

Desarrollo de recubrimientos de estructura bimodal elaborados mediante proyección térmica por combustión oxiacetilénica para aplicaciones en ambientes corrosivos y en condiciones de desgaste abrasivo

Freddy Vargas Galvis

Trabajo de Grado para Optar el título de Maestría en Ingeniería de Materiales

Director

Mauricio Rincón Ortiz

Doctor en Ciencia y Tecnología Mención Materiales

Codirector

Fabio Vargas Galvis

Doctor en Ciencias, Doctor en Ingeniería

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físico-Químicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales

Bucaramanga

2019

A Trinidad Galvis

Agradecimientos

A Colciencias por la financiación de mis estudios de maestría a través del proyecto titulado: Recubrimientos cerámicos nanoestructurados depositados mediante proyección térmica, una alternativa para la sustitución de tecnologías convencionales como el cromado, aprobado en la convocatoria para proyectos de Ciencia, Tecnología e Innovación y su contribución a los retos de país -2016. Modalidad 1, bajo el código No. FP44842-302-2016.

Al director del proyecto el profesor Mauricio Rincón por el respaldo y conocimientos aportados al trabajo.

Al codirector del proyecto el profesor Fabio Vargas por aportarme todo su conocimiento en el proceso de elaboración de los recubrimientos.

Al grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales GIMAT de la Universidad Industrial de Santander por darme el espacio para desarrollar el proyecto.

Al grupo GIPIMME de la Universidad de Antioquia por permitirme trabajar en los laboratorios y utilizar los equipos para poder desarrollar el trabajo de investigación, a los docentes a cargo la profesora Esperanza López y el profesor Fabio Vargas.

A los compañeros de laboratorio: Angie Pinzón, Francy Hurtado, Jhoman Arias, Edwin Cadavid, Edward Restrepo, Roger Cardona.

A quienes colaboraron: Ariel González Polanco, Augusto Carrillo, Carlos Diaz Carrera, Yadira Maecha.

Tabla de Contenido

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. OBJETIVOS	19
1.1 Objetivo General	19
1.2 Objetivos Específicos.....	19
2. MARCO TEÓRICO.....	21
2.1 Recubrimientos	21
2.1.1 Proyección térmica.....	22
2.1.2 Aglomeración de partículas finas.....	29
2.1.3 Fabricación de microesferas cerámicas huecas y encapsulamiento de nanopartículas en su interior.....	32
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	35
3.1 Caracterización y Procesamiento de materias primas.....	35
3.1.1 Escorias de fundición infiltradas con alúmina.	36
3.1.2 Mezcla de aglomerados nanométricos de TiO_2 con micropartículas de alúmina atomizada.	38
3.1.3 Materias Primas Comerciales.	39
3.2 Elaboración de recubrimientos	39
3.3 Caracterización de los Recubrimientos.....	42
3.3.1 Caracterización estructural.....	42
3.3.2 Evaluación de las propiedades mecánicas.	42

3.3.3 Ensayo tribológico.	43
3.3.4 Evaluación electroquímica.....	44
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	46
4.1 Materias primas procesadas y caracterizadas en el laboratorio	46
4.1.1 Atomización.....	46
4.1.2 Infiltración.....	50
4.1.3 Aglomeración.....	52
4.1.4 Caracterización polvos comerciales.....	53
4.2 Recubrimientos	58
4.2.1 Caracterización estructural.....	58
4.2.2 Propiedades mecánicas y comportamiento tribológico.....	65
4.2.3 Evaluación Electroquímica de la capacidad protectora de los recubrimientos.....	69
4.2.4 Estudio potenciodinámico de los recubrimientos.	78
5. Conclusiones.....	83
6. Recomendaciones.....	85
BIBLIOGRAFÍA	86

Lista de Tablas

Tabla 1. Máxima temperatura de las fuentes de calor.....	25
Tabla 2. Condiciones de operación de la antorcha.....	36
Tabla 3. Parámetros utilizados para la aglomeración de nanopartículas de TiO_2	38
Tabla 4. Condiciones de atomización de micropartículas de alúmina.....	38
Tabla 5. Condiciones de elaboración de los recubrimientos mediante proyección térmica.	41
Tabla 6. Composición química de las escorias de fundición (% en peso.).....	46
Tabla 7. Composición química del polvo Oerlikon Metco 105 SFP (% en peso).	49
Tabla 8. Resultado del análisis químico de polvos disponibles comercialmente (% en peso). ...	55
Tabla 9. Características físicas de los recubrimientos.	64
Tabla 10. Propiedades mecánicas y desempeño tribológico de los recubrimientos.	66
Tabla 11. Comportamiento electroquímico de los recubrimientos a 1, 7, 14, 21 días de exposición en solución de NaCl 3,5% en peso	74
Tabla 12. Comportamiento electroquímico de los recubrimientos expuestos en solución de NaCl 3,5% en peso	77
Tabla 13. Parámetros obtenidos mediante pruebas potenciodinámicas de muestras expuestas a 3.5% en peso Solución de NaCl durante 21 días.	80

Lista de Figuras

Figura 1. Sistema de proyección térmica con llama. Siegmann y Albert (2013).	22
Figura 2. Estructura característica de los recubrimientos depositados mediante proyección térmica.....	23
Figura 3. Estructura de los recubrimientos depositados mediante proyección térmica. a) Recubrimiento convencional de estructura monomodal. b) Recubrimiento de estructura bimodal o finamente estructurado. Modificado de Vargas (2010).	28
Figura 4. Superficie de un recubrimiento de TiO ₂ con estructura bimodal. Tabares et al. (2014).	28
Figura 5. Esquema del proceso de peletización. a) Humectación y movimiento tipo cascada del lecho de partículas. b) Desplazamiento y rotación de las partículas sobre la pared del tambor. Modificado de Tomas (2014).....	31
Figura 6. Proceso de atomización de partículas.....	37
Figura 7. Esquema del proceso de infiltración. a) Inmersión de micropartículas huecas en suspensión de partículas nanométricas. b) Sistema de vacío para proceso de infiltración en esferas huecas. c) Partículas huecas infiltradas.....	37
Figura 8. Morfología de escorias de fundición.....	47
Figura 9. Modificado del mecanismo propuesto por Thierry Poirier, George Quercia(2013)	47
Figura 10. Micro esferas huecas obtenidas del proceso de atomización en llama oxiacetilénica	48
Figura 11. Polvo Oerlikon Metco105 SFP TM .a) Morfología b) Espectro de difracción.....	48
Figura 12. Distribución granulométrica del polvo de alúmina Oerlikon Metco 105SFP TM	49

Figura 13. Partículas cerámicas Oerlikon Metco 105SFP TM después del proceso de Esferoidización.	50
Figura 14. Polvos de Al ₂ O ₃ -US Research Nanomaterials TM a) Morfología (Fuente: US Research Nanomaterials). b) Espectro de DRX.	51
Figura 15. Partículas de escoria atomizada e infiltradas con alúmina nanométrica. a) Vista general. b) Detalle de uno de los huecos infiltrados.	51
Figura 16. Morfología de los polvos de a) TiO ₂ -US (Fuente: US Research Nanomaterials) y b) polvos aglomerados TiO ₂	52
Figura 17. Morfología de las partículas del polvo Oerlikon Metco 6221 TM	54
Figura 18. Espectro de difracción de rayos X del polvo Oerlikon Metco 6221 TM	54
Figura 19. Morfología de las partículas del polvo Oerlikon Metco 131 VF TM	56
Figura 20. Espectro de difracción de rayos X del polvo Oerlikon Metco 131 VFTM.	56
Figura 21. Morfología de las partículas del polvo Saint Gobain 107TM.	57
Figura 22. Espectro de difracción de rayos X del polvo Saint Gobain 107TM.	57
Figura 23. Morfología de la sección transversal de los recubrimientos del sistema SiO ₂ - Fe ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃ -MgO-Cr ₂ O ₃	59
Figura 24. Morfología de la sección transversal de los recubrimientos a) recubrimiento M2 y b) recubrimiento M3, c) recubrimiento M4, d) recubrimiento M5.	61
Figura 25. Sección transversal del recubrimiento bicapa (Muestra M6). a) Vista general de las dos capas. b) detalle de la estructura bimodal de la capa superior elaborada a partir del polvo Oerlikon Metco 6221 TM . c) Detalle de la estructura monomodal de la capa base elaborada a partir del polvo Saint Gobain 107 TM	63

Figura 26. Huella de desgaste representativa de algunas de las muestras. a) recubrimiento M1 b) recubrimiento M3, c) recubrimiento M4. d) Detalle de la superficie desgastada del recubrimiento M4.	68
Figura 27. Circuito equivalente para recubrimientos elaborados por proyección térmica [F.Vargas, H. Ageorges, P. Fauchais, M.E. López, J.A.] [Y. Wang, W. Tian, T. Zhang, Y. Yang.].....	70
Figura 28. Diagrama de Nyquist de las muestras evaluadas en una solución de NaCl al 3.5 %Wt a) recubrimiento M1 b) recubrimiento M3 c) recubrimiento M4 d) recubrimiento M6.....	71
Figura 29. Diagrama de Nyquist de las muestras con mejor desempeño evaluadas en una solución de NaCl al 3.5 %p/p a) recubrimientos con 1d de exposición b) recubrimientos con 21 d de exposición.	72
Figura 30. Diagramas de Bode para las muestras analizadas por EIS en soluciones de NaCl al 3.5% p/p. a) Módulo de impedancia después de 1 día de exposición. b) Gráficas de fase Bode después de 1 día de exposición. c) Módulo de impedancia después de 21 días de exposición. d) Gráficas de fase Bode después de 21 días de exposición.	75
Figura 31. Impedancia en el tiempo donde R_p es el máximo valor a) Nyquist para recubrimientos M3, M4, M6, b) Módulo de impedancia recubrimientos M3, M4, M6, c) Gráficas de fase Bode recubrimientos M3, M4, M6	77
Figura 32. Curvas de tafel para recubrimientos cerámicos, cromo duro en soluciones de NaCl al 3.5% en peso, a 21 días de exposición.....	79
Figura 33. Muestra M3 luego del ensayo EIS a) EDS de las zonas que contienen splats Al_2O_3 , b) EDS de las zonas que contienen productos de corrosión, c) EDS de las zonas que contienen splats de TiO_2	81

Figura 34. Muestras después de 21 días de exposición con solución de NaCl al 3.5% en peso a) muestra M3, b) muestra M4, c) muestra M6. 82

Resumen

TÍTULO: DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS DE ESTRUCTURA BIMODAL ELABORADOS MEDIANTE PROYECCIÓN TÉRMICA POR COMBUSTIÓN OXIACETILÉNICA PARA APLICACIONES EN AMBIENTES CORROSIVOS Y EN CONDICIONES DE DESGASTE ABRASIVO*

AUTOR: FREDDY VARGAS GALVIS**

PALABRAS CLAVE: RECUBRIMIENTOS, PROYECCIÓN TÉRMICA, RESISTENCIA AL DESGASTE, CAPACIDAD PROTECTORA FRENTE A LA CORROSIÓN

DESCRIPCIÓN:

Con el fin de proponer una alternativa para los recubrimientos de cromo duro, se depositaron polvos de $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Cr}_2\text{O}_3$ y de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ sobre sustratos de acero al carbón AISI 1020 utilizando proyección térmica oxiacetilénica. Con el fin de fabricar las materias primas con las cuales se depositaron los recubrimientos, se atomizaron escorias de fundición y polvos de alúmina, obteniendo partículas de morfología esférica y con poros en la superficie, los cuales fueron rellenados con alúmina de tamaño nanométrico, así como partículas esféricas de alúmina, que fueron mezcladas con nanopartículas de TiO_2 previamente aglomeradas. Las materias primas procesadas en el laboratorio, así como los polvos comerciales fueron caracterizadas mediante fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Para fabricar los recubrimientos se utilizó la cámara ARESTE de la Universidad de Antioquia. Los parámetros de proyección térmica fueron ajustados para obtener recubrimientos con estructura bimodal conformada por partículas parcialmente fundidas de orden nanométrico y submicrométrico, así como partículas completamente fundidas de orden micrométrico. Se determinó el porcentaje de porosidad y se estableció si la estructura de los recubrimientos tenía características bimodales. Por su parte, la microdureza, el desempeño tribológico y la capacidad protectora de los recubrimientos se determinó mediante indentación Vickers, el método de bola sobre disco y por Espectroscopía de Impedancias Electroquímica (EIS). Con los resultados obtenidos se pudo establecer que los recubrimientos elaborados a partir de escorias de fundición y los recubrimientos de composición química AT-40, su desempeño tribológico y su capacidad para proteger al sustrato de efectos corrosivos es menor que el de los recubrimientos AT-13 de estructura bimodal, que mostraron un desempeño tribológico del mismo orden de magnitud que el del cromoduro y cuando son dispuestos como recubrimiento superior de una bicapa, su capacidad protectora a la corrosión es superior.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Mauricio Rincón Ortiz, Doctor en Ciencia y Tecnología Mención Materiales.

Abstract

TITLE: DEVELOPMENT OF BIMODAL STRUCTURE COATINGS PREPARED THROUGH THERMAL PROJECTION BY OXYACETILENIC COMBUSTION FOR APPLICATIONS IN CORROSIVE ENVIRONMENTS AND ABRASIVE WEAR CONDITIONS*

AUTHOR: FREDDY VARGAS GALVIS**

KEYWORDS: DEVELOPMENT OF BIMODAL STRUCTURE COATINGS MANUFACTURED BY OXY-FUEL THERMAL SPRAYING FOR APPLICATIONS IN CORROSIVE ENVIRONMENTS AND ABRASIVE WEAR CONDITIONS

DESCRIPTION:

In order to propose an alternative for hard chromium coatings, $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Cr}_2\text{O}_3$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ powders were oxy-fuel thermally sprayed onto AISI 1020 substrates. In order to manufacture the raw materials with which the coatings were deposited, smelting slags and Al_2O_3 powders were atomized, obtaining spherical morphology particles and with pores on the surface, which were filled with Al_2O_3 of nanometric size, as well as spherical Al_2O_3 particles, which were mixed with previously agglomerated TiO_2 nanoparticles. Raw materials processed in the laboratory, additionally as commercial powders, were characterized by X-ray fluorescence (FRX), X-ray diffraction (DRX) and scanning electron microscopy (MEB). The ARESTE chamber of the University of Antioquia was used to manufacture the coatings. The thermal projection parameters were adjusted to obtain coatings with bimodal structure formed by partially melted particles of nanometric and submicrometer order, also as completely melted particles of micrometric order. The percentage of porosity was determined, and it was established whether the structure of the coatings had bimodal characteristics. On the other hand, the microhardness, the tribological performance and the protective capacity of the coatings were determined by Vickers indentation, the ball on disk method and by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). With the results obtained, it was possible to establish that coatings made from smelting slag and coatings of chemical composition AT-40, their tribological performance and their ability to protect the substrate from corrosive effects is less than that of AT-13 coatings of bimodal structure, which showed a tribological performance with the same order of magnitude of the chrome plated and when they are arranged as an upper coating of a bilayer, its corrosion protection capacity is higher.

* Master Thesis

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Mauricio Rincón Ortiz, Doctor en Ciencia y Tecnología Mención Materiales.

Introducción

El cromado es de amplia aceptación en la industria colombiana dadas las ventajas estéticas y técnicas (especialmente buena resistencia al desgaste) de los recubrimientos que se obtienen a través de este proceso, no obstante, este exige un manejo ambiental riguroso, dados los efectos nocivos que provocan los desechos del proceso y que provienen directamente del cromo hexavalente (CrO_3), que es altamente perjudicial para la vida humana y para el medio ambiente a tal punto que la legislación a nivel mundial, los organismos de seguridad industrial, ambiental y algunas organizaciones médicas han divulgado masivamente sus efectos desastrosos. Según la agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos – EPA, este compuesto es una de las causas directas del cáncer de pulmón. A su vez investigaciones de un grupo de pediatras y ginecólogos de Firmat, realizadas en 1999, indican que el cromo hexavalente también tiene incidencia sobre abortos espontáneos y malformaciones en bebés. Rojas (2008).

De igual manera se ha establecido que el cromo puede causar irritación cutánea al contacto con altas dosis que pueden atravesar una o más capas de la piel o de las membranas mucosas, irritar el tracto intestinal, causar perforación del tabique nasal y provocar carcinoma. En el campo ambiental, diversos centros de investigación europeos y norteamericanos han confirmado que los procesos que utilizan cromo hexavalente son unos de los principales contaminantes del agua y el aire. Moore (2003). La Agencia de Protección Ambiental –EPA- de Estados Unidos en 1994 y la Restricción de las sustancias peligrosas -RoHS- de la Comunidad Europea en el 2006 (para las aplicaciones en la industria eléctrica, electrónica) y

en el 2007 (para la industria automotriz), restringieron los procesos de cromado que usan cromo hexavalente, debido a los factores nocivos ya mencionados.

A partir de lo anterior, los recubrimientos de Ni-WC elaborados mediante proyección térmica están siendo ampliamente utilizados como sustitutos del cromo duro y de las capas de cromo decorativo empleados en la industria automotriz, aeronáutica, en la industria textil y en la industria del papel, así como la de la madera, entre otras. Koon, Boon Hee, Taylor, Weston y Yip (1999). Sin embargo, los altos y fluctuantes precios del níquel hacen necesaria la búsqueda de materias primas que lo puedan sustituir. Por su parte, los recubrimientos elaborados mediante proyección térmica a partir de materiales cerámicos han tenido una amplia utilización en el ámbito industrial, el 64% de los usos dados a este tipo de recubrimientos ha estado destinado a la protección de componentes de motores, el 17 % a aumentar la vida útil de herramientas de corte y el 14,6 % para protección de diversos componentes expuestos a condiciones de desgaste severo y el porcentaje restante ha sido utilizado en múltiples aplicaciones. Thomas (2004). Estudios económicos realizados por Business Communications Company Inc.-BCC Compañía de investigación, estimaron que en Estados Unidos el mercado de este tipo de recubrimientos fue de 1,2 billones de dólares en el 2013, de 1,5 billones en 2018 y se espera que aumente a 2,3 billones en el 2023. McWilliams (2018). Dentro de los recubrimientos cerámicos antes mencionados, aquellos obtenidos utilizando nanopartículas como materia prima están siendo ampliamente utilizados, especialmente por su alta resistencia al desgaste abrasivo.

En este trabajo se pretende evaluar el comportamiento tribológico y la capacidad protectora frente a la corrosión de recubrimientos del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Cr}_2\text{O}_3$, con estructura bimodal (micro y nanométrica o submicrométrica),

elaborados mediante proyección térmica con llama oxiacetilénica, lo cual se estableció de acuerdo con los siguientes antecedentes.

Vargas, Ageorges, Fauchais, Fournier y Lopez, (2010) estudiaron la resistencia al desgaste que tienen los recubrimientos termorrociados de alúmina-óxido de titanio con 13 y 40% en peso aproximado de éste último óxido y la capacidad que tienen los recubrimientos de Al_2O_3 -13% TiO_2 , para proteger sustratos metálicos ante ambientes corrosivos, Vargas, Ageorges, Fauchais, López y Calderon (2013), encontrando que los recubrimientos de Al_2O_3 -13% TiO_2 (constituidos principalmente por alúmina alfa y gama) tienen una mayor resistencia al desgaste abrasivo que aquellos de Al_2O_3 -40% TiO_2 (constituidos principalmente por titanatos de aluminio), lo cual atribuyeron a la mayor dureza que le confiere las fases alfa y gama de la alúmina. Así mismo, encontraron que los recubrimientos de Al_2O_3 -13% en peso de TiO_2 , cuya estructura es bi-modal (con características nano y micro-estructurales), tienen un mejor desempeño que aquellos de estructura micrométrica, lo cual atribuyeron a las mejoras en la tenacidad a la fractura conferida por sus características nanoestructurales. En cuanto a la capacidad de proteger sustratos metálicos de los ambientes corrosivos, establecieron que los recubrimientos de Al_2O_3 -13% en peso de TiO_2 fabricados a partir de polvos de tamaño más fino tuvieron el mejor desempeño, lo que atribuyeron a la estructura más compacta lograda en estos recubrimientos gracias a la mayor facilidad para fundir partículas de tamaño pequeño a través del proceso de proyección térmica por plasma atmosférico.

La tenacidad a la fractura de recubrimientos cerámicos mejora a medida que se incluyen partículas nanométricas o submicrométricas en su estructura. Luo, Goberman, Shaw y Gell (2003), Wang y Shaw (2007), Gell et al. (2001).

