

## EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA AL CHOQUE TÉRMICO DE RECUBRIMIENTOS CERÁMICOS DE $Al_2O_3-SiO_2$ ELABORADOS POR PROYECCIÓN TÉRMICA

*F. Vargas<sup>1</sup>, C. Vásquez<sup>2</sup>, F. Vargas<sup>3</sup>*

1: Ing. Metalúrgico, Docente Institución Educativa Técnico Industrial

2: MSc, Profesor Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia

3: DSc, Profesor Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia

\*Contacto: frevg25@hotmail.com

### RESUMEN

Se evaluó la resistencia al choque térmico de recubrimientos cerámicos de  $Al_2O_3-SiO_2$ , elaborados mediante proyección térmica por combustión oxiacetilénica sobre sustratos de acero AISI SAE 1020 en los cuales se había depositado previamente una capa de anclaje rica en níquel a partir del polvo Eutectic-Castolin cuya referencia comercial es 21021<sup>TM</sup>. Los resultados de los análisis mostraron que la porosidad, el espesor y las fases presentes en el recubrimiento juegan un papel muy importante en su resistencia al choque térmico y que los recubrimientos estudiados pueden ser utilizados para proteger de las altas temperaturas (inferior a 650 °C) aquellas superficies metálicas que tengan que soportar ciclos de calentamiento/enfriamiento.

**Palabras Clave:** *Fases, Recubrimiento, Polvos, Cerámicos*

### ABSTRACT

The thermal shock resistance of  $Al_2O_3-SiO_2$  coatings manufactured on AISI SAE 1020 carbon steel substrates by oxy-fuel thermal spraying process was studied. In order to reduce the premature disbonding of coating during thermal shock tests, a bond coating was deposited from Eutectic-Castolin 21021<sup>TM</sup> powder. The result indicate that the porosity, the thickness and the phases in the coatings are the most important characteristics on its thermal shock resistance and that these coatings could be used to protect metallic surfaces exposed to thermal cycles from high temperatures (lower than 650 °C).

**Keywords:** *Phases, Coating, Powder, Ceramic*

### 1 INTRODUCCIÓN

En los últimos años los materiales del sistema  $Al_2O_3-SiO_2$  han venido siendo utilizados en hornos, sistemas de calefacción, aislantes eléctricos, en revestimientos de termocuplas y crisoles entre otros componentes, gracias a la excelente resistencia al choque térmico que poseen y a sus buenas propiedades mecánicas especialmente cuando la fase que los constituye es la Mullita. Este tipo de materiales normalmente son producidos por síntesis o mediante fusión en horno de arco eléctrico, a partir de mezclas de alúmina y sílice de alta pureza. Para el caso de la síntesis existen varios métodos de producción de compuestos del sistema  $Al_2O_3-SiO_2$ , entre ellos el de reacción y posterior sinterizado de polvos mezclados

mecánicamente, el de tratamiento hidrotérmico y la técnica PVD “Physical Vapor Deposition”. Independiente del método utilizado para la producción del material, la fabricación de piezas de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  se realiza normalmente mediante prensado, lo que permite obtener varillas, tubos y placas, todos estos en volumen [1].

A pesar de la gran cantidad de aplicaciones que han tenido las piezas en volumen fabricadas con materiales del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , aún no se dispone de información suficiente acerca de la resistencia al choque térmico que pueden tener estos materiales cuando son utilizados como recubrimiento sobre un sustrato metálico, lo que podría ampliar aún más su uso, en este caso como medio de protección de superficies metálicas expuestas a altas temperaturas, como tuberías de hornos, álabes de turbinas y crisoles metálicos entre otros.

Para la realización de este trabajo se tomó como base los resultados obtenidos por otros investigadores en el estudio de la resistencia al choque térmico en condiciones similares a las de la presente investigación, entre ellos el de Y. Wang y sus colaboradores, quienes evaluaron la resistencia al choque térmico de recubrimientos micro y nano-estructurados depositados a partir de polvos de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-13\%}$  en peso de  $\text{TiO}_2$  mediante proyección térmica por plasma, concluyendo que los recubrimientos de mayor resistencia fueron aquellos nano-estructurados, con un número máximo de 69 Ciclos [2].

