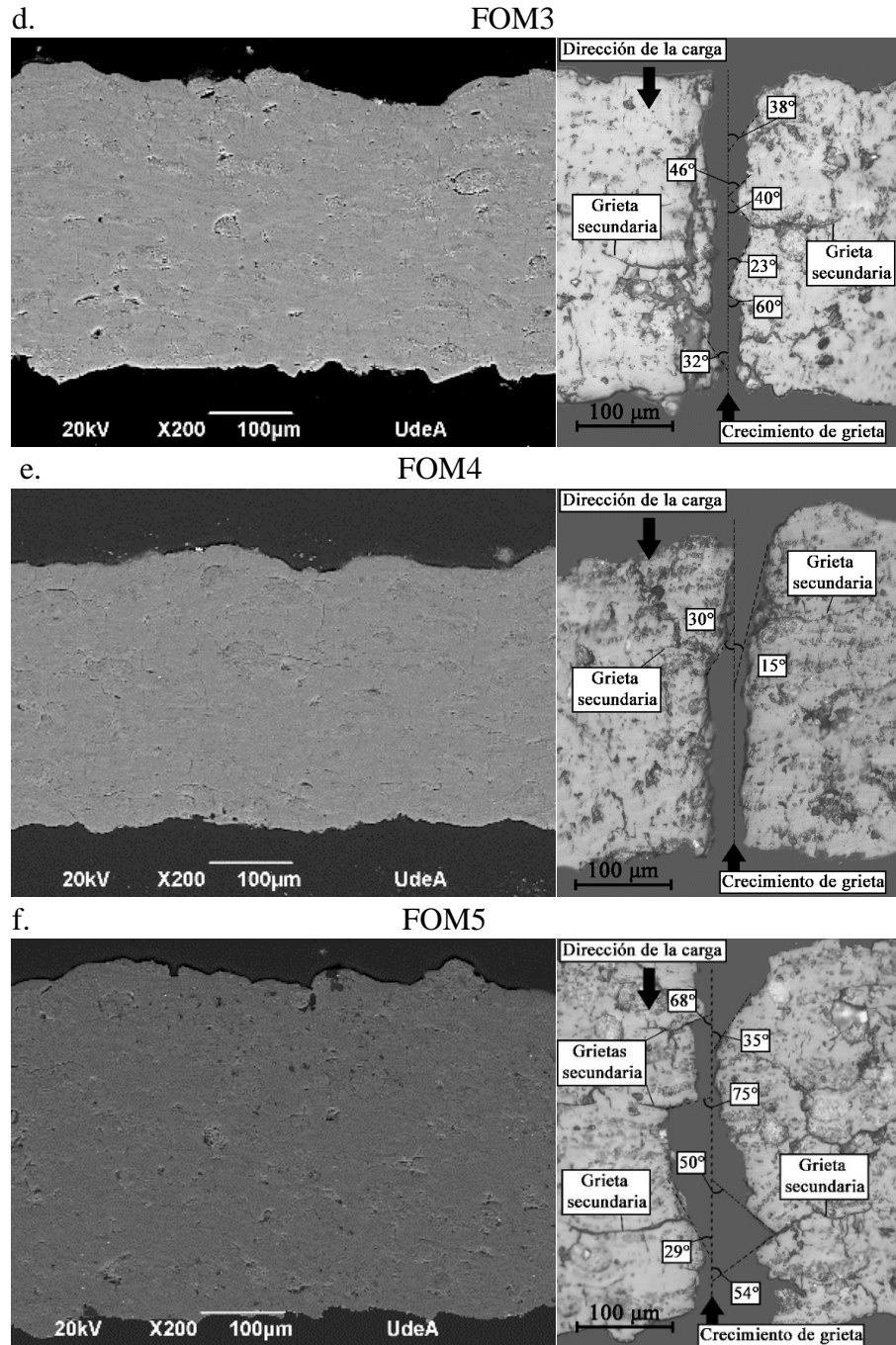
Materia prima	OM6221 [®]
Distancia de proyección [mm]	90
Flujo de oxígeno [L/min]	70
Flujo de acetileno [L/min]	22
Flujo de nitrógeno [L/min]	17
Presión de oxígeno [MPa]	0,34
Presión de acetileno [MPa]	0,08
Presión de aire [MPa]	0,21
Pases de proyección	10
Flujo de materia prima [g/min]	9,3 ± 1,5
Temperatura de precalentamiento [°C]	≈300
Velocidad de la antorcha [cm/s]	0,59
Velocidad del porta muestras [RPM]	116
Rotojet	RPA3

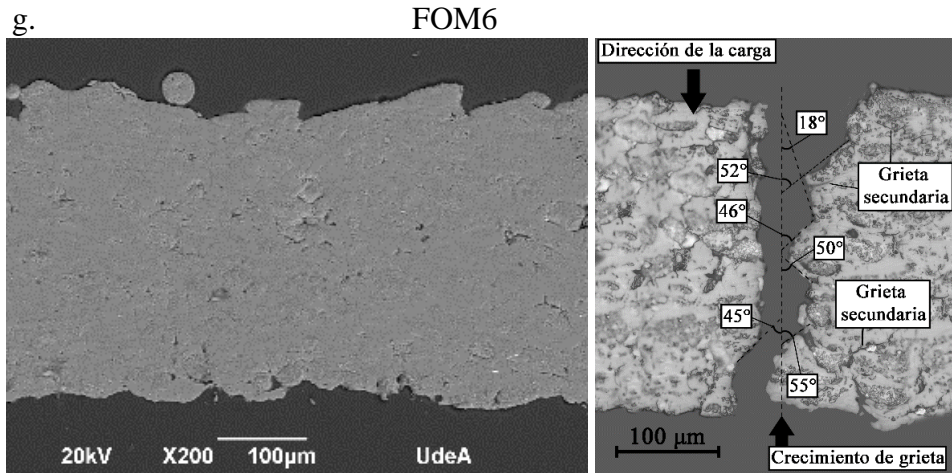
Tabla A-2. Parámetros para la fabricación de recubrimientos por proyección térmica por plasma atmosférico con potenciales mejoras en la tenacidad a la fractura