Estas partículas finas actúan como pequeños granos de la estructura del recubrimiento, con alta capacidad para resistir la propagación de fisuras y ello le brinda una mayor resistencia al desgaste abrasivo. Sin embargo, dichas partículas le aportan una mayor porosidad al recubrimiento, lo que podría poner en riesgo su capacidad protectora frente a ambientes corrosivos. No obstante, el control de los parámetros de proyección puede reducir la porosidad y otros defectos estructurales de tal forma que este tipo de recubrimientos pueda proteger de manera eficiente a sustratos expuestos a condiciones corrosivas. Vargas, Ageorges, Fauchais, López y Calderon (2013), Pinzón, Urrego, Gonzalez, Rincón y Vargas (2018), Wang, Tian, Zhang y Yang (2010).

Teniendo en cuenta lo anterior, en este proyecto se pretende desarrollar recubrimientos cerámicos mediante proyección térmica a partir de una mezcla de micropartículas con partículas de orden nanométrico o submicrométrico, que puedan ser una alternativa técnica, económica y ambientalmente favorable para remplazar el cromo duro, el cual sigue siendo el más empleado en Colombia para proteger piezas expuestas a condiciones severas de desgaste y corrosión, a pesar de los efectos nocivos para la salud y el medio ambiente que conlleva el trabajo con cromo hexavalente.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Evaluar el comportamiento tribológico y la capacidad protectora frente a la corrosión de recubrimientos del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Cr}_2\text{O}_3$, con estructura bimodal (micro y nanométrica), elaborados mediante proyección térmica con llama oxiacetilénica.

1.2 Objetivos Específicos

- Determinar los parámetros adecuados para la formación de microesferas cerámicas huecas mediante atomización por llama oxiacetilénica, así como el acondicionamiento de partículas de Al_2O_3 y TiO_2 de tamaño nanométrico que puedan ser proyectadas térmicamente.
- Establecer las condiciones a las que se obtienen recubrimientos nanoestructurados bimodales mediante proyección térmica por llama oxiacetilénica, a partir de polvos fabricados en laboratorio mediante la atomización de partículas micrométricas y su mezcla con partículas nanométricas, así como a partir de polvos nanométricos aglomerados disponibles en el mercado.

- Definir si los recubrimientos cerámicos de estructura bi-modal fabricados a partir de materias primas producidas en el laboratorio y las adquiridas comercialmente, protegen frente a ambientes corrosivos y a condiciones de desgaste abrasivo a sustratos de acero al carbono AISI 1020.

2. Marco Teórico

2.1 Recubrimientos

Los recubrimientos han sido esencialmente creados para suministrar a un material, generalmente metálico, una mayor protección en ambientes agresivos como la corrosión y el desgaste. Dentro de los recubrimientos que más han sido utilizados para tal propósito se encuentra el cromado, no obstante, las restricciones impuestas en algunos países de Europa, así como en Estados Unidos, para su fabricación, han motivado la búsqueda de alternativas para los procesos que utilizan cromo hexavalente. Desde mediados de los años 90, múltiples trabajos se han desarrollado alrededor del mundo para tal efecto. Abdi y Lebaili (2009), Espallargas, Berget, Guillemany, Benedetti y Suegama (2008), Bolelli, Giovanardi, Lusvarghi y Manfredini (2006), Sahraoui, Fenineche, Montavon y Coddet (2004).

En el año 2000 se reportó la existencia de una cantidad importante de investigaciones realizadas con recubrimientos depositados mediante proyección térmica, cuyas propiedades les permiten remplazar el cromo duro. Dentro de estos trabajos, la mayoría (aproximadamente 60%) de recubrimientos fueron depositados mediante High Velocity Oxygen-Fuel (HVOF), seguidos por los depositados por llama oxiacetilénica de baja velocidad con y sin fusión posterior a la aplicación del recubrimiento (23% aproximadamente) y por plasma (14% aproximadamente) y en menor proporción los depositados por arco eléctrico. Siegmann, Brandt y Margadant (2000). La resistencia al desgaste abrasivo de los recubrimientos metálicos depositados mediante HVOF es hasta 5 veces superior a la del cromo duro, mientras que la de los óxidos cerámicos, entre ellos Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ es hasta 3,5 veces. Siegmann, Brandt y Margadant (2000).

2.1.1 Proyección térmica. Esta tecnología fue inventada por Max Ulrich Schoop a comienzos del siglo XX. Siegmann y Albert (2013), para la elaboración de recubrimientos metálicos utilizando como fuente de calor una llama oxiacetilénica como se muestra en la Figura 1.

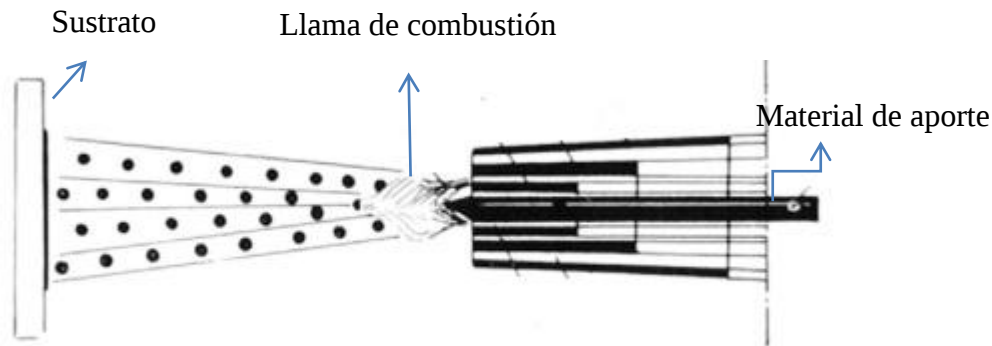


Figura 1. Sistema de proyección térmica con llama. Siegmann y Albert (2013).

La proyección térmica es utilizada para elaborar recubrimientos con el fin de proteger componentes de máquinas y dispositivos que están sometidos a altas exigencias en ambientes de desgaste, corrosión y alta temperatura, entre otros. Baiamonte, Pulci, Hlede, Marra. y Bartuli (2014), Fauchais y Vardelle (2012).

La selección del recubrimiento para cada aplicación depende fuertemente de sus propiedades y del desempeño esperado en las condiciones a las que será expuesto, así como del costo de su elaboración. El proceso inicia en una antorcha que convierte la energía suministrada (principalmente energía química o eléctrica) en una corriente de gas caliente, un arco eléctrico o un jet de plasma, según sea el caso. La materia prima, en forma de polvo o alambre, es calentada hasta su fusión total o parcial, por esta corriente de alta temperatura y simultáneamente es acelerada hacia el sustrato. Cuando esta corriente de material particulado impacta el sustrato, cada partícula en estado plástico se aplanando adquiriendo una forma similar a la de un disco, denominada “splat”. Finalmente, la formación del recubrimiento se logra gracias al apilamiento y

solidificación de los splats, que vistos en su sección transversal tienen la forma de laminillas a las que se les ha denominado lamelles, por lo que se dice que la estructura de este tipo de recubrimientos es lamellar, ver Figura 2.

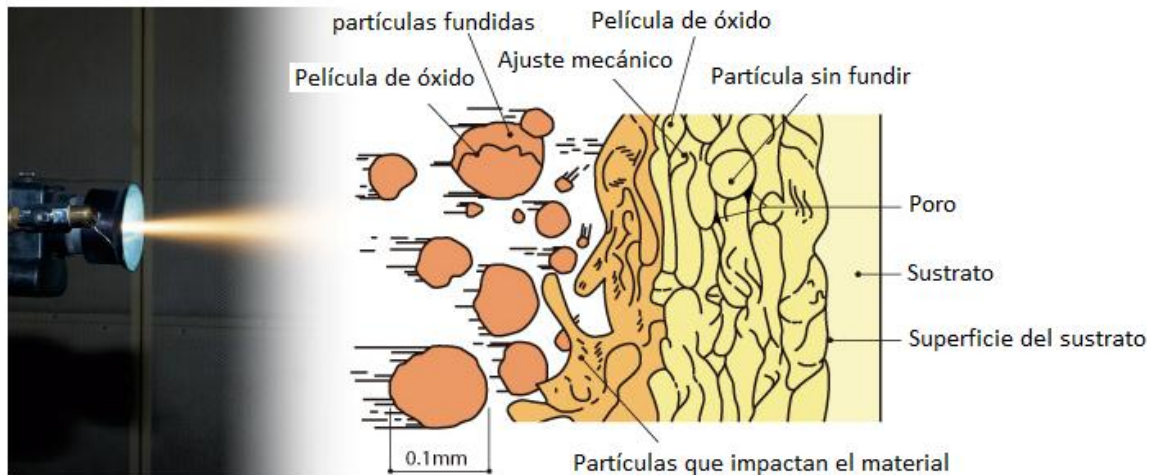


Figura 2. Estructura característica de los recubrimientos depositados mediante proyección térmica.

Dentro de las técnicas más utilizadas para realizar recubrimientos por proyección térmica se tienen:

- Proyección térmica por combustión
 - ✓ Proyección térmica por combustión de baja velocidad, generalmente oxiacetilénica, también llamada proyección térmica por llama.
 - ✓ Proyección térmica por combustión de alta velocidad o HVOF del inglés High Velocity Oxygen Fuel.
- Proyección térmica por antorcha de detonación D-GunTM.
- Proyección térmica por arco eléctrico.
- Proyección térmica por plasma

- ✓ Proyección térmica por plasma atmosférico.
- Proyección térmica por plasma de arco no transferido.
- Proyección térmica por plasma de arco transferido.
- ✓ Proyección térmica por plasma de atmósfera controlada.

Cada una de estas técnicas se diferencia por la energía térmica utilizada para calentar el material a depositar (ya sea en polvo o en alambre). Fauchais, Heberlein y Boulos (2014), Davis (2004), Pawlowski (2008).

2.1.1.1 Proyección térmica por combustión oxiacetilénica de baja velocidad. En esta técnica de proyección térmica, la llama utilizada para el calentamiento del material a depositar es producida por la reacción química de una mezcla de oxígeno y un gas combustible que generalmente es acetileno, propano, propileno o metil-acetileno-propadieno, lo cual genera reacciones de combustión carburantes, neutras u oxidantes. Vargas (2010), González (2008). El gas combustible a utilizar se selecciona de acuerdo con su poder calorífico, su velocidad de propagación y la máxima temperatura que alcanza la llama. En la Tabla 1, se puede observar que la mezcla entre el acetileno y el oxígeno alcanza la más alta temperatura de combustión, siendo ésta una de las principales razones por la que esta es ampliamente utilizada en el proceso de proyección térmica por llama.

Tabla 1*Máxima temperatura de las fuentes de calor.*

Fuentes de color	Temperatura aproximada de combustión [°C]
Propano-oxígeno	2526
Gas natural-oxígeno	2538
Hidrógeno-oxígeno	2660
Propileno-oxígeno	2843
Metilacetileno/propadieno-oxígeno	2927
Acetileno-oxígeno	3087

2.1.1.2 Recubrimientos cerámicos finamente estructurados elaborados mediante proyección térmica. Los recubrimientos cerámicos elaborados por proyección térmica con estructura a escala nano y/o submicrométrica son cada vez más usados en la industria gracias a sus propiedades mejoradas respecto a aquellos convencionales de estructura micrométrica, entre ellas, su tenacidad a la fractura, lo que les proporciona una mayor resistencia al desgaste y mayor durabilidad en la aplicación como barreras térmicas. Lima y Marple (2007), Fauchais, Heberlein y Boulos (2014). La relación empírica de Hall-Petch establece que cuando se reduce el tamaño de grano de niveles convencionales ($>10\ \mu\text{m}$ para metales y $>1\text{-}2\ \mu\text{m}$ para cerámicos) a niveles submicrométricos y/o nanométricos ($<1\ \mu\text{m}$) la resistencia mecánica de los materiales puede ser mejorada. Fauchais y Vardelle (2012). De manera similar, se ha encontrado que la tenacidad a la fractura de recubrimientos cerámicos mejora a medida que se incluyen partículas nanométricas o submicrométricas en su estructura. Luo, Goberman, Shaw y Gell (2003), Wang y Shaw (2007), Gell, Jordan, Sohn, Goberman, Shaw y Xiao (2001). No obstante, una de las principales dificultades para el uso de partículas de tamaño submicrométrico o nanométrico en el proceso de proyección térmica es su inyección en el núcleo de la llama producida por la combustión o en el

jet de plasma, ya que la fuerza de inyección de partículas tiene que ser del mismo orden de magnitud (preferiblemente debe ser ligeramente superior) que la impartida por el flujo de gas de la llama o del jet de plasma, como se describe en la siguiente ecuación.

$$\text{Flujo del gas de la llama} = S * \rho_g * v_g^2 \text{ (Ecuación 1)}$$

Donde S es la sección transversal de la partícula inyectada, ρ_g es la densidad del gas de arrastre usado para transportar la partícula (generalmente nitrógeno o argón) y v_g es la velocidad de dicho gas. De acuerdo con lo anterior, la fuerza de arrastre de una partícula inyectada es proporcional a su masa y a la velocidad de flujo del gas de arrastre, la cual debe ser incrementada sustancialmente cuando el tamaño de la partícula disminuye. Sin embargo, la velocidad del gas de arrastre puede interrumpir el chorro cuando su flujo másico es 0,2 veces superior al flujo de gas de formación de la llama. Por lo tanto, es casi imposible inyectar partículas con tamaños $< 5 \mu\text{m}$. Fauchais et al. (2008).

Adicionalmente, una masa determinada de partículas de tamaño nanométrico o submicrométrico posee una alta área superficial y por ende la magnitud de la fuerza electrostática que se produce entre ellas, generalmente es suficiente para generar su aglutinamiento y en algunos casos, su adhesión a los ductos de alimentación de los equipos que se usan convencionalmente para elaborar recubrimientos mediante proyección térmica, por lo que se han implementado varios procesos para solucionar estos inconvenientes de depositar partículas nanométricas o submicrométricas mediante proyección térmica convencional, los cuales han sido ampliamente descritos por Fauchais et al. (2008), Fauchais y Vardelle (2012), Pawlowski (2008).

Estos procesos consisten en proyectar: 1) Polvos de tamaño micrométrico fabricados a partir de la aglomeración de partículas nanométricas o submicrométricas, de tal forma que estas pueden

ser fácilmente transportadas utilizando un sistema convencional de inyección a base de gas portador o gas de arrastre. 2) Una suspensión de partículas nanométricas, reemplazando el gas portador por un líquido. Con el fin de elaborar recubrimientos mediante proyección térmica por combustión, en los que su estructura contenga partículas nanométricas o submicrométricas embebidas en una especie de matriz de orden micrométrico (conocidos como recubrimientos de estructura bimodal), generalmente los polvos de partida se aglomeran hasta alcanzar un tamaño que oscila entre 10 y 110 μm . Cano, Garcia, Fernandes, Osendi y Miranzo (2008), Rodríguez, Ferrer, Vargas y Peña (2017).

Los polvos de tamaño micrométrico obtenidos a partir de la aglomeración de partículas nanométricas o submicrométricas son porosos y por lo tanto, la transferencia de calor por conducción al interior de cada partícula aglomerada es limitada por el contenido de espacios vacíos que esta contenga, lo que dificulta su fusión, favoreciendo la retención de las partículas nanométricas o submicrométricas de partida en la estructura del recubrimiento, que además está constituida por partículas que logran fundirse completamente y que hacen las veces de matriz, así como por poros que generalmente están asociados a discontinuidades en el apilamiento de las partículas depositadas. Ver Figura 3.

Las partículas parcialmente fundidas retienen en su interior a las submicrométricas o nanométricas con las que fueron aglomerados los polvos de partida utilizados para elaborar los recubrimientos. Estas partículas finas actúan como pequeños granos de la estructura del recubrimiento, con alta capacidad para resistir la propagación de fisuras y ello le brinda una mayor resistencia al desgaste abrasivo. Sin embargo, dichas partículas le aportan una mayor porosidad al recubrimiento, lo que podría poner en riesgo su capacidad protectora frente a ambientes corrosivos. En la Figura 4, se aprecia como las partículas parcialmente fundidas hacen

que los splats sean capaces de resistir a la propagación de fisuras producidas por el enfriamiento rápido al que es expuesto el recubrimiento durante su fabricación, mientras que las completamente fundidas presentan un alto agrietamiento.

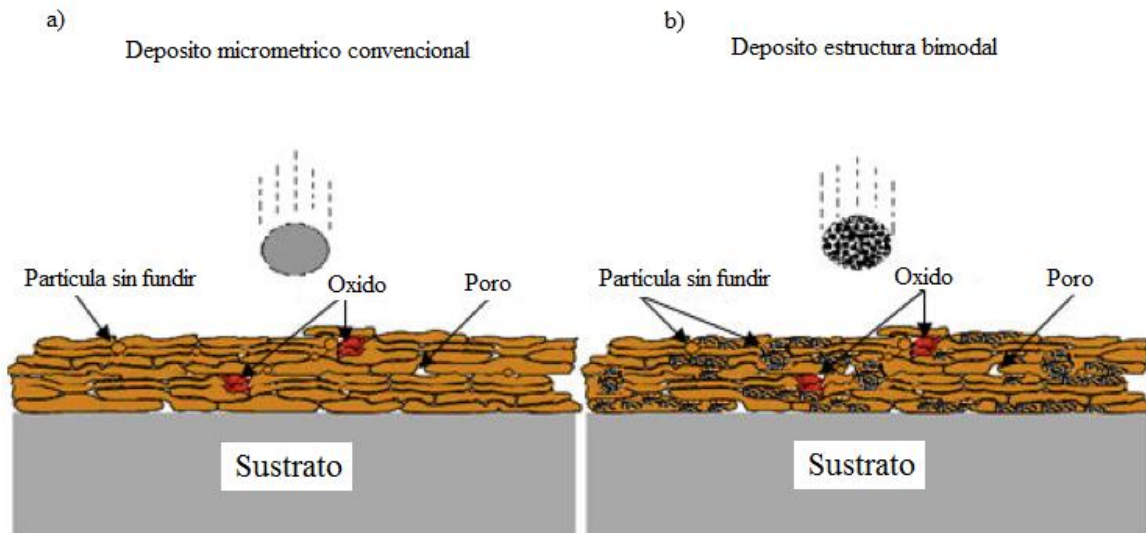


Figura 3. Estructura de los recubrimientos depositados mediante proyección térmica. a) Recubrimiento convencional de estructura monomodal. b) Recubrimiento de estructura bimodal o finamente estructurado. Modificado de Vargas (2010).

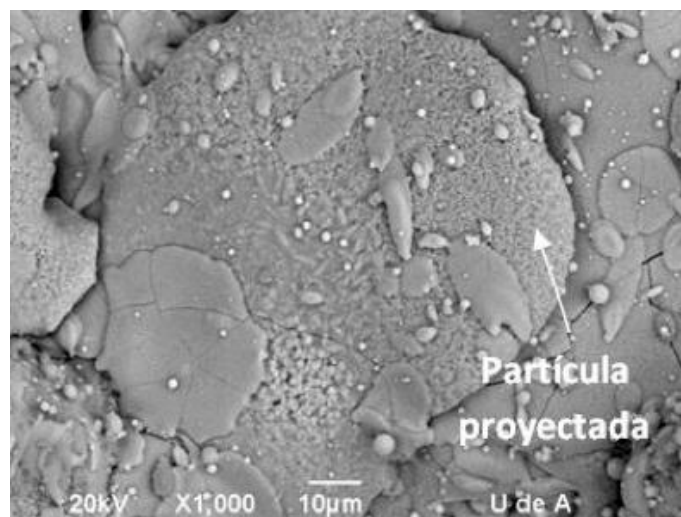


Figura 4. Superficie de un recubrimiento de TiO₂ con estructura bimodal. Tabares et al. (2014).

Como se ha indicado previamente, para la elaboración de recubrimientos de estructura bimodal mediante proyección térmica, se utiliza como material de partida partículas submicrométricas o nanométricas que son aglomeradas. Sin embargo, en este trabajo se ha explorado una técnica alternativa que consiste en infiltrar nanopartículas en partículas micrométricas huecas, de tal forma que al proyectarlas térmicamente, el cascarón que contiene las nanopartículas se funde completamente, encapsulando en la estructura del recubrimiento a las nanopartículas.

A continuación, se describirán los métodos mencionados para la preparación de la materia prima a utilizar para la elaboración mediante proyección térmica, de recubrimientos cerámicos de estructura bimodal.