## **2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

Para elaborar los recubrimientos por proyección térmica se utilizaron tres tipos de polvos diferentes catalogados como polvos A, B, C. Los polvos A tienen una composición química de 54,1% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 45,9% de  $\text{SiO}_2$ . Por su parte, el polvo denominado B, fue obtenido a partir de la mezcla mecánica de los polvos A con polvos de alúmina hasta obtener una composición química con 72,3% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 27,7% de  $\text{SiO}_2$ , mientras que los polvos C se obtuvieron a partir de los polvos B, los cuales fueron fundidos a  $1600^\circ\text{C}$  durante 2 horas, con posterior reducción de tamaño en un molino centrífugo con bolas de circonia y finalmente, se tamizaron para obtener la fracción  $-320 + 400$  (pasante por la malla N° 320 y retenida en la malla N° 400), cuyo tamaño se ajusta a los requerimientos del proceso de proyección térmica utilizado para elaborar los recubrimientos.

La composición química y las fases presentes en los polvos obtenidos fueron determinadas mediante Fluorescencia de Rayos X por Longitud de Onda Dispersiva y por Difracción de Rayos X utilizando un equipo ARL Optim X y un Difractómetro Rigaku Miniflex respectivamente. Por su parte, la distribución de tamaño de las partículas fue determinada mediante Difracción Láser empleando un equipo Master Sizer 2000 respectivamente.

Los sustratos utilizados fueron de acero al carbono AISI- SAE 1020 con un diámetro de 25, 4 mm y un espesor de 6 mm. Previo a la elaboración de los recubrimientos los sustratos fueron preparados superficialmente con el fin de proporcionarles una rugosidad (Ra) de aproximadamente  $5\mu\text{m}$ , la cual es requerida para generar un buen anclaje de las partículas depositadas al sustrato. Posteriormente, los sustratos fueron limpiados utilizando ultrasonido para eliminar impurezas que puedan dificultar la adherencia del recubrimiento.

Tanto la capa de anclaje como los recubrimientos cerámicos de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  fueron depositados utilizando la cámara de proyección térmica Areste, desarrollada por el Grupo GIPIMME de la Universidad de Antioquia, la cual está provista de una antorcha Terodyn

2000. La capa de anclaje rica en níquel fue obtenida a partir del polvo Eutectic-Castolin Referencia comercial 21021<sup>TM</sup> utilizando una llama oxiacetilénica producida con 34,7 l/min de oxígeno y 27,6 l/min de acetileno a una presión de 50 y 12 psi respectivamente. La temperatura de precalentamiento del sustrato fue de 230 °C y la distancia de proyección fue de 15 cm. Por su parte, los recubrimientos cerámicos de alúmina-sílice (Polvos A, B y C) se depositaron utilizando una llama oxiacetilénica producida con 37,6 l/min de oxígeno y 21,2 l/min de acetileno a una presión de 50 psi para el oxígeno. La presión de acetileno fue de 12 psi cuando la distancia de proyección fue 7,5 cm y de 15 psi para una distancia de proyección de 9 cm. La temperatura de precalentamiento del sustrato fue de aproximadamente 240 °C.

En la elaboración de todos los recubrimientos (capa de anclaje y recubrimientos cerámicos) se utilizó un sistema de desplazamiento lineal de la antorcha con una velocidad de 1,01 cm/s y un sistema rotacional de los sustratos de 115 rpm.

El espesor y la porosidad de cada uno de los recubrimientos se midió utilizando Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), con un equipo marca JEOL JSM-6490LV, y Microscopía Óptica (MO) con un equipo Olympus BX-40. Las imágenes MO y MEB obtenidas fueron utilizadas para determinar el espesor y la porosidad en cada recubrimiento, mediante análisis digital de imágenes utilizando el software Imagej, esta última de acuerdo con la norma ASTM E2109-01(2007).

Las fases presentes tanto en los polvos de partida como en los recubrimientos obtenidos fueron identificadas mediante Difracción de Rayos X (DRX) utilizando el software Panalytical X'Pert Highscore, con el fin de corroborar y comparar las propiedades en cada recubrimiento. Para evaluar la resistencia al choque térmico se introdujeron las probetas en un horno eléctrico previamente calentado a 650°C y fueron mantenidas allí durante 10 min, posteriormente, se retiraron e introdujeron inmediatamente en agua a temperatura ambiente, para generar así el choque térmico. Después de haber sometido las probetas a 200 ciclos sucesivos a 650 °C, el procedimiento anterior se repitió a 850°C.