PARÁMETROS DE ALIMENTACIÓN	
Materia prima	OM6221 [®]
Código de la muestra	POM1
Tasa de alimentación de polvo [g/min]	30
Diámetro del inyector de polvo [mm]	1,8
Distancia de proyección [mm]	100
Presión de argón [MPa]	0,4
Flujo de argón [L/min]	5
CONDICIONES DE GENERACIÓN DE PLASMA	
Argón [L/min]	45
Hidrógeno [L/min]	15
Voltaje [V]	71,4
Corriente [A]	600
CPSP	449
Potencia [KW]	42,8
Pases de proyección térmica	35

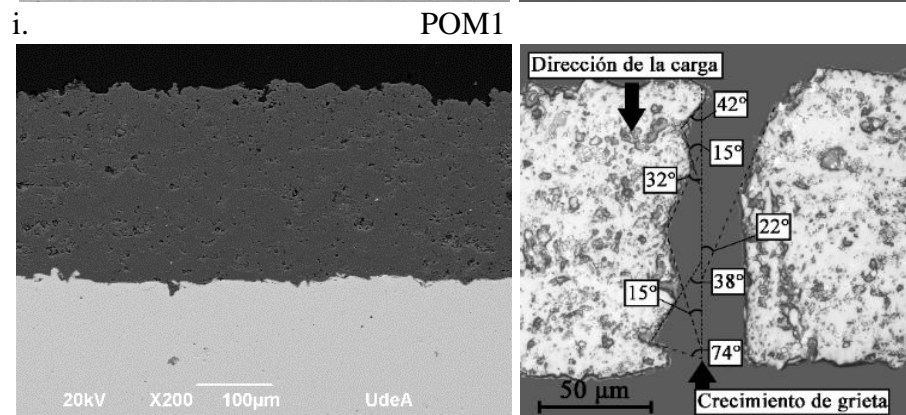
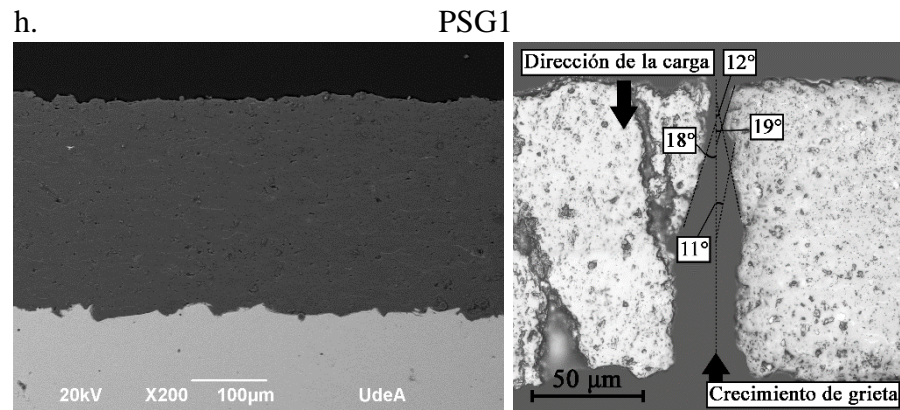
Recubrimientos elaborados por FS







Recubrimientos elaborados por APS



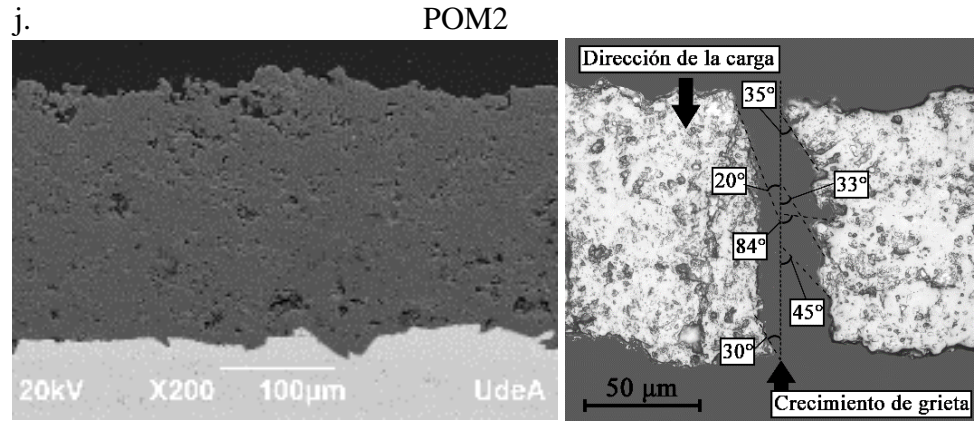


Figura A-1. Sección transversal de los recubrimientos antes y después de fractura producida por ensayos de flexión en tres puntos