2.1.2 Aglomeración de partículas finas. Los polvos submicrométricos y nanométricos aglomerados y comercialmente disponibles para su uso como materia prima en la elaboración de recubrimientos mediante proyección térmica, son fabricados generalmente a través de un proceso de secado por atomización de una suspensión acuosa de las partículas finas. Oerlikon Metco, (s.f.), Inframmat (s.f), a través del cual se obtienen la distribución de tamaño (10 – 110 μm) y la morfología adecuada (principalmente esférica o redondeada) para las necesidades del proceso de elaboración del recubrimiento. Fauchais, Heberlein y Boulos (2014), Herman (1991).

Sin embargo, la Universidad de Antioquia, ha desarrollado un método de aglomeración de nanopartículas y partículas de tamaño submicrométrico para lo cual se usa un tambor rotatorio similar al de la peletización, pero con una boquilla de alimentación del aglomerante especialmente diseñada para obtener micropartículas aptas para su uso en proyección térmica,

empleando menos agua y menos energía que el de secado por atomización. J. Arias, F.Vargas, E. López (2014), Tabares et al., (2014).

La aglomeración de partículas en tambor rotatorio se ha utilizado desde hace varios años con el fin de acondicionar físicamente diferentes tipos de materiales y para diferentes propósitos, como es el caso de la peletización del mineral de hierro o de fertilizantes. Arias, Vargas, López (2014), Snow, Allen, Ennis, Litster (1997).

En este proceso las partículas son humectadas con un aglomerante y puestas en movimiento por la rotación del tambor, provocando en el lecho de partículas un movimiento tipo cascada debido a la acción de la gravedad y la fuerza centrífuga que actúa sobre cada partícula y que hace que cada una de ellas se desplace y rote sobre la pared del tambor, lo que favorece su interacción y con ello la unión que da origen a la aglomeración, Figura 5. La interacción de las partículas humectadas con el aglomerante favorece su unión y con ello la formación de las semillas que dan origen a los gránulos, que a medida que se desplazan y rotan sobre la pared del tambor se van uniendo a más partículas, aumentando así el tamaño de los aglomerados, ver Figura 5 b). Con el fin de lograr una interacción adecuada entre las partículas a aglomerar los tambores giratorios pueden necesitar una cantidad mínima de ciclos a una velocidad de 110 rpm, suficiente para permitir la aglomeración, pero sin que sean excesivos para evitar la fractura de los gránulos formados. Litster y Ennis (2004).

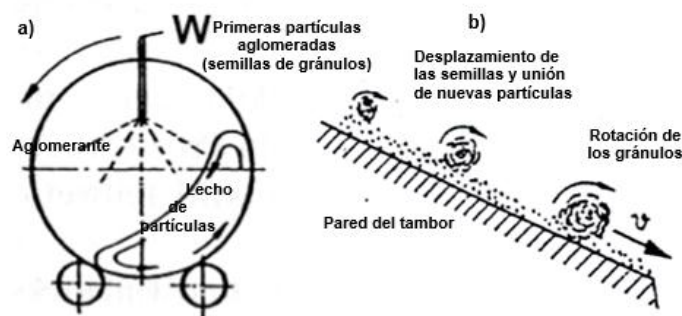


Figura 5. Esquema del proceso de peletización. a) Humectación y movimiento tipo cascada del lecho de partículas. b) Desplazamiento y rotación de las partículas sobre la pared del tambor. Modificado de Tomas (2014).

El tamaño de las partículas aglomeradas mediante peletización convencional usualmente oscila entre 100 y 200 μm y el tamaño de los pellets obtenidos varía entre 2 y 20 mm. Litster y Ennis (2004), Levy y Kalman (2001) Sastry, Dontula y Hosten (2003), Pietsch (2005), Rhodes (2008).

La viscosidad, así como el tamaño de las gotas del líquido aglomerante que se usa para mejorar la adhesión de las partículas y la cantidad adicionada respecto a la cantidad de partículas a humectar, determinan la mojabilidad y por lo tanto, la consolidación y crecimiento de los gránulos. Aglomerantes de alta viscosidad deben ser atomizados como gotas grandes y por lo tanto, los gránulos obtenidos serán de gran tamaño para una cantidad determinada de aglomerante y de partículas a humectar. Salman, Hounslow y Seville (2007). Consecuentemente, la granulación mediante peletización convencional no es adecuada para procesar las materias primas utilizadas en la elaboración de recubrimientos mediante proyección térmica, Litster y Ennis (2004), que como ya se indicó generalmente tienen un tamaño que varía entre 10 – 110 μm .

2.1.3 Fabricación de microesferas cerámicas huecas y encapsulamiento de nanopartículas en su interior. Las microesferas cerámicas son materiales inorgánicos vítreos, cristalinos o pseudos-amorfos (vitrocerámicos), finamente dispersos, que presentan alta fluidez. Debido a la combinación única entre su forma esférica, tamaño controlado y baja densidad (en el caso de las huecas), así como su alta resistencia relativa a la compresión uniforme, sus buenas propiedades aislantes, tanto térmicas, como acústicas, son usadas en diversas aplicaciones que van desde material aligerante en concretos de construcción hasta en aplicaciones electrónicas sofisticadas. Budov (1994).

Las primeras micro-esferas cerámicas conocidas son las encontradas naturalmente en las cenizas de combustión “fly ash” de las plantas generadoras de energía, que usualmente utilizan coque o carbón natural como combustible. Las esferas se producen de manera natural debido a la contaminación de los combustibles con material inorgánico, el cual se funde por efecto del calor y se deposita en los ductos y trampas de extracción. Estas partículas se clasifican en dos tipos: esferas precipitadas y cenoesferas, las primeras son esferas macizas con densidades entre 2000 y 2500 Kg/m³ y las segundas son esferas huecas que presentan densidades entre 400 y 900 Kg/m³. Dichas esferas generalmente, están constituidas por mezclas de compuestos cristalinos como cuarzo (SiO₂), Mullita (2Al₂O₃.SiO₂) y Hematita (Fe₂O₃), así como una fase vítrea de sílice y otros óxidos. Adicionalmente, estas partículas poseen tamaños entre 5 y 250 µm, y sus propiedades mecánicas dependen considerablemente de su composición química y del grado de cristalinidad de las mismas. Matsunaga, Kim, Hardcastle y Rohatgi (2002), ASTM C618-03 (2003).

Por su parte, desde hace varias décadas se ha venido fabricando micro-esferas cerámicas y cada vez se desarrollan métodos más novedosos para producir una mayor cantidad de ellas y así

poder satisfacer la creciente demanda generada por su uso en diversas aplicaciones. En lo que respecta a micro-esferas huecas, existe una variedad de métodos disponibles para producirlas, los cuales generalmente dependen de la descomposición de los agentes expansivos que forman un gas dentro del líquido fundido y debido a la diferencia de presiones, el gas atraviesa al líquido dejando agujeros en él.

El método más utilizado para la producción de micro-esferas y del cual se tienen más referencias y patentes publicadas es el que utiliza una llama de un gas combustible mezclado en diferentes proporciones con aire u oxígeno. Budov (1994), Quercia (2007), Poirier y Quercia (2015). A través de esta llama se hace pasar el material de partida de una determinada granulometría (generalmente similar al tamaño de las micro-esferas deseadas), debido a las altas temperaturas generadas en la llama, el material en polvo se funde formando esferas debido a la tensión superficial del material reblandecido. En este método generalmente se utiliza como materia prima un vidrio, en conjunto con aditivos expansivos que producen gases durante el ablandamiento plástico del vidrio, generando esferas huecas de baja densidad. Durante el calentamiento y la expansión las partículas se mantienen en suspensión, por una corriente de gas externa, o dejando caer estas libremente sobre la llama. Quercia (2007). Poirier y Quercia (2015) realizaron estudios enfocados a la producción de micro-esferas cerámicas utilizando un método similar al de la proyección térmica por llama oxiacetilénica, en este caso una pistola de termorrociado es alimentada con una mezcla de oxígeno y acetileno, logrando producir micro-esferas vitrocerámicas en un rango entre 20 y 100 μm .

Otro método de producción de micro-esferas cerámicas está basado en el uso de soluciones ricas en Al_2O_3 y SiO_2 , mezcladas con partículas poliméricas de tamaño micrométrico. Este método es denominado fusión mecánica, y consiste en calcinar a 700 °C soluciones coloidales de

micro-esferas poliméricas recubiertas por una solución rica en Al_2O_3 y con una pequeña cantidad de SiO_2 , produciendo la descomposición súbita del polímero, dejando así el interior de las partículas vacío, luego del calentamiento a $1600\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas, generando microesferas huecas de alúmina, con tamaño promedio entre 10 y $20\text{ }\mu\text{m}$. Kato et al. (2004). Una desventaja de este método es que el tamaño del polvo precursor deber ser inferior a $10\text{ }\mu\text{m}$, lo cual encarece los costos de este sistema para la producción masiva de micro-esferas.

Igualmente, a partir de materia prima presinterizada se producen micro-esferas cerámicas. En este caso se usan mezclas de minerales naturales, que se presinterizan a partir de una pistola de termorrociado para producir precursores con cierta composición cristalina. Así mismo, se pueden utilizar escorias industriales las cuales representan una alternativa interesante desde el punto de vista económico y de facilidad de fabricación. Quercia (2007).

Entre las microesferas cerámicas de carácter cristalino fabricadas por el hombre mediante el uso de minerales ricos en SiO_2 y Al_2O_3 , se encuentran las de mullita. Estas presentan densidades entre $500\text{ y }670\text{ Kg/m}^3$ (esferas huecas) y tamaños entre $75\text{ y }200\text{ }\mu\text{m}$. Siendo estas las microesferas huecas de alta resistencia a la compresión (mayor a 124 MPa) debido a su carácter cristalino. Sugama, Carciello, Nayberg, Unocall y Brothers (1995). También se han reportado las microesferas de alúmina huecas, utilizadas principalmente para la fabricación de cerámicas celulares. Kato et al. (2004). Otro tipo de microesferas cerámicas, son las obtenidas de vidrio, las cuales son las de mayor uso en la actualidad y de mayor aplicabilidad. Este tipo de microesferas poseen estructura amorfa debido a que generalmente se fabrican a partir de fritas de vidrios de bajo punto de fusión.

Otro método de producción de microesferas cerámicas descrito en la literatura, está basada en el uso de emulsiones de geles, con tamaño de gotas de fases dispersas controladas, secadas con

soluciones basadas en alcoholes. Este método consiste en la dispersión de un sol, en otra solución de forma emulsionada produciendo gotas de líquido recubiertas con la solución precursora, luego el líquido interior es secado mediante el lavado en soluciones de Etanol, las cuales hacen que las esferas o gotas queden huecas. Luego de este procedimiento, las esferas son calentadas para producir fases cristalinas que aumentan su resistencia mecánica. Yang y Chaki (1996). Recientemente, se han desarrollado microesferas cerámicas vítreas con contenido de óxido de Itrio (Y_2O_3), a partir de la mezcla de una solución acuosa de $Y(NO_3)_3$ y tetraethyl orthosilicato (TEOS), la cual es adicionada a un aceite de silicona bajo agitación constante. Las partículas obtenidas poseen propiedades radiactivas y son usadas para aplicaciones biomédicas y tratamientos de enfermedades como el cáncer. Ghahramani, Garibov y Agayev (2014).

Los métodos de fabricación de microesferas cerámicas huecas fueron recientemente desarrollados y aún no existe evidencia de la encapsulación de nanopartículas en su interior para su uso como materia prima en la elaboración de recubrimientos. Al respecto, los integrantes del Grupo GIPIMME de la Universidad de Antioquia establecieron un protocolo para la elaboración de dichas partículas a partir de escorias de fundición.

3. Metodología experimental

3.1 Caracterización y Procesamiento de materias primas

La morfología y la composición química de las partículas utilizadas como materia prima para la elaboración de los recubrimientos se determinó mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y por Fluorescencia de Rayos X (FRX) por longitud de onda dispersiva, utilizando un equipo JEOL JSM-6490LV y un espectrómetro Thermo ARLTMOPTIM'X respectivamente. Por su

parte, la distribución granulométrica de las partículas se determinó mediante Difracción Láser, utilizando un equipo Malvern Master Sizer 2000TM.

3.1.1 Escorias de fundición infiltradas con alúmina. Las partículas provenientes de escorias de fundición se molieron y tamizaron con el fin de obtener la fracción de tamaño correspondiente al pasante de la malla N° 270 y retenido en la N° 325 de la serie Tyler, la cual fue identificada en ensayos previos como la adecuada para el proceso de atomización de este tipo de material.

Las escorias de fundición fueron atomizadas en una llama oxiacetilénica producida en una antorcha Terodyn 2000 modificada, con el fin de obtener micropartículas huecas de acuerdo con el protocolo desarrollado por los grupos GIPIMME-GIMACYR de la Universidad de Antioquia. La recolección y enfriamiento de las partículas atomizadas se realizó utilizando agua a temperatura ambiente, ver Figura 6. Las condiciones de operación están registradas en la Tabla 2.

Tabla 2

Condiciones de operación de la antorcha.

Factores	Parámetros	Oxígeno (O ₂)	Acetileno (C ₂ H ₂)	Nitrógeno (N ₂)
Gases	Flujo (l/min)	55	22	17
	Presión (kPa)	344,7	82,7	275,8
Otros	Flujo de polvos (g/min)		16,2	
	Tiempo de proyección (min)		2,5	
	Distancia de atomización (cm)		29,5	

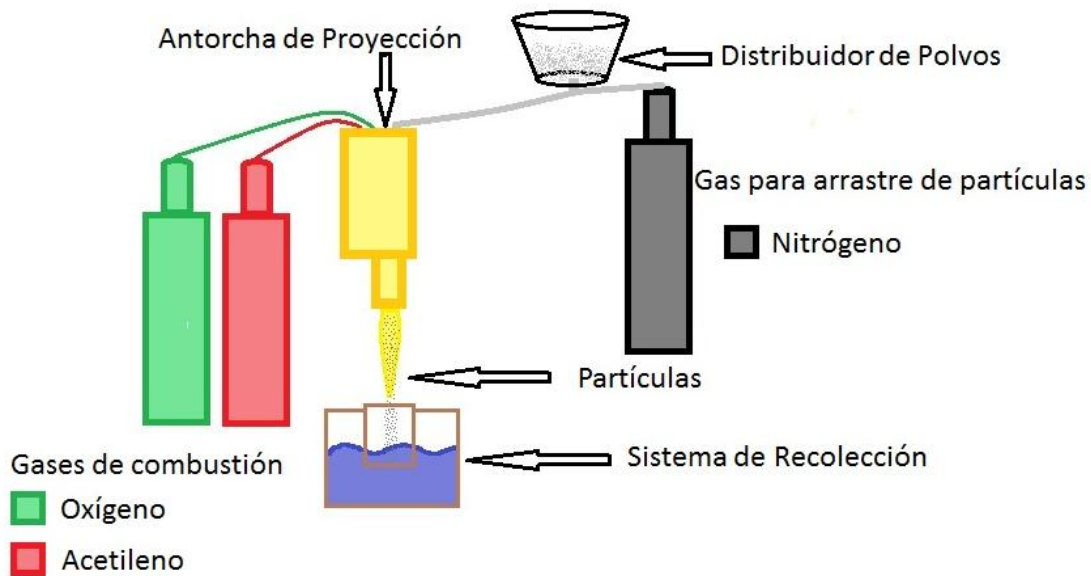


Figura 6. Proceso de atomización de partículas.

Posteriormente, se introdujeron las partículas de escoria de fundición atomizadas en una suspensión acuosa con 8% en peso de partículas nanométricas comerciales de Al_2O_3 US Research Nanomaterials y se llevó la mezcla a una presión negativa de 82,59 Kpa, como se indica en la Figura 7.

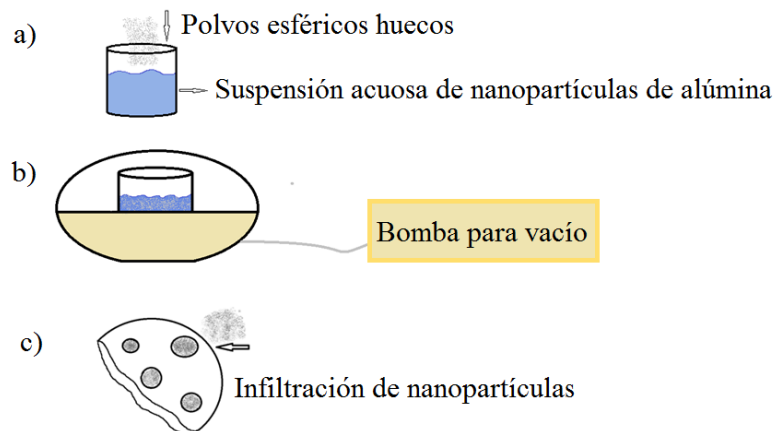


Figura 7. Esquema del proceso de infiltración. a) Inmersión de micropartículas huecas en suspensión de partículas nanométricas. b) Sistema de vacío para proceso de infiltración en esferas huecas. c) Partículas huecas infiltradas.

3.1.2 Mezcla de aglomerados nanométricos de TiO_2 con micropartículas de alúmina atomizada. Se aglomeraron nanopartículas de TiO_2 de referencia comercial US Research Nanomaterials Inc., utilizando la técnica de peletización en tambor rotatorio, para lo cual se utilizó el equipo y el procedimiento desarrollado por los grupos GIPIMME y GIMACYR de la Universidad de Antioquia, empleando una solución acuosa de alcohol polivinílico (PVA sigla en inglés de Polyvinyl Alcohol) al 2,3% en peso. Árias, Vargas, López (2014). Las condiciones de operación del equipo de aglomeración se encuentran registradas en la Tabla 3.

Por su parte, polvos de alúmina con tamaño de orden micrométrico de referencia comercial Oerlikon-Metco 105 SFP TM fueron atomizadas en la antorcha Terodyn 2000 modificada, según las condiciones registradas en la Tabla 4.

Tabla 3

Parámetros utilizados para la aglomeración de nanopartículas de TiO_2 .

Parámetros	Valores
Relación peso nanopartículas: volumen de aglomerante (g:ml)	2,9
Velocidad de rotación del disco (rpm)	65
Inclinación del disco (grados)	86-87
Presión de aire (kPa)	103,4
Caudal de aire (l/min)	2,3-2,8
Flujo de aglomerante (ml/min)	2
Tiempo de aglomeración (min)	3,5

Tabla 4

Condiciones de atomización de micropartículas de alúmina.

Factores	Oxígeno (O_2)	Acetileno (C_2H_2)	Nitrógeno (N_2)
Flujo de Gases (L/min)	70	22	17
Presión de Gases (KPa)	344,7	82,7	275,8

Flujo de Polvos (g/min)	16,0
Tiempo de Proyección (min)	2,5
Distancia de atomización (cm)	23,0

3.1.3 Materias Primas Comerciales. Para la elaboración de recubrimientos de estructura bimodal se utilizaron polvos comerciales Oerlikon-Metco de alúmina con 13 % en peso de TiO_2 de referencia comercial 6221TM y de alúmina con 40 % en peso de TiO_2 de referencia 131VFTM, todos ellos fabricados mediante secado por aspersión a partir de suspensiones de nanopartículas hasta alcanzar micropartículas que fueron sinterizadas provocando el crecimiento de las nanopartículas iniciales hasta tamaño de orden submicrométrico. Por su parte, el polvo utilizado para la elaboración del recubrimiento bicapa pertenece a la casa comercial Saint Gobain y su referencia es SG 107TM. Las fases presentes en cada uno de estos polvos fueron identificadas por difracción de rayos X utilizando un difractómetro de rayos X EMPYREAN, operado con radiación Co-K α y condiciones de trabajo de 45 kV y 40 mA. Los difractogramas se tomaron con un ángulo de barrido (2θ) entre 20-70° con 0.02° por paso y 38.9s. Los resultados de la difracción de rayos X (DRX) se analizaron por comparación con patrones de referencia de la base de datos cristalográfica COD, utilizando el software Xper High Score Plus V 3.0. y se cuantificaron mediante el método de Rietveld usando el software MAUD.

3.2 Elaboración de recubrimientos

Los recubrimientos fueron depositados sobre sustratos de acero al carbono AISI-SAE 1020, en forma de barra circular de 25,4 mm de diámetro y 8 mm de espesor. Previo a la elaboración de

los recubrimientos, los sustratos se prepararon superficialmente con chorro de corindón hasta obtener una rugosidad promedio aritmética (Ra) entre 5 y 7 micrómetros.