### 3 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### 3.1 Caracterización de los polvos

Los polvos Eutectic Castolin Referencias 21021<sup>TM</sup> utilizados para la elaboración de la capa base están constituidos principalmente por níquel y en menor cantidad por molibdeno (88,9% en peso de Ni, 5,8% Mo, 4,8%) con algunas trazas de otros elementos como el hierro, aluminio y cobre. En el contexto de la proyección térmica los polvos de Ni-Mo hacen parte de las llamadas aleaciones para aplicación en frío, que son utilizadas en la protección de sustratos metálicos sometidos a alta temperatura por su buena resistencia química y mecánica [3].

Por su parte, los resultados del análisis químico y de fases realizados a los polvos de alúmina utilizados para producir los polvos B y C indican que este material está constituido por 99,17% en peso de alúmina, con trazas de otros óxidos y la fase presente es la alúmina alfa. La distribución de tamaño de partícula de estos polvos varía entre  $d_{10}=6,9 \mu\text{m}$  y  $d_{90}=25,6 \mu\text{m}$ .

Según el análisis químico y de fases del polvo A, éste está constituido principalmente por 54,13% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 45,87% de  $\text{SiO}_2$  y las fases constituyentes son la sílice ( $\text{SiO}_2$ ) en

diferentes formas cristalográficas, con presencia de algunas soluciones sólidas de alúmina-sílice. Su distribución de tamaño de partícula varía entre  $d_{10}=28,21 \mu\text{m}$  y  $d_{90}=119,624 \mu\text{m}$ . Estos polvos fueron tomados como material de partida para posteriormente elaborar las composiciones de los polvos B y los polvos C.

Los polvos B se obtuvieron de la mezcla de los polvos A con los polvos de alúmina hasta llegar a un porcentaje de 72,3% en peso de alúmina y 27,7% de sílice. Las fases presentes en este polvo son alúmina, sílice en diferentes formas cristalográficas y soluciones sólidas de alúmina-sílice. La distribución de tamaño de las partículas de este polvo varía entre  $d_{10}=11,96 \mu\text{m}$  y  $d_{90}=119,41 \mu\text{m}$ .

Como se describió anteriormente, para los polvos C se utilizó la misma composición química de los polvos B, los cuales fueron fundidos, molidos y tamizados hasta obtener la fracción - 320 + 400. Las fases presentes en estos polvos fueron mullita y alúmina alfa. La distribución de tamaño de estas partículas varía entre  $d_{10}= 9,74 \mu\text{m}$  y  $d_{90}= 40,341 \mu\text{m}$ .

### 3.2 Caracterización física y de fases de los recubrimientos

Con el fin de identificar las muestras de los recubrimientos se les asignó un código de dos caracteres, el primero de ellos corresponde al tipo de polvo utilizado para su elaboración (A, B o C), el segundo corresponde a un número que describe la distancia de proyección utilizada (1 para 9 cm y 2 para 7,5 cm). En la Tabla 1 se presenta el resultado de las medidas de espesor y de porosidad de los recubrimientos obtenidos, así como el código asignado.

**Tabla 1. Características físicas de los recubrimientos.**

Código de la muestra	A1	A2	B1	B2	C1	C2
Espesor [ $\mu\text{m}$ ]	352 $\pm$ 4,2	361 $\pm$ 12,7	333 $\pm$ 11,3	316,5 $\pm$ 12	345 $\pm$ 21,2	282 $\pm$ 17,0
Porosidad[%]	21,77	21,98	15,3	16,64	8,72	9,62

De acuerdo con los resultados mostrados en la tabla anterior se pudo establecer que el límite inferior del tamaño de partícula de los polvos de partida juega un papel importante en la porosidad de los recubrimientos elaborados. Entre más bajo sea el límite inferior del tamaño de partícula mayor será el empaquetamiento que se producirá reduciendo así la porosidad. Adicionalmente, en los recubrimientos elaborados con el polvo C el menor rango de tamaño de partícula (9,7-40,3 micrómetros) favorece la reducción de la porosidad ya que entre más pequeñas sean las partículas, éstas se funden más fácilmente logrando así un mayor empaquetamiento entre ellas al impactar con el sustrato.