Para la fabricación de los recubrimientos se utilizó la cámara de proyección térmica Areste, desarrollada por el Grupo GIPIMME de la Universidad de Antioquia, la cual está provista de una antorcha Eutectic- Castolin Terodyn 2000 modificada, donde se variaron las condiciones de operación para cada polvo como se observa en la Tabla 5, teniendo en cuenta las características físicas y químicas de cada materia prima. Con el fin de identificar cada una de las muestras, se les asignó un código que está compuesto de la letra M que corresponde a la muestra y un número.

- M0, corresponde a los recubrimientos que se elaboraron con la mezcla de escorias de fundición con nanopartículas aglomeradas de alúmina.
- M1, corresponde a los recubrimientos elaborados con escoria infiltrada, como su nombre lo indica, partículas huecas obtenidas a partir de la atomización de una escoria de fundición, que posteriormente fue infiltrada con nanopartículas de alúmina US Research Nanomaterials Inc.
- M2, corresponde a los recubrimientos elaborados a partir de polvos procesados en el laboratorio, partículas atomizadas Oerlikon Metco105 SFP mezclados con 40% de nanopartículas aglomeradas TiO_2 -US Research Nanomaterials Inc. (procesadas en el laboratorio).
- M3, corresponde a los recubrimientos elaborados con partículas atomizadas Oerlikon Metco105 SFP mezclados con 13% de nanopartículas aglomeradas TiO_2 -US Research Nanomaterials Inc. (procesadas en el laboratorio).

- M4, corresponde a los recubrimientos elaborados con polvos de Al_2O_3 con aproximadamente 13% en peso de TiO_2 , depositados a partir del polvo Oerlikon-Metco 6221TM.
- M5, corresponde a los recubrimientos elaborados de Al_2O_3 con aproximadamente 40% en peso de TiO_2 , depositados a partir del polvo Oerlikon-Metco 131 VFTM.
- M6, corresponde a recubrimientos bicapa, en el que la capa inferior o capa base fue depositada con el polvo Saint Gobain de referencia comercial SG-107TM estos de Al_2O_3 con aproximadamente 13% en peso de TiO_2 y la capa superior fue depositada con el polvo Oerlikon-Metco 6221TM, estos de Al_2O_3 con aproximadamente 13% en peso de TiO_2 .

Tabla 5

Condiciones de elaboración de los recubrimientos mediante proyección térmica.

condiciones de operación	M0-M1	M2	M3	M4	M5	M6 SG 107	6221
Flujo de oxígeno(l/min)	70	55	70	70	37	70	70
Flujo de acetileno (l/min)				22			
Flujo de polvos (g/min)	8,4	9.6	7.8	12	12	12	6.6
distancia de proyección (cm)	9	9	9	9	9	9.5	9
Temperatura de precalentamiento (°c)	---	~310	~310	304	310	--	---
Pases de proyección	5	8	8	8	10	6	6
Velocidad de la antorcha (cm/s)	~0.86	0.59	0.59	0.59	0.59	0.67	0,67
Velocidad de porta muestras (rpm)	116	116	116	116	116	128	128
Rotojet	Rpa3	Rpaf	Rpaf	Rpaf	Rpaf	Rpa3	Rpa3
Enfriamiento del recubrimiento con aire en la proyección	no	si	si	si	si	no	si

Además de los parámetros característicos para cada recubrimiento presentados en la Tabla 5, se mantuvieron constantes las presiones de los gases de oxígeno y acetileno utilizados para producir la llama, las cuales fueron 344,7 y 82,7 kPa, así como la presión del nitrógeno utilizado para el arrastre de las partículas desde el distribuidor de polvos hasta la llama, que fue de 275,8 kPa ver Figura 6. La presión de aire utilizada para acelerar las partículas proyectadas, fue de 206,8 kPa y los pases de precalentamiento fueron 3.

3.3 Caracterización de los Recubrimientos.

3.3.1 Caracterización estructural. El espesor y la estructura de los recubrimientos (porosidad, apilamiento de lamelles y partículas parcialmente fundidas) depositados mediante proyección térmica, se determinaron mediante análisis de imágenes de acuerdo con la norma ASTM E2109, para lo cual la sección transversal de las muestras se preparó según la norma ASTM E1920. Así mismo, el espesor de la capa de cromo duro se determinó por análisis de imágenes para lo cual se utilizó el software libre Image J, al igual que para los recubrimientos elaborados por proyección térmica.

3.3.2 Evaluación de las propiedades mecánicas. Se realizaron medidas de dureza en la superficie pulida de los recubrimientos empleando un microindentador Shimadzu G20 series, bajo la norma ASTM C1327-15 para indentaciones Vickers, para lo cual se realizó la curva de calibración variando la carga entre 100 y 500 g, se realizaron 10 medidas por cada carga. Esto con el fin de encontrar la carga crítica a la cual no hay una sobreestimación ni una subestimación de la dureza por la recuperación elástica.

3.3.3 Ensayo tribológico. Las pruebas de desempeño tribológico se realizaron en seco sobre la superficie de los recubrimientos post depósito. El método utilizado para realizar estos ensayos fue el de bola sobre disco, siguiendo algunas de las recomendaciones de la norma ASTM G99. El tribómetro fue desarrollado por el grupo GIMACYR de la Universidad de Antioquia.

La bola utilizada como contra cuerpo es de alúmina sinterizada con un diámetro de 6 mm y una dureza de $19 \pm 0,1$ GPa. El disco estaba constituido por el sustrato y el recubrimiento. Todos los ensayos se realizaron a temperatura ambiente con una velocidad de rotación lineal de 0,06 m/s, una carga de 10 N, un radio de giro de 3 mm y hasta máximo 20000 ciclos. Un sensor montado sobre el brazo del soporte de la bola medía la fuerza tangencial (F_T) y la fuerza normal (F_N) o carga, que permiten calcular el coeficiente de fricción de acuerdo con la Ecuación 1.

$$f = \frac{F_T}{F_N} \quad (1)$$

Por su parte, la tasa de desgaste (TD) fue calculada utilizando la Ecuación 2

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

Donde T.D. es la tasa de desgaste [$\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$], A_d es el área del perfil de la huella dejada en el ensayo de desgaste [μm^2], r_f es el radio de huella de desgaste producida en la muestra [mm], P es la carga normal aplicada en [N] y N_c es el número de ciclos efectuados en el ensayo.

Se realizaron 10 medidas de los perfiles de la huella de desgaste en cada pista para determinar la tasa de desgaste (T.D.). Los perfiles de la huella de desgaste fueron medidos con un rugosímetro Surtronic 25 (Taylor-Hobson, Inglaterra) equipado con una punta de $5 \mu\text{m}^2$ y mediante su software permitía calcular el área del perfil de la huella dejada por el ensayo de desgaste.

Dado que este proyecto pretende aportar el conocimiento necesario para establecer si los recubrimientos cerámicos de estructura bimodal tienen la resistencia al desgaste por contacto deslizante y a la corrosión suficientes para poder sustituir a los recubrimientos de cromoduro, se les realizó ensayo de desgaste deslizante en condiciones similares a las descritas anteriormente para los recubrimientos depositados mediante proyección térmica. Así mismo, al recubrimiento depositado mediante proyección térmica de mejor desempeño tribológico se pulió su superficie tratando de alcanzar el mismo acabado del de cromo duro y se ensayó en las mismas condiciones tribológicas ya descritas.

3.3.4 Evaluación electroquímica. Para evaluar la resistencia a la corrosión en los recubrimientos de cromo duro y en los cerámicos del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Cr}_2\text{O}_3$, depositados mediante proyección térmica, se realizaron pruebas electroquímicas con un potenciostato/galvanostato GAMRY Interface 1000TM. El respectivo montaje electroquímico consta de un electrodo de trabajo (sustrato – recubrimiento), contraelectrodo (Pt) y electrodo de referencia (Calomel saturado SCE) inmersos en una solución de 3,5% p/p de NaCl aireada, con área expuesta a la solución de 1cm^2 . Las medidas electroquímicas se realizaron para tiempos de exposición de 1, 7, 14 y 21 días a una temperatura de 25°C.

Los recubrimientos se evaluaron mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) realizada bajo especificaciones de la norma ASTM G3 (2014). En esta técnica se empleó una señal sinusoidal de potencial, realizándose un barrido de frecuencias entre 10kHz y 0.01Hz. Los ensayos se realizaron al potencial de corrosión para 1, 7, 14 y 21 días de inmersión. Para el ajuste de los datos experimentales se usó el software EC-LABTM.

Se realizaron curvas de polarización mediante el método de extrapolación de Tafel para la determinación de las constantes de Tafel anódica y catódica necesarias para la determinación de las velocidades de corrosión. Se utilizó una velocidad de barrido de 0,167mV/s, desde un potencial inicial de -250 mV y final de +250 mV vs potencial a circuito abierto (OCP).

Una vez los recubrimientos fueron evaluados por las técnicas electroquímicas, se llevaron al Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) QUANTA FEG 650, donde se visualizó su superficie y se determinó con ayuda de la técnica de Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS), la composición química elemental de los recubrimientos y de los productos de corrosión.

Finalmente, los recubrimientos elaborados mediante proyección térmica que mostraron el mejor desempeño tribológico y la mejor capacidad protectora frente a la corrosión, así como del recubrimiento de cromo duro, fueron nuevamente evaluados para determinar el desempeño tribológico, utilizando las siguientes condiciones, las pruebas se realizaron en seco sobre la superficie de las muestras previamente pulidas, utilizando un equipo desarrollado por los grupos GIPIMME y GIMACYR de la Universidad de Antioquia, bajo la configuración de bola sobre disco, teniendo en cuenta algunas de las recomendaciones de la norma ASTM G99 (2017), para lo cual se emplearon esferas de alúmina densa (porosidad inferior al 1% en área) de 6 mm de diámetro cuya dureza es de aproximadamente 19 GPa.

Sobre la sección transversal de los recubrimientos depositados mediante proyección térmica, se determinó su dureza mediante microindentación Vickers de acuerdo con la norma ASTM C1327 (2015), con el fin de explicar su desempeño tribológico.

4. Resultados y discusión

4.1 Materias primas procesadas y caracterizadas en el laboratorio

4.1.1 Atomización

4.1.1.1 Escorias de fundición. Los resultados del análisis químico realizado a las escorias de fundición indican que la muestra está compuesta en su mayoría de SiO_2 , Fe_2O_3 y MgO , con pequeños contenidos de otros óxidos, ver Tabla 6.

Tabla 6

Composición química de las escorias de fundición (% en peso.)

SiO_2	Fe_2O_3	MgO	Al_2O_3	Cr_2O_3	CaO	MnO	NiO	Otros
53,23	26,45	13,30	3,45	1,54	0,796	0,668	0,285	0,281

Por su parte, el análisis de la morfología del polvo permitió establecer que las partículas presentan forma irregular con planos de fractura en la superficie, los cuales fueron formados durante el proceso de molienda que se utilizó para reducir su tamaño, ver Figura 8. Durante el proceso se pasó las partículas por una serie de tamices Tyler donde se seleccionaron las partículas retenidas en la malla 270 y que pasaron la malla 200 correspondiente a un rango de tamaño de partícula entre 53-74 micrómetros.

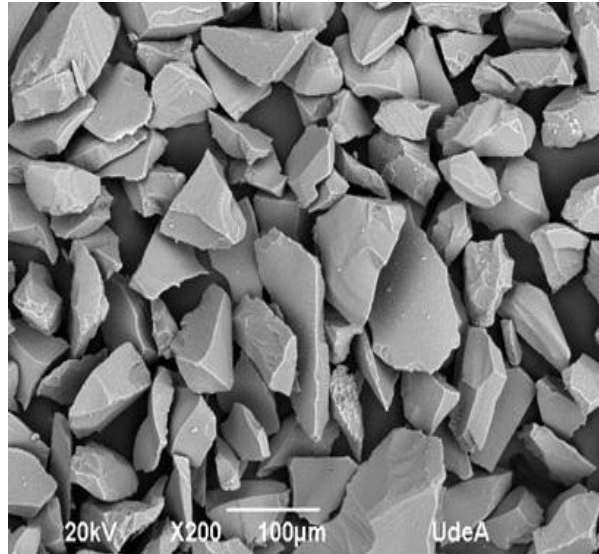


Figura 8. Morfología de escorias de fundición.

En la Figura 9 se describe el mecanismo de formación de las partículas de escoria de fundición atomizadas, donde su morfología cambia comenzando desde partículas con planos de fractura a partículas esféricas huecas o con poros en la superficie como se observa en la Figura 10. Lo anterior debido al proceso de atomización.

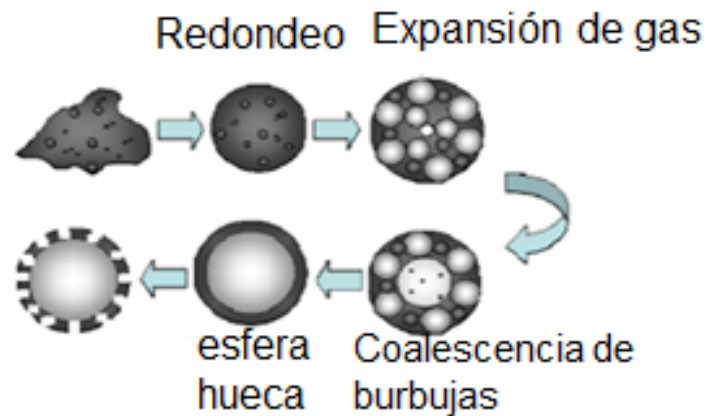


Figura 9. Modificado del mecanismo propuesto por Thierry Poirier, George Quercia(2013)

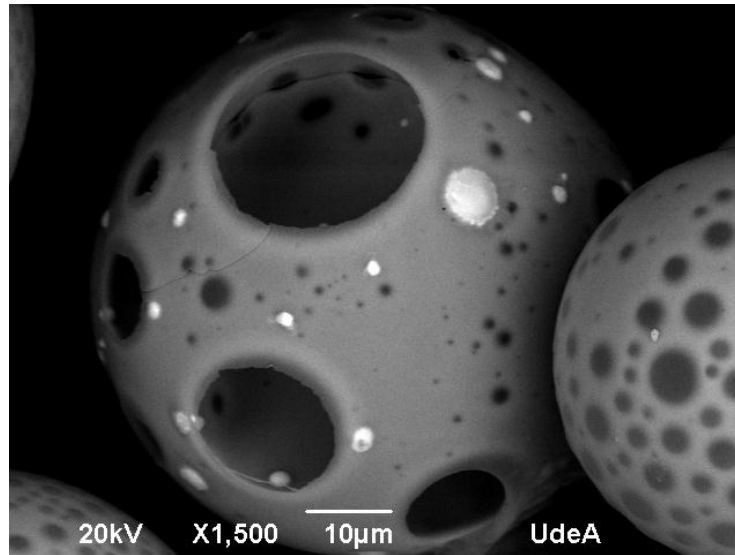


Figura 10. Micro esferas huecas obtenidas del proceso de atomización en llama oxiacetilénica

4.1.1.2 Oerlikon Metco105 ALUMINA. En la Figura 11 a) se muestra la morfología de este polvo, se observa que presenta planos de fractura, propias del proceso de molienda empleado para su obtención. En la Figura 11 b) se muestra su espectro de Difracción de Rayos X (DRX), a partir del cual se pudo establecer que está compuesto en su totalidad por alúmina- α .

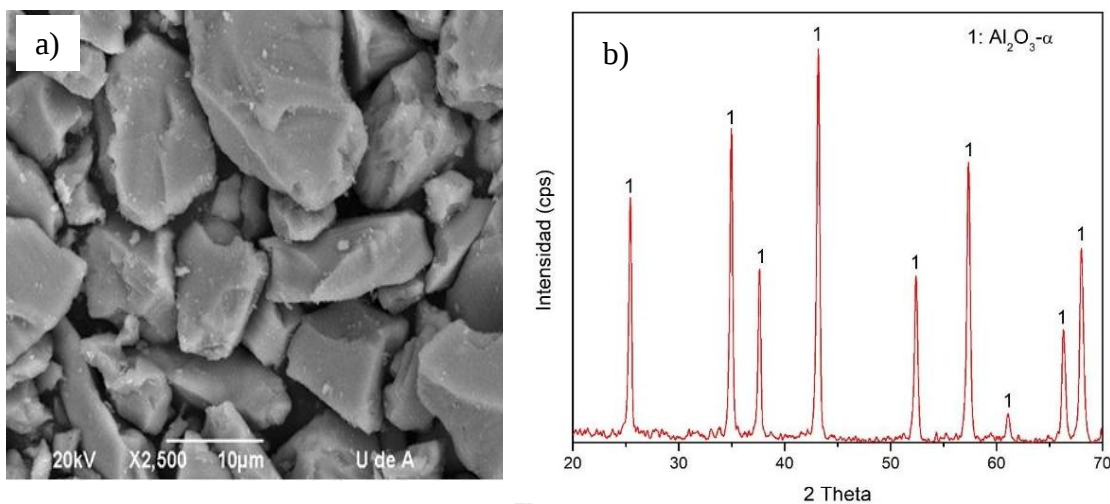


Figura 11. Polvo Oerlikon Metco105 SFPTM. a) Morfología b) Espectro de difracción.

El resultado de la distribución granulométrica del polvo indica que su tamaño corresponde a un $d_{10}= 6,9 \mu\text{m}$ y $d_{90}=25,6 \mu\text{m}$, como indica la Figura 12.

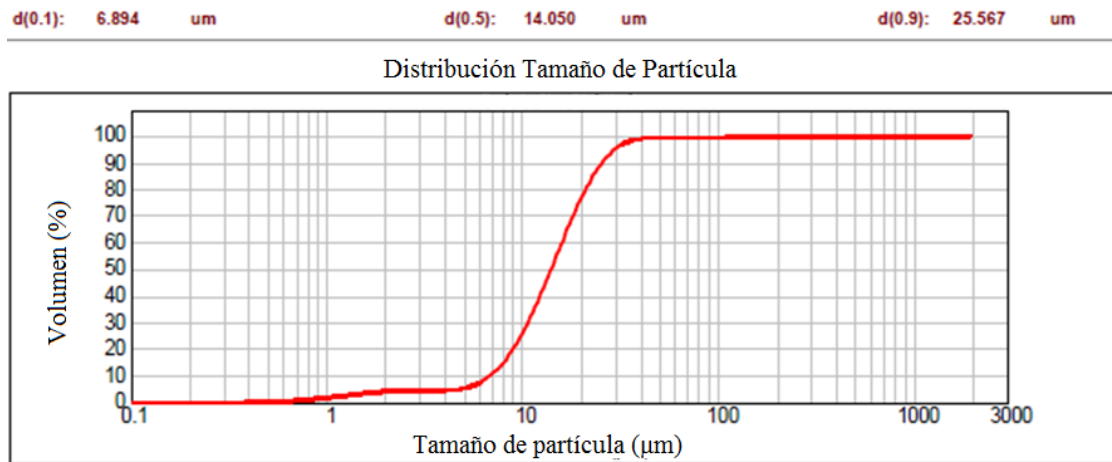


Figura 12. Distribución granulométrica del polvo de alúmina Oerlikon Metco 105SFPTM

Por su parte, en la Tabla 7 se muestra la composición química del polvo de alúmina, el cual está compuesto en un 99,71 % en peso de Al_2O_3 y por trazas de otros óxidos.

Tabla 7

Composición química del polvo Oerlikon Metco 105 SFP (% en peso).

Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	P	CaO	CuO	NiO	Cr_2O_3
99,71	0,174	0,0331	0,0304	0,0215	0,0155	0,0123	0,0066

El análisis de la morfología de las partículas atomizadas a partir de los polvos de alúmina Oerlikon Metco 105SFPTM permitió identificar el cambio ocurrido desde los polvos de partida con forma irregular y planos de fractura a partículas esféricas, debido al proceso de atomización.

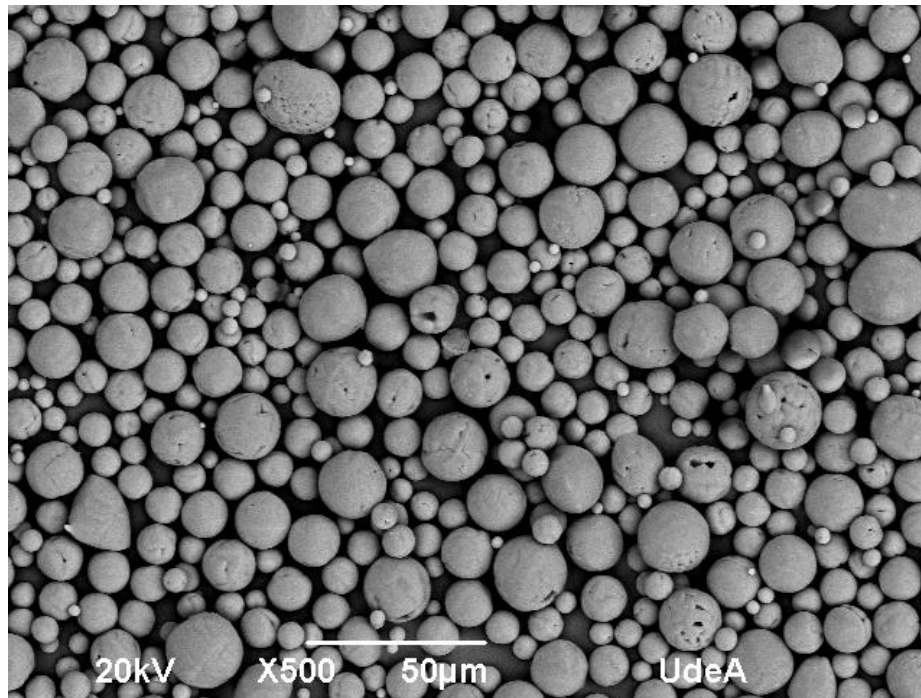


Figura 13. Partículas cerámicas Oerlikon Metco 105SFPTM después del proceso de Esferoidización.

4.1.2 Infiltración. Para la infiltración de los polvos se utilizaron las nanopartículas de Al_2O_3 -US Research NanomaterialsTM, cuyo tamaño es inferior a 80 nanómetros y su composición química es $99,70 \pm 0,03$ % en peso de acuerdo con la información suministrada por el proveedor. En la Figura 14 a) se observan polvos aglomerados a partir de partículas con un tamaño inferior a 1 micrómetro que se unen debido a su tamaño nanométrico, en la Figura 14 b) se presenta el espectro de DRX de este polvo, a partir del cual se pudo establecer que la fase cristalina que lo constituye es la alúmina alfa.

Luego del proceso de infiltración descrito en el numeral 3, se logró obtener micropartículas de escoria de fundición cargadas con nanopartículas de alúmina como se observa en la Figura 15. Las nanopartículas llenaron la micropartícula de escoria y se ven salir por los poros de la superficie.

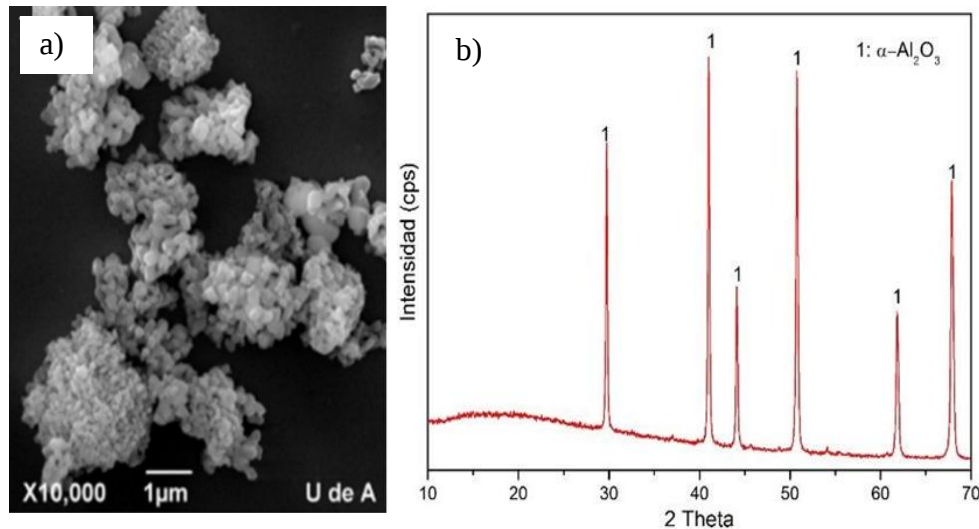


Figura 14. Polvos de Al_2O_3 -US Research NanomaterialsTM a) Morfología (Fuente: US Research Nanomaterials). b) Espectro de DRX.

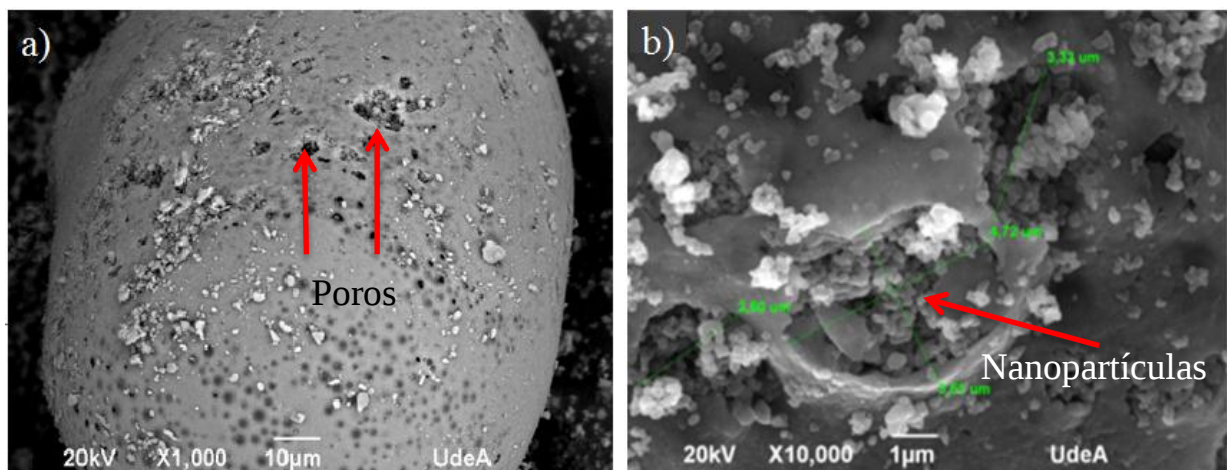


Figura 15. Partículas de escoria atomizada e infiltradas con alúmina nanométrica. a) Vista general. b) Detalle de uno de los huecos infiltrados.

4.1.3 Aglomeración. Los aglomerados obtenidos mediante peletización en tambor rotatorio a partir de polvos nanométricos de óxido de titanio (de tamaño inferior a 19 nanómetros y $99,23 \pm 0,04\%$ en peso de TiO_2 según lo indicado por el proveedor) de referencia comercial TiO_2 -US Research NanomaterialsTM, son, mostrados en la Figura 16 a). Estos aglomerados son bastante compactos y tienen una distribución granulométrica de orden micrométrico, de los cuales se seleccionó la fracción del pasante por la malla 80 y retenido en la malla 200 de la serie Tyler, correspondientes al rango de tamaño de partícula entre 74 y 175 micrómetros, como se muestra en la Figura 16 b).

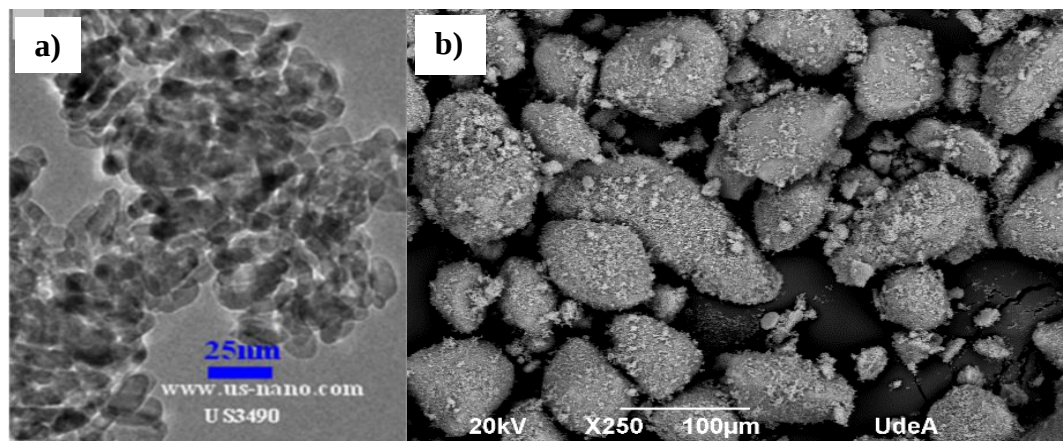


Figura 16. Morfología de los polvos de a) TiO_2 -US (Fuente: US Research Nanomaterials) y b) polvos aglomerados TiO_2 .

A partir de los polvos de alúmina Oerlikon Metco 150 SFPTM atomizados (ver Figura 13) y de las nanopartículas de titania TiO_2 US Research NanomaterialsTM aglomerados, se hicieron mezclas de Al_2O_3 con aproximadamente 13 y 40 % en peso de TiO_2 , para utilizarlas como material de partida en la fabricación de los recubrimientos M2 y M3.

4.1.4 Caracterización polvos comerciales. Los polvos Oerlikon Metco 6221TM son altamente esféricos y a pesar de estar conformados mediante secado por aspersión a partir de nanopartículas, es evidente que los gránulos finales están constituidos de partículas de orden submicrométrico que están unidas entre sí formando cuellos que son característicos de los producidos mediante un proceso de sinterización, ver Figura 17. Otros autores que han realizado aglomeración de nanopartículas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, mediante secado por aspersión, con una posterior sinterización a 1350 °C han encontrado el crecimiento de las nanopartículas a partículas de orden submicrométrico al interior de los gránulos obtenidos, así como la formación de cuellos de sinterización en los puntos de contacto entre las partículas. Sánchez E. Moreno A. Vicent M. Salvador M. Bonache V. Klyatskina E. Santacruz I. Moreno R. (2010). Dada la alta porosidad de estas partículas, los resultados del análisis granulométrico realizado por difracción láser no fue confiable, por lo que su distribución granulométrica se determinó mediante análisis de imágenes utilizando el software Image J, dando como resultado que el d_{10} y el d_{90} corresponden a 8 y 37 micrómetros respectivamente. Los resultados del análisis químico realizado a este polvo son mostrados en la Tabla 8, e indican que por su contenido de alúmina y titanía corresponde a un material AT-13 según la norma AWS C2.25/C2.25M:2013 (R2018).

Los resultados del análisis del espectro de difracción de rayos X indicaron que este polvo está constituido en un $74,5 \pm 1,68$ % por $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, por $18,51 \pm 0,56$ % de Al_2TiO_5 , por $5,64 \pm 0,67$ % de rutilo y por $1,3 \pm 0,91$ % de fases amorfas, todos estos porcentajes en peso, ver Figura 18. La presencia de la fase Al_2TiO_5 en este polvo, confirma que después de ser aglomerado a partir de Al_2O_3 y TiO_2 mediante secado por aspersión (spray drying), es sinterizado, ya que el primer proceso se realiza normalmente a temperaturas inferiores a 300 °C para evitar la descomposición del aglomerante que es de naturaleza orgánica. X.QCao R. Vassen S. Schwartz W. Jungen F.

Tietz D. Stöever (2000). D. Walton C. Mumford. (1999). mientras que la sinterización de la alúmina generalmente se lleva a cabo a temperaturas superiores a 1000 °C Sánchez E. *et al.*, (2010).

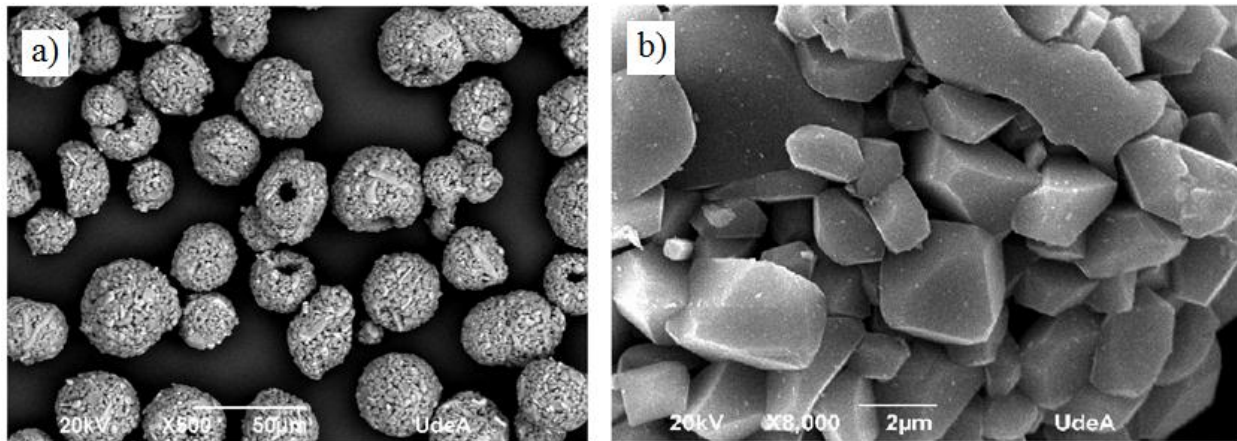


Figura 17. Morfología de las partículas del polvo Oerlikon Metco 6221TM.

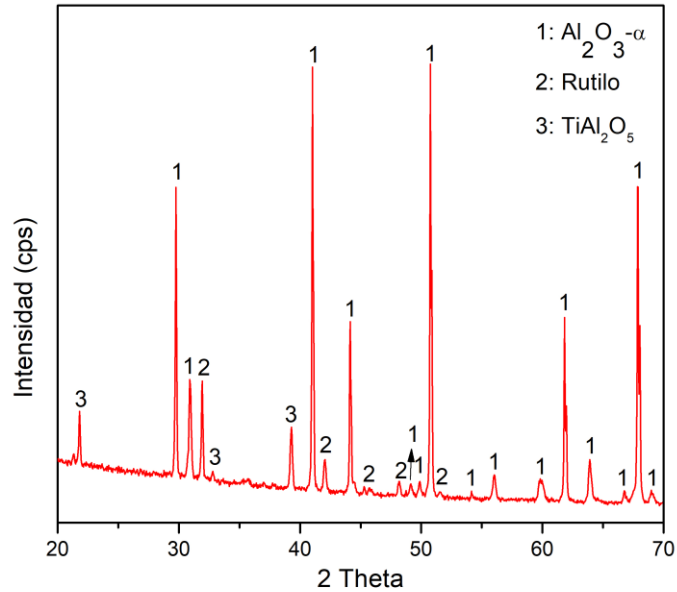


Figura 18. Espectro de difracción de rayos X del polvo Oerlikon Metco 6221TM.

Tabla 8***Resultado del análisis químico de polvos disponibles comercialmente (% en peso).***

Compuesto	Porcentaje En Peso		
	Oerlikon Metco 6221 TM	Oerlikon Metco 131VF TM	SG 107 TM
Al ₂ O ₃	85,25±0,18	50,98 ± 0,25	84,74±0,20
TiO ₂	13,78± 0,17	47,33 ± 0,25	14,32±0,18
Otros óxidos	0,97	1,69	0,94

Por su parte, los gránulos de los polvos Oerlikon Metco 131 VFTM son esféricos, altamente compactos y están constituidos por partículas mayoritariamente de orden nanométrico. La baja cantidad de partículas de orden submicrométrico identificadas en los gránulos da cuenta de que posiblemente fueron expuestos a un proceso de sinterización a una temperatura que no fue suficiente para provocar el crecimiento masivo de las partículas que los constituyen. La distribución de tamaño de partícula de los gránulos tiene un d_{10} y un d_{90} correspondientes a 2,2 y 25 micrómetros respectivamente. Los resultados del análisis químico indicaron que por el contenido de alúmina y titania, este polvo corresponde a un material AT-40, según lo especificado en la norma AWS C2.25/C2.25M:2013 (R2018), ver Tabla 8. Los resultados del análisis del espectro de difracción de rayos X indicaron que este polvo está constituido por Al₂O₃- α , por TiO₂ en forma de anatasa y minoritariamente por Al₂TiO₅, ver Figura 20.

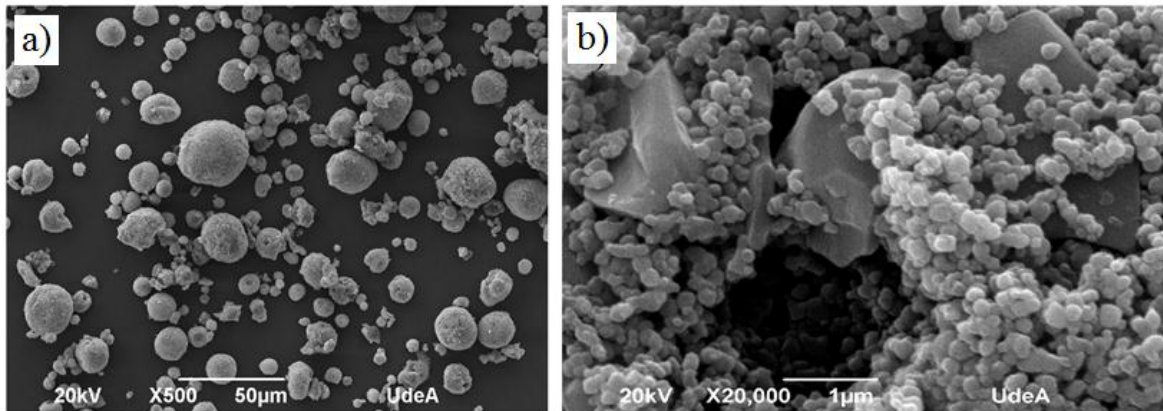


Figura 19. Morfología de las partículas del polvo Oerlikon Metco 131 VFTM.

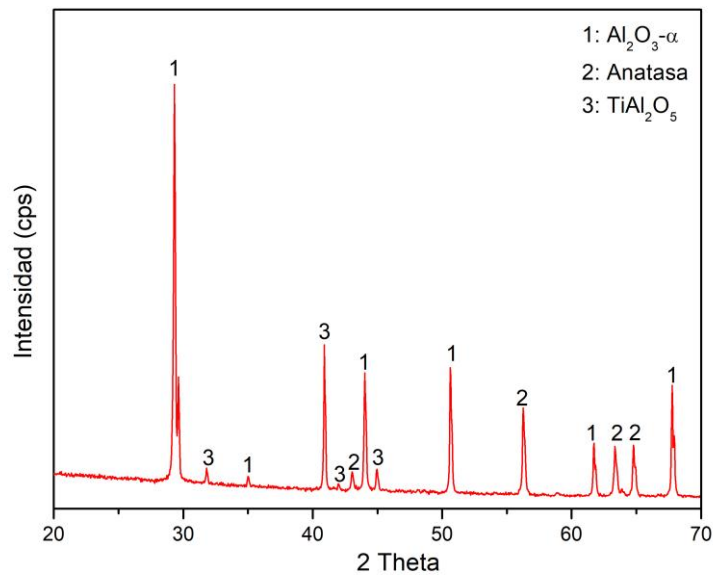


Figura 20. Espectro de difracción de rayos X del polvo Oerlikon Metco 131 VFTM.

El polvo Saint Gobain 107TM está constituido por partículas de morfología irregular con planos de fractura en su superficie que indican que fueron expuestas a un proceso de molienda, ver Figura 21. Por su parte, los resultados del análisis granulométrico indican que la distribución

de tamaño de partícula d_{10} y d_{90} corresponde a 6,26 y 22,06 micrómetros respectivamente, mientras que el análisis químico realizado indicó que este material corresponde a un AT-13 de acuerdo con lo especificado en la norma AWS C2.25/C2.25M:2013 (R2018). Los resultados del análisis del espectro de difracción de rayos X indicaron que este polvo está constituido en un $73,5 \pm 1,50$ % por $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, por $22,90 \pm 1,00$ % de Al_2TiO_5 , por $2,70 \pm 0,60$ % de $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ y por $0,9 \pm 0,40$ % de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ ver Figura 22.