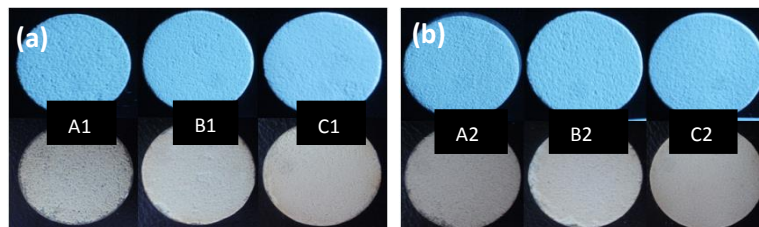
Otro factor a tener en cuenta es la distancia de proyección ya que a distancias inferiores a la óptima de proyección las partículas al impactar con el sustrato rebotan dejando poros en la estructura. Por su parte, las fases presentes en los recubrimientos A1 y A2 son las mismas detectadas en el polvo de partida (alúmina, sílice en diferentes formas cristalográficas y soluciones sólidas de alúmina-sílice) y continúan siendo de muy baja cristalinidad. Adicionalmente, en el recubrimiento proyectado a 7,5 cm se alcanzó la temperatura necesaria para formar una fase de  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  denominada Kyanite, la cual se descompone a 1100°C para formar mullita y sílice vítrea produciendo una expansión del material [4, 5].

Los recubrimientos elaborados a partir de los polvos B están constituidos por alúmina alfa y sílice en diferentes formas cristalográficas, las cuales ya habían sido detectadas en los polvos de partida. Adicionalmente, en el recubrimiento B2 depositado a una menor distancia de proyección se detectó la presencia de alúmina gamma, la cual se produce durante el enfriamiento rápido de las partículas de alúmina alfa [6].

En los recubrimientos C1 y C2 se conservan las fases mullita y alúmina alfa que estaban presentes en los polvos C y además a partir de estas se derivan otros aluminosilicatos. La cristalinidad de estos recubrimientos es más baja que la de los polvos de partida debido al enfriamiento que se le proporciona a las probetas para asegurar mejor adherencia entre el recubrimiento cerámico y la capa base de níquel depositada previamente.

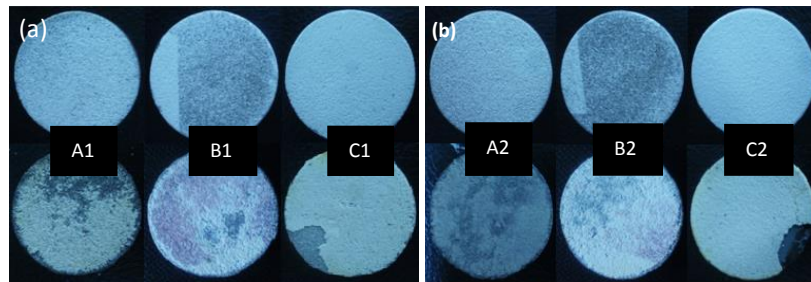
### 3.3 Evaluación de la resistencia al choque térmico

La superficie de los recubrimientos expuestos a 200 ciclos térmicos entre 650 °C y temperatura ambiente presentó cambios en su coloración y textura, y en las muestras A1, A2, B1 y B2 ocurrió un desprendimiento leve de partículas, lo cual puede ser debido a que estas partículas por ser las últimas que fueron depositadas se encuentran menos adheridas al recubrimiento. Es normal que en los recubrimientos elaborados mediante proyección térmica, las partículas de la superficie no se encuentren bien adheridas, por lo que en algunos casos se suele realizar un mecanizado a su superficie. A pesar de lo anteriormente descrito, no se evidenciaron grietas ni delaminación de la capa, por lo que se considera que estos recubrimientos soportan estas condiciones operacionales. Ver Figura 1.



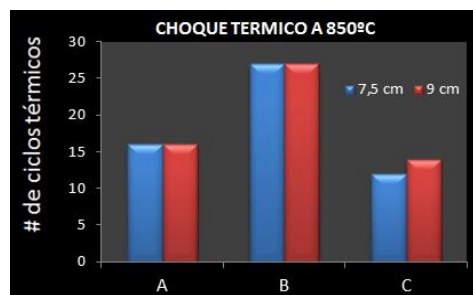
**Figura 1.** Superficie de los recubrimientos antes y después de su exposición a 200 ciclos térmicos desde 650°C. (a) Recubrimientos proyectados a 9 cm. (b) Recubrimientos proyectados a 7,5 cm.