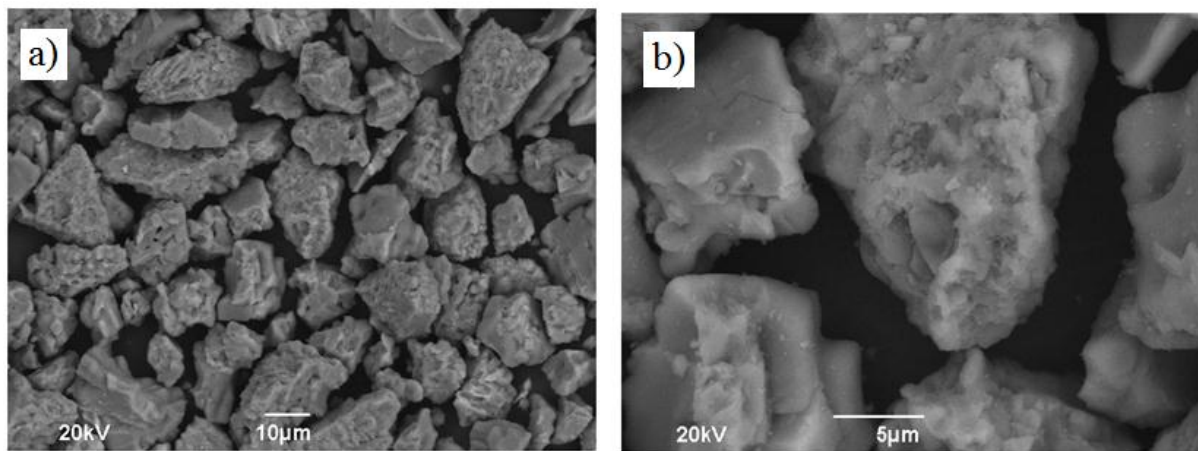


Figura 21. Morfología de las partículas del polvo Saint Gobain 107TM.

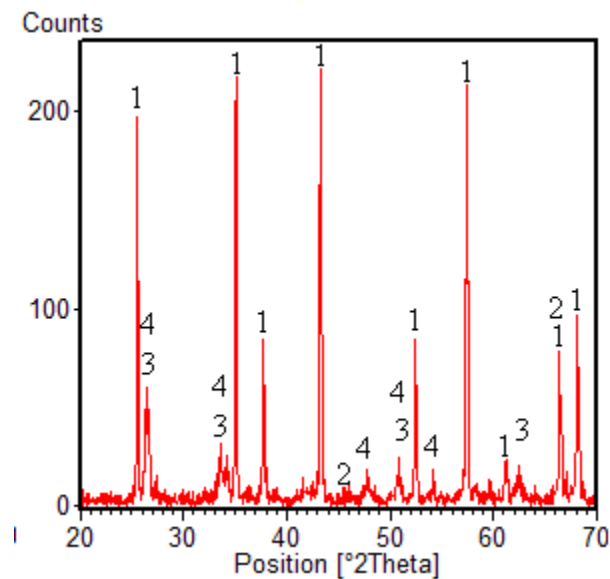


Figura 22. Espectro de difracción de rayos X del polvo Saint Gobain 107TM.

4.2 Recubrimientos

4.2.1 Caracterización estructural. Es importante indicar que los recubrimientos M0 elaborados a partir de escorias de fundición se proyectaron con el fin de observar el grado de fusión de dicho material sin ser procesado, con un rango de tamaño de partícula entre 44-53 μm . En la Figura 23 a) se observa una estructura conformada por partículas que alcanzaron un muy bajo grado de fusión, y por ende su porosidad es excesiva, la cohesión interparticular y la adhesión al sustrato son extremadamente bajas, lo que afectará negativamente su desempeño mecánico y su capacidad para proteger al sustrato de los efectos corrosivos. Otros autores como Mokhtar, han indicado que la microestructura afecta el desempeño del recubrimiento. Mokhtar DJENDEL, Omar ALLAOUI, Abderrazak BOUZID. Por lo anterior, estos recubrimientos se descartaron para ensayos posteriores.

Por su parte, en el recubrimiento M1 se logra observar unas zonas parcialmente fundidas a las cuales se les atribuye la característica bimodal (constituidas por zonas finamente estructuradas, de orden nanométrico y/o submicrométrico y por zonas microestructuradas), ver Figura 23 b). No obstante, al igual que el recubrimiento M0, la estructura de la muestra M1 está conformada por partículas con muy bajo grado de fusión, que no logran un buen apilamiento y por consiguiente su porosidad es extremadamente alta, la cohesión interparticular y la adhesión con el sustrato son bajas, lo que le conferiría alta permeabilidad de un electrolito u otra sustancia líquida y por lo tanto su capacidad para proteger al sustrato metálico sería deficiente.

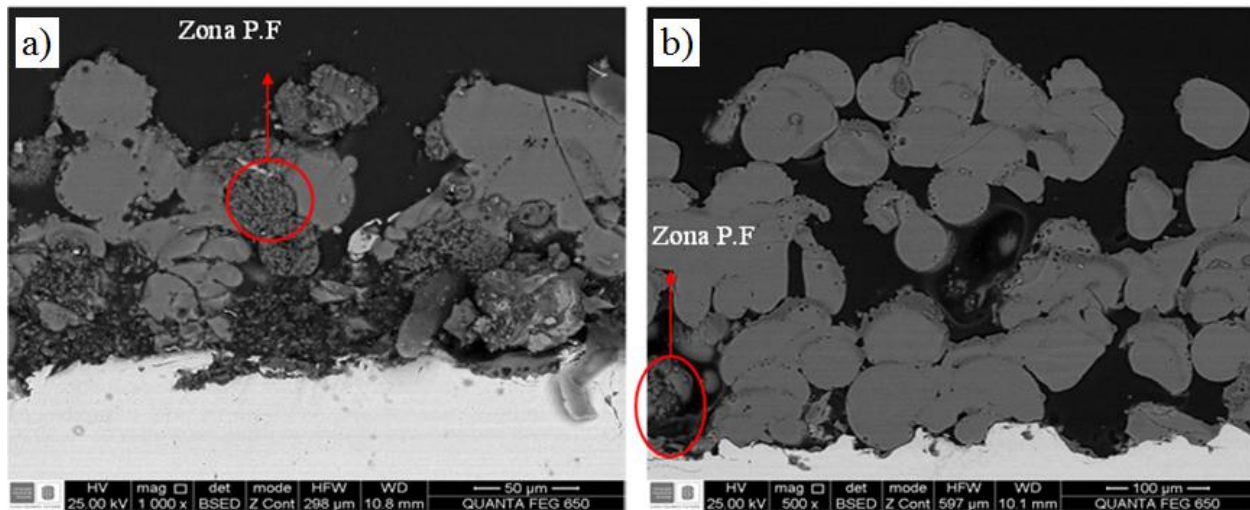


Figura 23. Morfología de la sección transversal de los recubrimientos del sistema $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Cr}_2\text{O}_3$ a) recubrimiento M0, b) recubrimiento M1.

En lo que respecta a los recubrimientos del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, el análisis realizado sobre su sección transversal permitió evidenciar que su estructura es el resultado del apilamiento de partículas que alcanzaron un nivel de fusión suficiente para lograr un buen grado de empaquetamiento y por lo tanto mucho menor porosidad que los recubrimientos depositados a partir de las partículas de escoria de fundición. No obstante, contiene zonas parcialmente fundidas (zona P.F) que retienen las partículas finas que estaban presentes en los aglomerados utilizados como materia prima y por lo tanto, le dan el carácter de estructura bimodal a este tipo de recubrimientos. P.L. Fauchais, J.V.R. Heberlein, M.I. Boulos, (2014). L. Pawlowski (2008).

Así mismo, estas zonas parcialmente fundidas aumentan la rugosidad superficial de los recubrimientos. El espesor, el porcentaje de porosidad y la rugosidad de la superficie medidos en cada una de las muestras son mostrados en la Tabla 9.

En el caso de los recubrimientos M2 y M3 Figura 24 a) y b), las zonas de color claro corresponden a las lamelles depositadas a partir de las nanopartículas aglomeradas de TiO_2 . Además, es evidente que las zonas parcialmente fundidas y que son de color blanco, se encuentran en menor proporción en el recubrimiento M3 Figura 24 b), lo cual se debe a que las materias primas con que fueron fabricados tan solo contenían un aproximado al 13% en peso de nanopartículas de TiO_2 aglomeradas.

En lo que respecta al recubrimiento M4, (Figura 24 c)) se pudo evidenciar una cantidad mucho mayor de zonas parcialmente fundidas que en los recubrimientos M2 y M3. Estas zonas parcialmente fundidas provienen de las partículas aglomeradas, lo cual se debe principalmente a que esta muestra fue fabricada con el polvo Oerlikon Metco 6221TM, constituido por gránulos micrométricos porosos, conformados por partículas submicrométricas tanto de alúmina como de titania, las cuales son más difíciles de fundir que las de los gránulos de TiO_2 fabricados por peletización a partir de nanopartículas, dado el tamaño submicrométrico de las partículas que constituyen los aglomerados del polvo 6221TM y el alto punto de fusión de la alúmina. P. Boch, J.-C. Niépce, 2010. L.E. Oi, M.Y. Choo, H.V. Lee, H.C. Ong, S.B.A. Hamid, J.C. Juan, (2016). Es de anotar que la porosidad de las partículas aglomeradas reduce la conducción de calor hacia su interior durante su paso por la fuente de calor utilizada para fundirlas, favoreciendo la presencia de partículas parcialmente fundidas en la estructura del recubrimiento. M. Loghman, E. Edris, R. Shojarazavi, H. Jamali, R. Ghasemi, M. Pourbafrany, M. Erfanmanesh, M. Ramezani (2013). 10 Roy, Manish. (2015).

Por su parte, la estructura del recubrimiento M5 contiene una muy baja cantidad de partículas parcialmente fundidas, a pesar de que la llama utilizada para depositarlo contenía baja cantidad

de oxígeno y por lo tanto, baja capacidad para fundir las partículas, ver Figura 24 d). E. Cadavid, C. Velásquez, F. Vargas (2016).

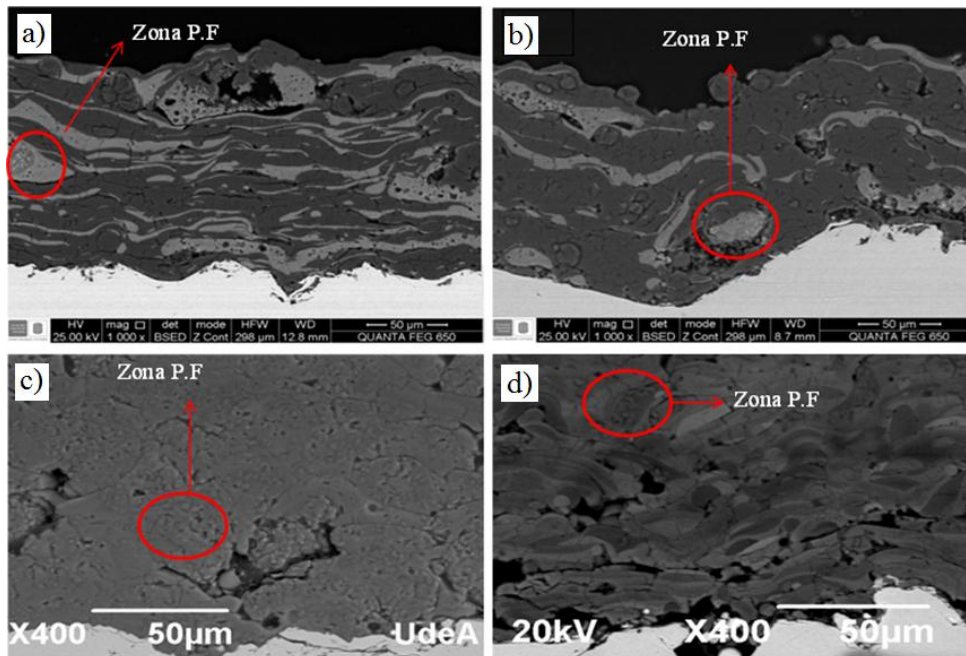


Figura 24. Morfología de la sección transversal de los recubrimientos a) recubrimiento M2 b) recubrimiento M3, c) recubrimiento M4, d) recubrimiento M5.

En lo que respecta a la porosidad, los recubrimientos de composición química AT-13, en general tienen valores similares entre sí ($2,75 \pm 0,3$ y $2,77 \pm 0,4$ % para las muestras M3 y M4 respectivamente), pero inferiores a la de los AT-40, que también tienen porosidades similares entre ellos ($3,73 \pm 1,1$ y $3,63 \pm 0,9$ % para las muestras M2 y M5 respectivamente). La mayor porosidad en los recubrimientos AT-40 que en los AT-13 se debe a la menor cantidad de oxígeno utilizada para producir la llama con la que fueron fundidas las partículas de las muestras M2 y M5 (55 y 37 l/min respectivamente), la cual tiene menor capacidad de fundir las partículas que la llama producida a partir de 70 l/min de oxígeno utilizada para elaborar los recubrimientos M3 y M4 E. Cadavid, C. Parra, F. Vargas (2016). Cabe resaltar que los recubrimientos M2 y M5 se

depositaron con una llama producida a partir de una menor cantidad de oxígeno para evitar la fusión total de las partículas de TiO_2 , que deben contribuir a la formación de la estructura bimodal.

Por su parte, en los recubrimientos M2 y M5, de composición química AT-40 se evidenció un mayor grado de agrietamiento vertical (perpendicular a la superficie del sustrato), que en los recubrimientos M3 y M4 de composición química AT-13, lo cual es atribuido a la presencia de una mayor cantidad de titanatos de aluminio en dichos recubrimientos. F.Vargas H.Ageorges P.Fournier P.Fauchais M.E.López (2010) pues este tipo de grietas verticales se producen a causa de los esfuerzos generados por la diferencia en la dilatación entre el sustrato metálico y los diferentes constituyentes del recubrimiento cerámico, cuando son enfriados durante la proyección térmica. E. Restrepo, M. Monsalve, A. Gonzalez, F. Vargas, G. Latorre, E. López, (2016). M. Monsalve E.Lopez H.Ageorges F.Vargas (2015). C. Cano, P. Miranzo, M. Osendi. (2019). Es importante indicar que la presencia de Al_2TiO_5 , potencializa aún más la generación de grietas en materiales que contienen dicha fase, pues este titanato de aluminio posee una fuerte anisotropía en la dilatación térmica dado que su coeficiente varía según la dirección en el cristal ($\alpha_a=11,81 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; $\alpha_b=19,41 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ y $\alpha_c=2,61 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) M. Nagano, S. Nagashima, H. Maeda, A. Katoc. (1999). Los recubrimientos de composición química AT-40 poseen mayor cantidad de Al_2TiO_5 que aquellos AT-13, porque de acuerdo al diagrama de fases del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, la composición química invariante a la cual se produce esta fase es a 45% en peso de TiO_2 . M. Berger, A. Sayir. (2008).

Dado que los niveles de porosidad presentes en los recubrimientos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, de estructura bimodal podrían poner en riesgo su capacidad para proteger de la corrosión a sustratos metálicos expuestos a electrolitos líquidos, se realizó un recubrimiento bicapa de composición química

AT-13, en el que la capa exterior fue depositada con los polvos Oerlikon Metco 6221TM con estructura bimodal buscando proporcionar buena resistencia al desgaste del recubrimiento y la capa base que está en contacto con el sustrato metálico está compuesta por una estructura compacta elaborada con polvos Saint Gobain 107TM, ver Figura 25. Según A Pinzón, K. Urrego, A. González-Hernández, M. Rincón, F. Vargas este último recubrimiento tiene una muy buena capacidad proteger sustratos metálicos frente a ambientes corrosivos.

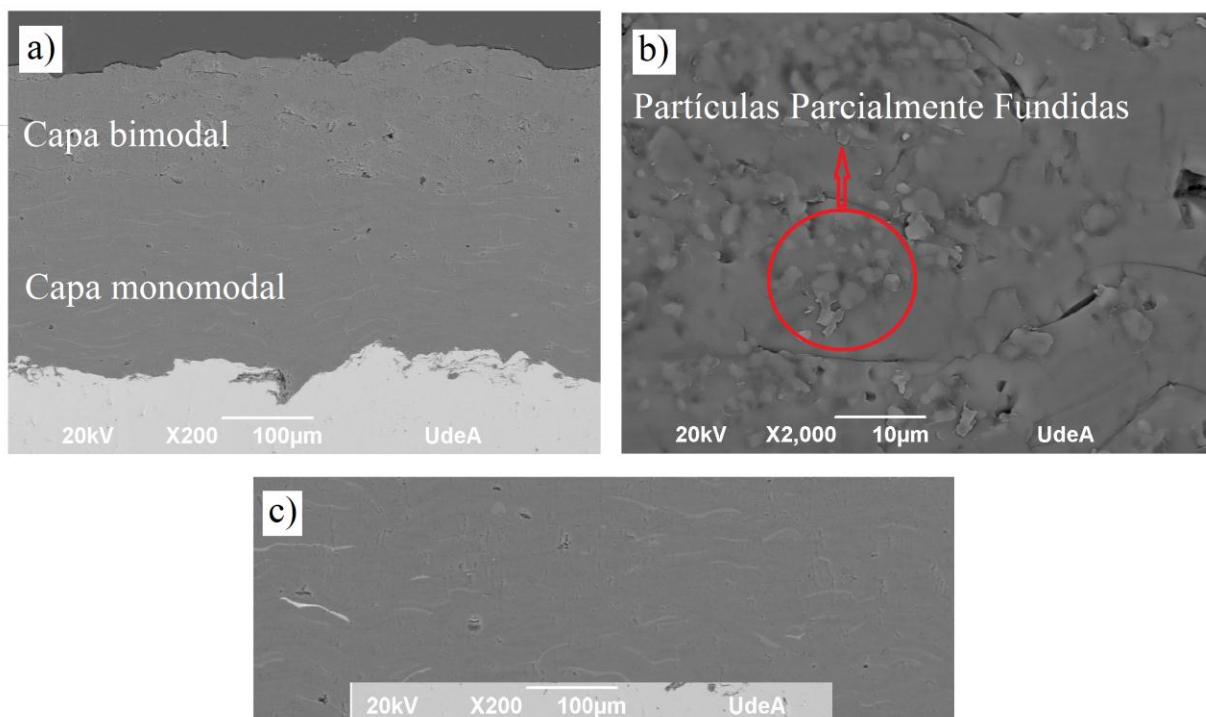


Figura 25. Sección transversal del recubrimiento bicapa (Muestra M6). a) Vista general de las dos capas. b) detalle de la estructura bimodal de la capa superior elaborada a partir del polvo Oerlikon Metco 6221TM. c) Detalle de la estructura monomodal de la capa base elaborada a partir del polvo Saint Gobain 107TM.

En general estos dos recubrimientos presentan un muy buen apilamiento de lamelles que permiten obtener una estructura compacta, siendo de menor porosidad aquella depositada a partir del polvo Saint Gobain 107TM, ver Tabla 9. La menor porosidad en la capa base elaborada con el polvo Saint Gobain 107TM se debe a la mejor transferencia de calor desde la llama hacia el interior de las partículas compactas de este material, como ha sido reportado previamente por otros autores. M. Reza, E. Hossein, R. Shojarazavi, H. Jamali, R. Ghasemi, M. Pourbafrany, M. Ramezani. (2013) R. Manish. (2015). Además se evidenció que la capa superior del recubrimiento posee una estructura bimodal compuesta por lamelles completamente fundidas, combinadas con otras parcialmente fundidas que conservan las partículas finas que constituían los polvos de partida, ver Figura 25 b). Por su parte, en lo que respecta a la capa base elaborada a partir del polvo Saint Gobain 107TM, se evidenció una estructura monomodal, casi libre de poros y grietas, ver Figura 25 c).

Tabla 9***Características físicas de los recubrimientos.***

Recubrimiento	Espesor (μm)	Porosidad %	Rugosidad Ra (μm)
M1	430 ± 51,8	30 ± 0,2	21,99 ± 3,3
M2	120 ± 8,7	3,73 ± 1,1	12,65 ± 0,7
M3	130 ± 9,2	2,75 ± 0,3	10,45 ± 0,2
M4	308 ± 16	2,77 ± 0,4	9,5 ± 0,4
M5	150 ± 8,8	3,63 ± 0,9	10,8 ± 0,1
M6	320 ± 14,5	1,17 ± 0,4	9,5 ± 0,4

4.2.2 Propiedades mecánicas y comportamiento tribológico. Los resultados obtenidos indican que los recubrimientos M3 y M4 de composición química AT-13 tienen una mayor dureza que los M2 y M5 de composición AT-40, ver Tabla 10. Lo anterior es atribuible a las fases que suelen tener estos recubrimientos, pues mientras los AT-40 están constituidos por titanatos de aluminio, como el Al_2TiO_5 , tal y como se indicó previamente, los AT-13 contienen principalmente $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ y parte del $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ que estaba presente en los polvos de partida. La dureza de la $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ y de la $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ en recubrimientos depositados por proyección térmica es de aproximadamente 1600 y 1400 Vickers, mientras que la del Al_2TiO_5 es de tan solo 700 HV. F. Vargas, H. Ageorges, P. Fournier, P. Fauchais, M. López. (2010). K.A. Habib, J.J. Saura, C. Ferrer, M.S. Damra, E. Giménez, L. Cabedo. (2006).

Además fue evidente que entre los recubrimientos de estructura AT-13 la muestra M3 tiene mayor dureza que la M4 y que entre los de composición química AT-40, la muestra M5 tiene mayor dureza que la M2, lo cual está asociado a la cantidad de zonas parcialmente fundidas presentes en su estructura. Como ya fue indicado, estas zonas parcialmente fundidas conservan parte de las características físicas de los polvos de partida, entre ellas la porosidad, la cual reduce sustancialmente la dureza de los recubrimientos depositados mediante proyección térmica F. Vargas, *et al.*, (2010). Por lo anterior, en recubrimientos de una misma composición química, a mayor cantidad de zonas parcialmente fundidas evidenciadas en la estructura, menor es su dureza. Es de anotar que la porosidad al interior de las zonas parcialmente fundidas en la estructura de los recubrimientos no fue tomada en cuenta para la medida reportada en la Tabla 9, pues el tamaño de orden submicrométrico o nanométrico de cada poro está fuera de la capacidad de detección que se puede obtener en las imágenes captadas para la medida siguiendo los lineamientos de la norma ASTM E2109. Por su parte, la dureza de la capa superior del

recubrimiento bimodal M6 es estadísticamente similar a la del recubrimiento M4 que fue depositado a partir del mismo polvo y bajo condiciones similares.

Dado que algunos de los recubrimientos tienen un espesor de tan solo 120 μm , se determinó la profundidad de las huellas producidas por el indentador Vickers, a partir de la geometría de dicho indentador, encontrando que todas ellas son de menos de la mitad del espesor de la capa, por lo que se puede considerar que la dureza medida no está afectada por el sustrato.

En lo que respecta al recubrimiento M1, no fue posible obtener un valor representativo de su dureza debido a la alta porosidad de su estructura.

En lo que respecta a los ensayos tribológicos, sus resultados son presentados en la Tabla 10. En ellos se pudo evidenciar que en la muestra M1 elaborada a partir de escorias de fundición, así como en aquellas M2 y M4 de composición química AT-40, el desgaste del espesor total del recubrimiento ($430 \pm 51,8$ - $120 \pm 8,7$ y $150 \pm 8,8$ μm respectivamente), se alcanzó en tan solo 1823, 1782 y 4632 ciclos respectivamente, con altas tasas de desgaste. Por su parte, en los recubrimientos de composición química AT-13, se alcanzaron los 20000 ciclos de ensayo previstos, sin un desgaste total del espesor de la capa, obteniendo tasas de desgaste inferiores en más de un orden de magnitud, con respecto a las muestras fabricadas a partir de escorias de fundición y de polvos AT-40.

Tabla 10

Propiedades mecánicas y desempeño tribológico de los recubrimientos.

Material	Micro-Dureza (HV)	Tasa de Desgaste ($\text{mm}^3/\text{N.m}$)	Número de ciclos
M1	-----	$5,41 \cdot 10^{-2} \pm 2,34 \cdot 10^{-2}$	1823 ciclos
M2	$469,5 \pm 164,2$	$1,18 \cdot 10^{-2} \pm 1,5 \cdot 10^{-3}$	1782 ciclos
M3	$1272 \pm 310,38$	$2,55 \cdot 10^{-3} \pm 2,6 \cdot 10^{-4}$	20000 ciclos
M4	$1043,5 \pm 148,3$	$2,70 \cdot 10^{-4} \pm 0,31 \cdot 10^{-4}$	20000 ciclos
M5	$669 \pm 45,7$	$4,67 \cdot 10^{-3} \pm 7,6 \cdot 10^{-4}$	4632 ciclos
M6	1019 ± 35	$2,61 \cdot 10^{-4} \pm 3 \cdot 10^{-4}$	20000 ciclos

De acuerdo con los datos mostrados en la Tabla 10, es evidente que en general el aumento de la microdureza del recubrimiento favorece la reducción en su tasa de desgaste, sin embargo, en los recubrimientos de composición química AT-13, la muestra M3 cuya microdureza es de $1272 \pm 310,38$ Vickers tuvo mayor desgaste ($2,55 \cdot 10^{-3} \pm 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N.m}$) que la muestra M4 ($2,70 \cdot 10^{-4} \pm 0,31 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N.m}$) y M6 ($2,61 \cdot 10^{-4} \pm 3 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N.m}$) de dureza Vickers $1043,5 \pm 148 \cdot 10^{-3}$ y 1019 ± 35 Vickers respectivamente.

Lo anterior se debe a que las muestras M4 y M6 tienen una cantidad mucho mayor de zonas parcialmente fundidas que la M3. Las zonas parcialmente fundidas retienen las partículas finas de los polvos de partida, disminuyendo la dureza a causa de la porosidad existente entre dichas partículas, pero mejorando sustancialmente la resistencia del recubrimiento a la propagación de grietas producidas por fatiga a causa del contacto cíclico con el contra cuerpo de alúmina, de tal forma que la tasa de desgaste se reduce, tal y como lo han indicado previamente otros autores R. Lima, B. Marple. (2006). Thermal Spray (2004). M. Gell, E.HJordan, Y. HSohn, D. Goberman, L. Shaw, T. DXiao, (2001).

Los recubrimientos M4 y M6 fabricados a partir del polvo Oerlikon 6221TM bajo las mismas condiciones de proyección térmica, además de tener valores de dureza similares, también tienen una tasa de desgaste similar.

El análisis de la superficie desgastada indicó que en las muestras M4 y M6 se presentó deformación plástica debido al contacto con el contra cuerpo de alúmina, la cual se produce cuando el material ensayado tiene suficiente resistencia mecánica (dureza y resistencia a la propagación de grietas) para soportar los esfuerzos aplicados durante el ensayo tribológico. A este mecanismo de daño producido por contacto deslizante se le conoce como desgaste por deformación dúctil y generalmente conlleva a bajas tasas de desgaste. Por su parte, sobre la

superficie de las demás muestras el común denominador fue el agrietamiento y posterior desprendimiento de partículas que conlleva a una alta tasa de desgaste. Este mecanismo tribológico producido por contacto deslizante es conocido como desgaste por deformación frágil, ver Figura 26. G. Stachowiak, A. Batchelor. (2019).

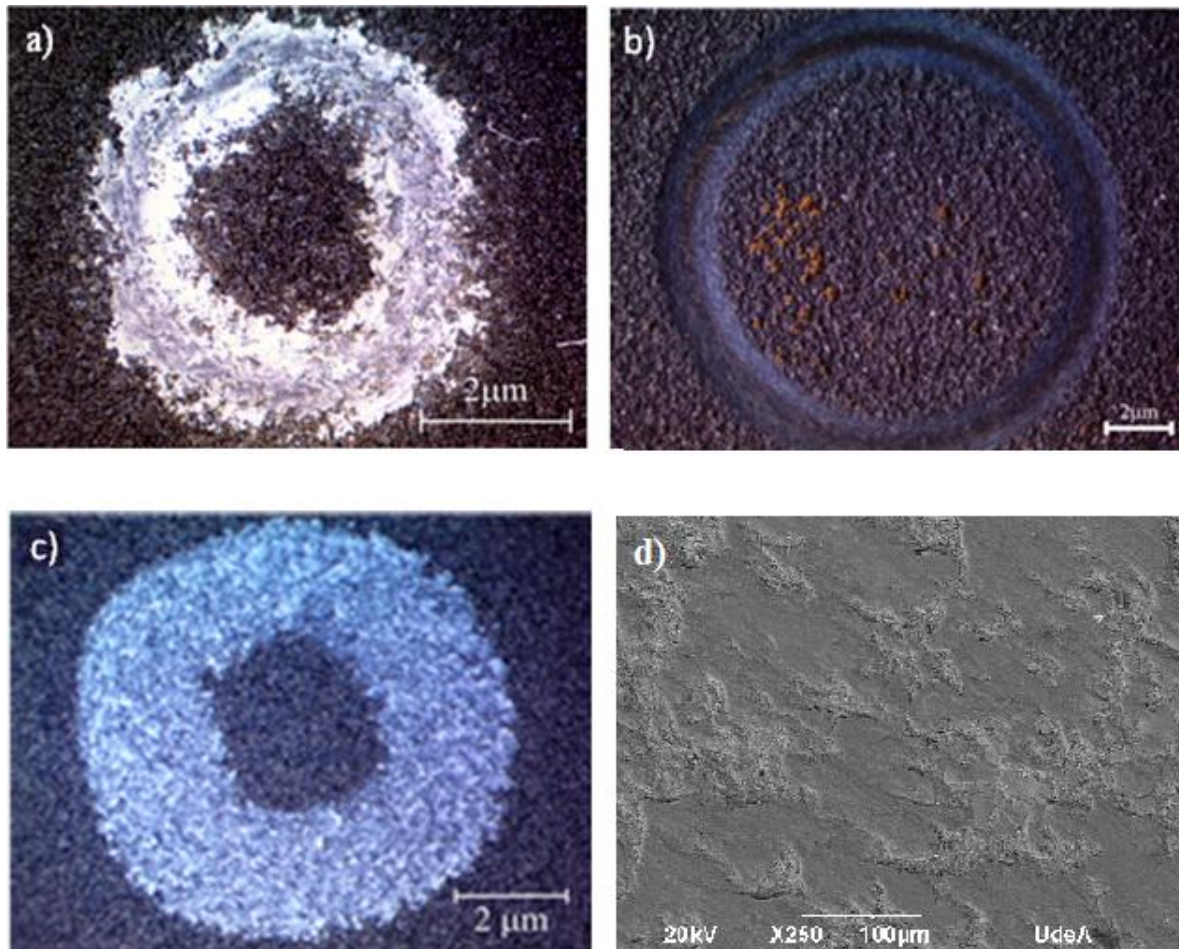


Figura 26. Huella de desgaste representativa de algunas de las muestras. a) recubrimiento M1 b) recubrimiento M3, c) recubrimiento M4. d) Detalle de la superficie desgastada del recubrimiento M4.

Finalmente, teniendo en cuenta que los recubrimientos AT-13 fabricados a partir del polvo Oerlikon Metco 6221TM fueron los que tuvieron la menor tasa de desgaste, Ver Tabla 10, la

superficie de la muestra M4 fue pulida hasta tener una superficie con un $Ra < 2 \mu m$ y junto con el recubrimiento de cromoduro, se ensayaron en las condiciones de desgaste deslizante ya descritas. Los resultados obtenidos indican que la tasa de desgaste de la muestra M4 es del mismo orden de magnitud que la del cromo duro ($6,20 \cdot 10^{-5} \pm 0,8 \cdot 10^{-5}$ y $2,0 \cdot 10^{-5} \pm 0,86 \cdot 10^{-5}$ $mm^3/N.m$ respectivamente), lo que indica que al menos desde el punto de vista tribológico el recubrimiento de la muestra M4 es potencialmente útil para remplazar a los de cromo duro.

4.2.3 Evaluación Electroquímica de la capacidad protectora de los recubrimientos. Para el análisis electroquímico por medio de la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica se seleccionaron los recubrimientos con mejor desempeño tribológico (M3, M4 y M6) y la muestra M1 elaborada con escorias de fundición infiltradas.

A continuación, se presentan los resultados realizados por medio de la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) a los diferentes recubrimientos cerámicos que se mencionan, para tiempos de exposición de 1, 7, 14 y 21 días, en soluciones de cloruro. EIS es una técnica no estacionaria la cual se ha venido trabajando recientemente y parece ser la más prometedora desde el punto de vista del monitoreo automático de la corrosión. Los resultados obtenidos por la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica se muestran representados en los diagramas de Nyquist y los diagramas de Bode. Los diagramas de Nyquist permiten determinar algunos fenómenos corrosivos, a partir de diversos parámetros como la resistencia a la polarización (R_p), la cual es proporcional a la resistencia a la corrosión y está representada por una tendencia semicircular en el tramo de impedancia de bajas frecuencias. ZPlot, Software (2001). La impedancia Z puede ser definida completamente especificando las magnitudes de sus componentes real Z' e imaginaria Z'' . Los diagramas de Bode a diferencia de

los de Nyquist contienen toda la información de un ensayo de EIS, debido a que las frecuencias se identifican claramente. Los gráficos de Bode más comunes son módulo de impedancia $|Z|$ vs frecuencia y ángulo de fase vs frecuencia.

Se obtuvieron diagramas capacitivos en la mayoría de los tiempos de evaluación. En el caso de los recubrimientos se encontraron dos bucles capacitivos, uno muy pequeño a altas frecuencias seguido por uno muy largo a bajas frecuencias, en la mayoría de los casos. Todos los diagramas se ajustaron correctamente al circuito equivalente que se muestra en la Figura 27, el cual había sido propuesto previamente para sistemas sustrato – recubrimiento. F. Vargas, H. Ageorges, P. Fauchais, M.E. López, J.A. Calderon.(2010) Y. Wang, W. Tian, T. Zhang, Y. Yang.(2010). Este circuito contiene elementos de fase constante referentes al sustrato CPE2 y al recubrimiento CPE1 en lugar de capacitores ideales, con el fin de mejorar el ajuste en la respuesta de la simulación realizada, debido a las heterogeneidades como porosidad y microgrietas en la microestructura presentes en este tipo de recubrimientos, de igual manera se emplearon resistencias que corresponden a la resistencia de la solución (R_s), resistencia al flujo de corriente a través del poro (R_{PORO}) y la resistencia a la transferencia de carga (R_C). La bondad del ajuste determinada por el valor de χ^2 resultó en todos los casos del orden de 10^{-3} . El valor del χ^2 es el cuadrado de la desviación estándar entre los datos originales y calculados por el modelo [M. Stern, A.L. Geary]. R_p fue definida como suma de $R_{PORO} + R_C$.

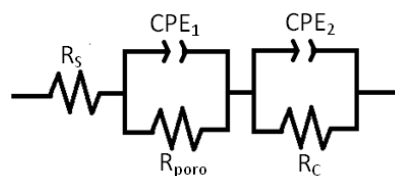


Figura 27. Circuito equivalente para recubrimientos elaborados por proyección térmica F.Vargas, H. Ageorges, P. Fauchais, M.E. López, J.A. (2010) Y. Wang,. (2010)

El flujo de electrones a través del recubrimiento permite cuantificar por medio de la resistencia a la polarización la capacidad protectora del recubrimiento debido a la reacción de sustrato metálico con el electrolito. En la figura 28 se muestra el comportamiento de los recubrimientos cerámicos por medio del diagrama de Nyquist donde se pudo observar un incremento en la resistencia a la polarización R_p a través del tiempo de exposición en solución de NaCl. En la tabla 11 se pueden ver los resultados de R_p de los recubrimientos cerámicos y su comparación con recubrimientos de tipo metálico como los de cromo duro

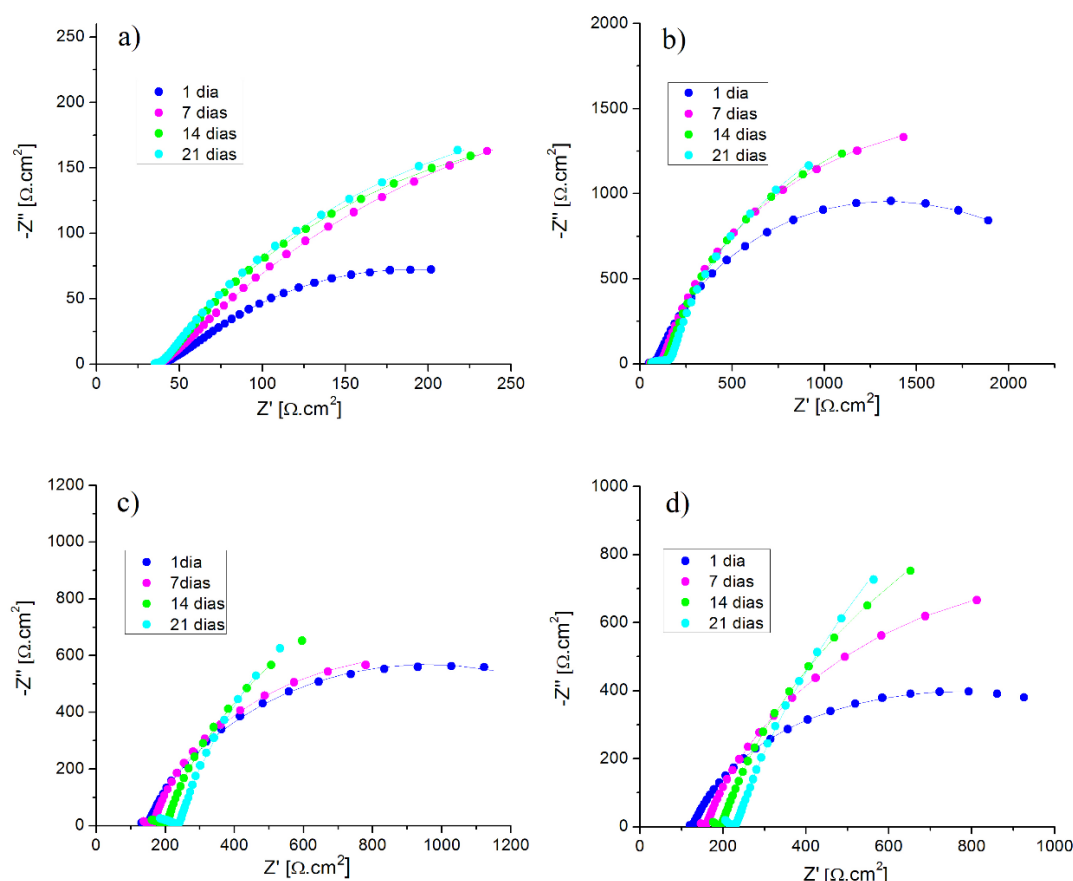


Figura 28. Diagrama de Nyquist de las muestras evaluadas en una solución de NaCl al 3,5 %Wt

a) recubrimiento M1 b) recubrimiento M3 c) recubrimiento M4 d) recubrimiento M6.

La figura 29 muestra el diagrama de Nyquist de los diferentes recubrimientos elaborados con materias primas cerámicas y el recubrimiento de cromo duro, expuestos a 1 día y 21 días, donde el recubrimiento de cromo duro alcanzó una resistencia a la polarización de $34717 \Omega \cdot \text{cm}^2 \pm 1492 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para 1 día de exposición, sin embargo, a los 21 días de exposición alcanzó una resistencia a la polarización de $9770,1 \Omega \cdot \text{cm}^2 \pm 1514 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Por otro lado, el recubrimiento M3 elaborado con materias primas cerámicas fue el de mejor desempeño protector dentro de los recubrimientos cerámicos, alcanzando un R_p de $2579 \Omega \cdot \text{cm}^2 \pm 514 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para un día de exposición. Por otra parte, el recubrimiento M6 con un valor la resistencia a la polarización de $5738 \Omega \cdot \text{cm}^2 \pm 3372 \Omega \cdot \text{cm}^2$, fue el de mejor desempeño a los 21 días de exposición.