Los resultados de las pruebas de choque térmico realizadas desde 850 °C indicaron que en las muestras A1, A2, B1 y B2 se produjo desprendimiento de partículas de la superficie del recubrimiento, lo cual es atribuido a que la velocidad de enfriamiento es lo suficientemente alta para que las tensiones entre las partículas generaran el desprendimiento de las mismas. Para la muestra C1 y C2 el daño fue más grande ya que se formó una grieta que generó el desprendimiento de una porción de recubrimiento, a pesar de que no se produjo desprendimiento de partículas, ver Figura 2. En la Figura 3 se muestra el número de ciclos al que se produjo la falla de cada recubrimiento. El agrietamiento en las muestras C1 y C2 puede ser atribuido al menor porcentaje de poros en su estructura. Según Wang et al, los recubrimientos con estructuras compactas son más susceptibles al agrietamiento por choque térmico que aquellos más porosos, puesto que los poros ayudan a aliviar los esfuerzos aplicados a alta velocidad de enfriamiento.



**Figura 2.** Recubrimientos antes y después de ser expuestos a ciclos térmicos desde 850°C. (a) Recubrimientos proyectados a 9 cm. (b) Recubrimientos proyectados a 7,5 cm.

De acuerdo con lo anterior, se pudo establecer que la distancia de proyección influye en la formación de las fases presentes en el recubrimiento, sin embargo, no es el factor más importante para establecer su resistencia al choque térmico.



**Figura 3.** Resistencia al choque térmico producido desde 850 °C hasta temperatura ambiente.

#### 4 CONCLUSIONES

La mayor resistencia al choque térmico que proporciona la mullita no fue evidente en los recubrimientos estudiados, pues los recubrimientos C1 y C2 que poseen esta fase fueron los que soportaron el menor número de ciclos en los ensayos realizados por calentamiento a 850°C. El bajo número de ciclos soportados por estas muestras está asociado a la menor porosidad que tienen los recubrimientos elaborados a partir de los polvos C.

Los recubrimientos elaborados tienen una excelente resistencia al choque térmico a 650°C (más de 200 ciclos), no obstante, cuando son expuestos a choques térmicos desde 850°C la resistencia disminuye considerablemente a causa del aumento de los esfuerzos que se inducen al realizar un enfriamiento rápido desde una temperatura superior.

La porosidad es el factor que tiene el mayor efecto en la resistencia al choque térmico de los recubrimientos evaluados, ya que los poros ayudan a aliviar los esfuerzos térmicos producidos por enfriamiento rápido y evitan la propagación de las grietas que se forman por los ciclos térmicos. La distribución de tamaño de partículas junto con la distancia de proyección, juegan un papel importante para obtener recubrimientos más porosos, por tal motivo deben ser cuidadosamente controladas.

## 5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. S. Mezquita, Resistencia al choque térmico de materiales de Alumina-mullita, Vol 18, Pg 190-195, 2001.
2. Y. Wang, W. Tian, Thermal Shock behavior of nanostructured and conventional Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/13 wt% TiO<sub>2</sub> coatings fabricated by plasma spraying, Surface & Coatings Technology, scienceDirect, pg 7746, 2007.
3. Joseph R. Davis, Handbook of Thermal Spray Technology, ASM International, Pg 129-192, 30/10/2004.
4. Speyer, Robert, Thermal Analysis of Materials. CRC Press. Pg 166. ISBN 0824789636, 1993.
5. Whitney, D.L., "Coexisting andalusite, kyanite, and sillimanite: Sequential formation of three Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> polymorphs during progressive metamorphism near the triple point, Sivrihisar, Turkey, 2002.
6. R. Yilmaz, A. O. Kurt, A. Demir, Z. Tatli, Effect of TiO<sub>2</sub> on the mechanical properties of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- TiO<sub>2</sub> plasma sprayed coatings, Jpurnal of the European Ceramics Society, 27 , Pg 1319-1323, 2007.