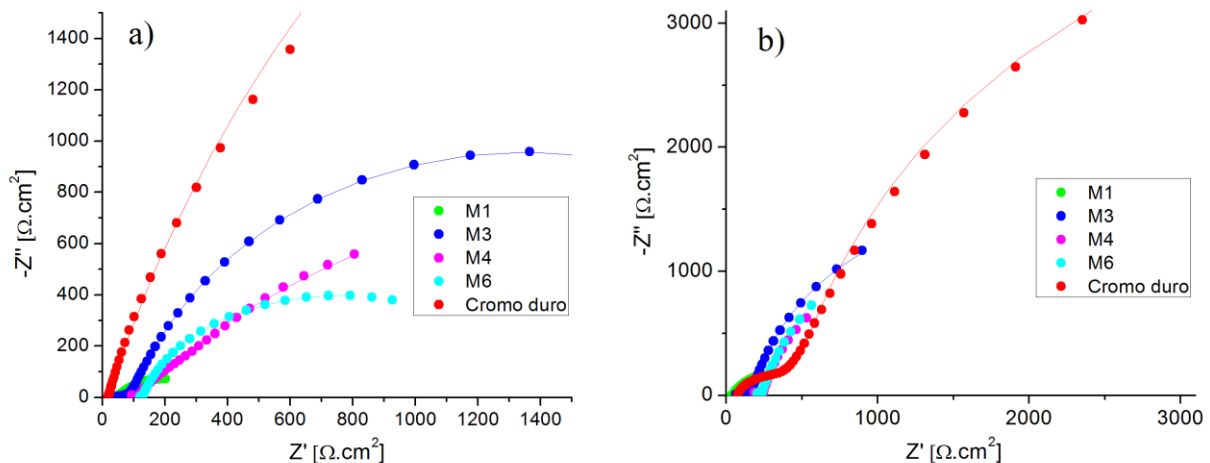


Figura 29. Diagrama de Nyquist de las muestras con mejor desempeño evaluadas en una solución de NaCl al 3,5 %p/p a) recubrimientos con 1d de exposición b) recubrimientos con 21 d de exposición.

El módulo de impedancia $|Z|$ estudiado a la menor frecuencia de 0,01 Hz representa la resistencia a la polarización del recubrimiento, de acuerdo a la figura 30 a). El recubrimiento de cromo duro alcanzó el máximo de módulo de impedancia con un valor de $30310 \Omega \cdot \text{cm}^2 \pm 1814$

$\Omega.\text{cm}^2$ después de transcurrido un día de exposición en la solución de NaCl, donde se observa que este recubrimiento ofrece una alta capacidad protectora frente a la corrosión. Estudios previos realizados afirman que dicha capacidad de protección se debe principalmente al espesor y morfología de este tipo de recubrimientos. N. Serres, F. Hlawka, S. Costil, C. Langlade, F. MacHi. Por otra parte, en la figura 30 a), se observa como dentro de los recubrimientos cerámicos, la muestra M3 alcanzó el máximo módulo de impedancia $|Z|$ luego de 1 día de exposición con un valor $2056 \Omega.\text{cm}^2 \pm 221 \Omega.\text{cm}^2$. La figura 30 b) muestra que el cromo entre 10 y 1000 Hz forma un bucle en su trayectoria con un ángulo de fase Φ_{max} (-76°). Los recubrimientos cerámicos muestran un desplazamiento del bucle a bajos rangos de frecuencias, con valores de Φ_{max} que no alcanzan los (-55°). Este decrecimiento observado en el ángulo de fase durante el primer día de exposición, está asociado con procesos de corrosión electroquímica en la interfase del recubrimiento y la solución.

Para 21 días de exposición de los recubrimientos, se puede apreciar como el cromo duro sigue teniendo el mayor valor de módulo de impedancia $9512 \Omega.\text{cm}^2 \pm 1123 \Omega.\text{cm}^2$, si lo comparamos con los recubrimientos cerámicos, Figura 30. Sin embargo, podemos ver que la capacidad protectora del cromo duro disminuye apreciablemente a medida que pasa el tiempo, pasando de un valor de $|Z| = 30310 \Omega.\text{cm}^2 \pm 1814 \Omega.\text{cm}^2$ para un día de exposición a un valor de $|Z| = 9161 \Omega.\text{cm}^2 \pm 1975 \Omega.\text{cm}^2$, para 21 días de exposición. En relación a los recubrimientos cerámicos, se observa estos no tuvieron cambios significativos en el módulo de impedancia, si se comparan con los obtenidos a 1 día de exposición; pero si analizamos nuevamente los gráficos de Nyquist Fig. 29 a), b) y los valores de R_p de la tabla 11, podemos apreciar que los recubrimientos cerámicos aumentan su capacidad protectora a medida que transcurre el tiempo.

En la figura 30 d), muestra que una fase máxima para los recubrimientos de muestras M1, M3, M4 y M6, se encuentra en rangos de bajas frecuencias para 21 días de exposición, pero este comportamiento no fue observado para el recubrimiento de cromo duro, el cual está más desplazado a altas frecuencias. Por otro lado, y analizando el ángulo de fase máximo $\Phi_{\max}$ del cromo duro a 21 días ($\Phi_{\max} = -76^\circ$), podemos ver que hay una disminución, si lo comparamos al valor determinado para un día de exposición ($\Phi_{\max} = -57^\circ$), lo que nos da a entender que los procesos corrosivos aumentaron de forma considerable en este rango de tiempo.

Tabla 11

Comportamiento electroquímico de los recubrimientos a 1, 7, 14, 21 días de exposición en solución de NaCl 3,5% en peso.

MUESTRA	Rp 1 día	Rp 7 días	Rp 14 días	Rp 21 días
M1	374 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	810 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	599 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	625 $\Omega \cdot \text{cm}^2$
M3	2579 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	3487 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	3472 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	3621 $\Omega \cdot \text{cm}^2$
M4	1645 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	2428 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	2843 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	4490 $\Omega \cdot \text{cm}^2$
M6	1306 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	2158 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	5634 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	5738 $\Omega \cdot \text{cm}^2$
Cromo duro	34714 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	11916 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	11505,8 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	9770,1 $\Omega \cdot \text{cm}^2$

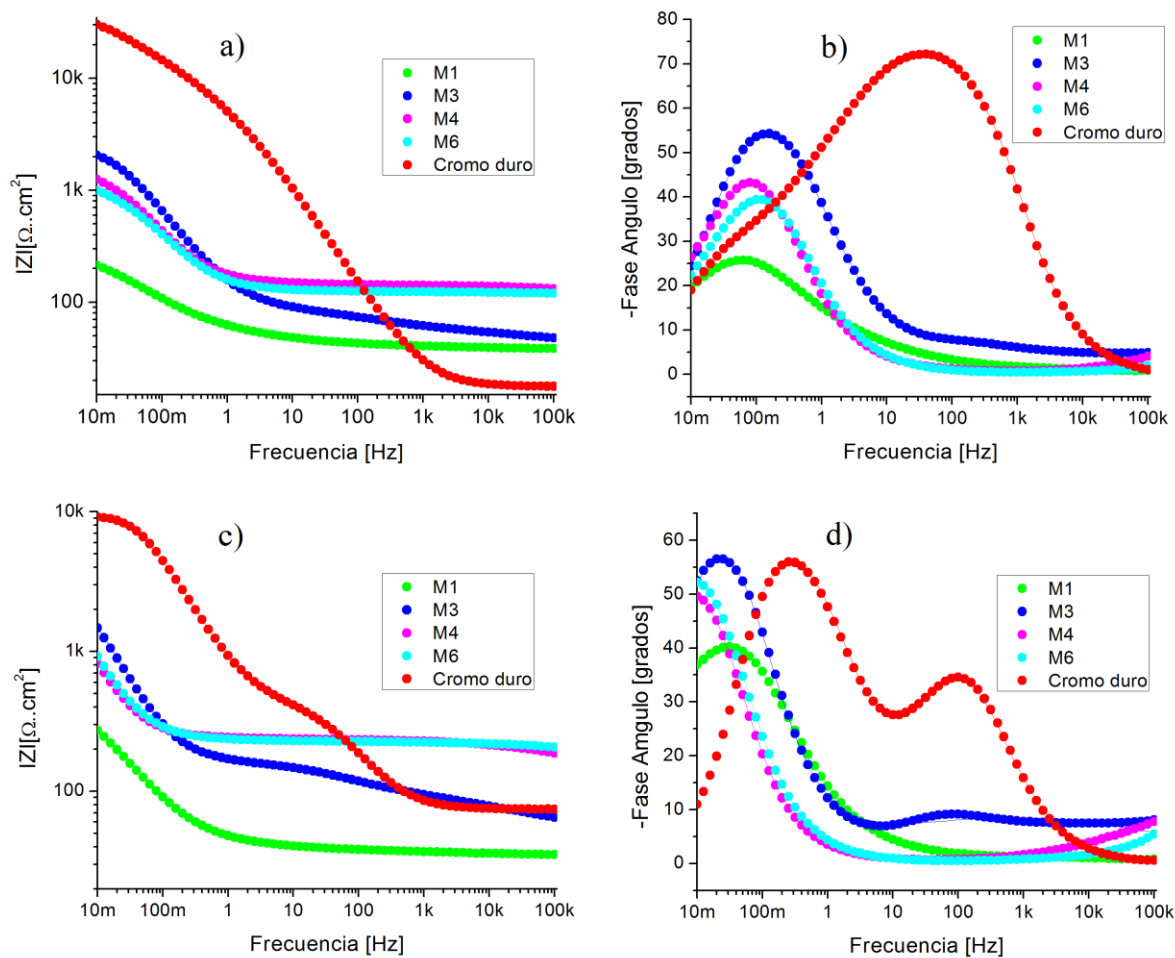


Figura 30. Diagramas de Bode para las muestras analizadas por EIS en soluciones de NaCl al 3,5% p/p. a) Módulo de impedancia después de 1 día de exposición. b) Gráficas de fase Bode después de 1 día de exposición. c) Módulo de impedancia después de 21 días de exposición. d) Gráficas de fase Bode después de 21 días de exposición.

Teniendo en cuenta los valores R_p a 21 días y observando que había un incremento a través del tiempo en los diagramas de Nyquist, se realizaron ensayos para determinar la resistencia a la polarización (R_p) sometiendo las muestras a más tiempo de exposición. En la figura 31 a) se muestran los diagramas de Nyquist para diferentes tiempos donde los recubrimientos obtuvieron

su máxima capacidad protectora. El recubrimiento M6 correspondiente al bicapa, obtuvo un valor de $R_p = 124536 \, \Omega \cdot \text{cm}^2 \pm 2483 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$, siendo el recubrimiento cerámico que mayor protección ofrece en el tiempo por encima del cromo duro. Los recubrimientos M3 y M4 obtuvieron valores de resistencia de polarización de $17314 \, \Omega \cdot \text{cm}^2 \pm 1189 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$ y $R_p = 16974 \, \Omega \cdot \text{cm}^2 \pm 1368 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$, respectivamente. Dichos valores de R_p máximos de las muestras M3 y M4 no alcanzaron a superar el máximo valor que obtuvo el cromo duro. En la figura 31 b) se puede observar que la variación del módulo de impedancia en función de la frecuencia para los recubrimientos cerámicos, es mucho menor que la del recubrimiento de cromo duro, lo cual indica o sugiere que los recubrimientos cerámicos poseen un comportamiento más resistivo. Por otro lado, en la figura 31 c) muestra como los recubrimientos cerámicos muestran valores de Φ_{max} que no supera los (-50°) . Sin embargo, dichos valores Φ_{max} para los recubrimientos cerámicos se encuentran a la frecuencia más baja evaluada (10mHz). Lo anterior, hace pensar que el mecanismo de protección de los recubrimientos cerámicos depositados mediante proyección térmica por combustión oxiacetilénica, es bastante diferente al que se puede dar en los recubrimientos metálicos de cromo duro.

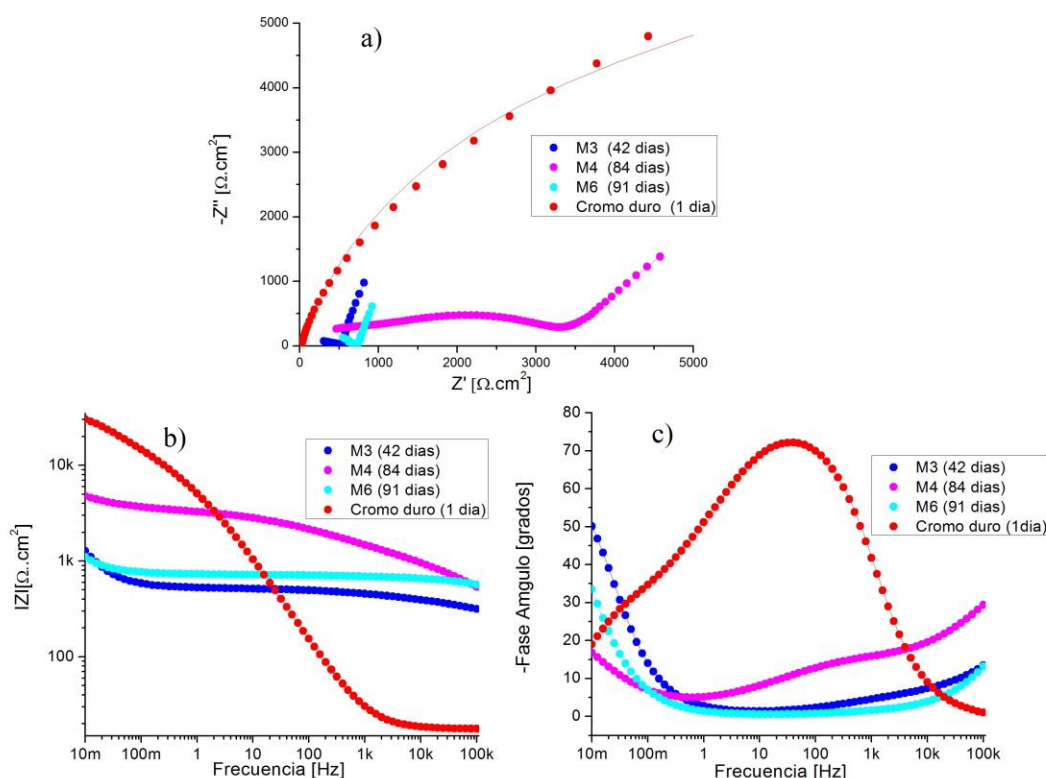


Figura 31. Impedancia en el tiempo donde R_p es el máximo valor a) Nyquist para recubrimientos M3, M4, M6, b) Módulo de impedancia recubrimientos M3, M4, M6, c) Gráficas de fase Bode recubrimientos M3, M4, M6.

A continuación, en la tabla 12 se presentan los valores de la resistencia a la polarización máxima para los recubrimientos cerámicos evaluados y se establece el cromo duro como comparación.

Tabla 12

Comportamiento electroquímico de los recubrimientos expuestos en solución de NaCl 3,5% en peso

Muestra	días de exposición	Resistencia a la polarización máxima
M3	42 días	17314 $\Omega \cdot \text{cm}^2$
M4	84 días	16974 $\Omega \cdot \text{cm}^2$
M6	91 días	124536 $\Omega \cdot \text{cm}^2$
Cromo duro	1 día	34265 $\Omega \cdot \text{cm}^2$

4.2.4 Estudio potenciodinámico de los recubrimientos. Los resultados de las pruebas de extrapolación de Tafel realizada a los recubrimientos que fueron expuestos en una solución de NaCl 3,5% en peso durante 21 días se muestran en la figura 32.

Para minimizar el error las pendientes de tafel anódica (β_A) y catódica (β_C) se determinaron a 50 mV del potencial de corrosión (E_{corr}) [D.A. Jones]. Para algunos recubrimientos las curvas catódicas fueron controladas por transferencia de masa, dando como resultado valores altos para el β [E. McCafferty].

Se evaluaron todos los recubrimientos y se observó que las curvas potenciodinámicas se caracterizan por su comportamiento activo, sin embargo, la muestra que presentó la menor densidad de corriente a los 21 días de exposición fue el recubrimiento de cromo duro. A pesar que la capacidad protectora de los recubrimientos cerámicos aumenta con el paso del tiempo de exposición y la del cromo duro disminuye con el paso del tiempo, esta no fue suficiente para que los recubrimientos cerámicos obtengan un valor menor densidad de corriente que el recubrimiento de cromo duro. Entrando en detalle, el recubrimiento cerámico M4 fue el que mejor protección ofrece desde el aspecto termodinámico ya que tiene un valor de potencial de corrosión de -717mV vs SCE, sin embargo, desde el punto de vista cinético el recubrimiento cerámico M6 (bicapa) ofrece una mejor capacidad protectora del sustrato, debido a que tiene el menor valor de densidad de corriente $2,98 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

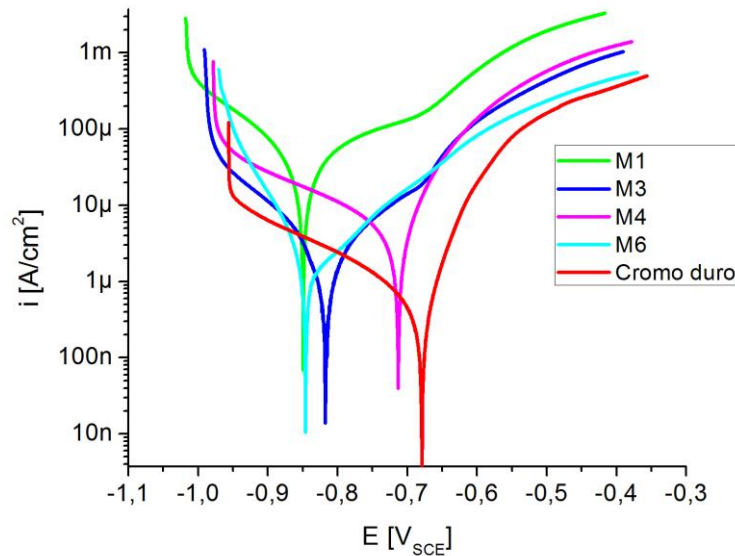


Figura 32. Curvas de tafel para recubrimientos cerámicos, cromo duro en soluciones de NaCl al 3,5% en peso, a 21 días de exposición.

Para todas las muestras se identificó la densidad de corriente y la velocidad de corrosión por medio de la ecuación de Stern Geary. [D.A. Jones] La i_{corr} se calculó con la ecuación (5).

$$i_{corr} = \frac{\beta_A \beta_C}{2.303(\beta_A + \beta_C)} * \frac{1}{Rp} = \frac{\beta}{Rp} \quad (5)$$

Luego de calculada la densidad de corriente de corrosión i_{corr} se calcula la velocidad de corrosión con la ecuación (6).

$$VC = \frac{K * i_{corr} * EW}{p} \quad (6)$$

Donde B es la constante Stern-Geary y se determina con las pendientes de tafel (β_A) anódica y $\beta(C)$ catódica, R_p es la resistencia a la polarización calculada con las pruebas de EIS, el parámetro i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión, k es la constante faradaica con un valor

de $3,27 \cdot 10^{-3}$ mm.g/ μ A.cm.año, EW es el peso equivalente 27,94 g/eq y ρ es la densidad del materia igual a 7,87g/cm³.

Las mediciones realizadas a los diferentes recubrimientos evidencian que la muestra recubierta con cromo duro obtuvo la velocidad de corrosión más baja siendo esta igual a 0.022 (mm/año). Por otro lado, las velocidades de corrosión para los recubrimientos elaboradas con materias primas cerámicas M1, M3, M4 y M6 fueron 0,789, 0,070, 0,067, 0,034 mm/año, respectivamente. El recubrimiento M1 fue el que presentó una mayor velocidad de corrosión debido a un gran número de defectos en su estructura, dentro de los cuales se destaca el gran porcentaje de porosidad.

Los resultados donde se puede observar la capacidad protectora de los recubrimientos por medio de las curvas potenciodinámicas como densidad de corriente de corrosión y velocidad de corrosión están consignado en la tabla 13.

Tabla 13

Parámetros obtenidos mediante pruebas potenciodinámicas de muestras expuestas a 3,5% en peso Solución de NaCl durante 21 días.

Muestra	E _{CORR} (mV)	I _{CORR} (μ A/cm ²)	β_A (mV/dec)	β_C (mV/dec)	VC (mm/año)
M1	-850	68.1	274	152	0,789
M3	-817	6.12	110	95	0,070
M4	-717	5.85	80	248	0,067
M6	-846	2.98	133	56	0,034
CROMO DURO	-679	1.90	53	225	0,022

Luego de realizar las mediciones la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica a 21 días, se evaluó la superficie del recubrimiento M3 donde se pudo determinar que la superficie contenía zonas con alúmina proveniente de los polvos atomizados esféricos Oerlikon Metco105 SFP

figura 33 a). En la figura 33 b) se registra la composición de los poros donde salen los productos de corrosión generados en la interfase entre el sustrato y el recubrimiento. En la figura 33c) se puede observar la composición de TiO_2 de las zonas que contienen los splats provenientes de los polvos aglomerados TiO_2 -US. En la figura 33 d) se observa a 10000 aumentos una abertura en la superficie del recubrimiento donde salen los productos de corrosión lo que indica que la zona está conectada a los poros del recubrimiento y la interface recubrimiento sustrato, en la figura 33 e) se señalan las zonas evaluadas para determinar los elementos que se encuentran en la superficie del recubrimiento.

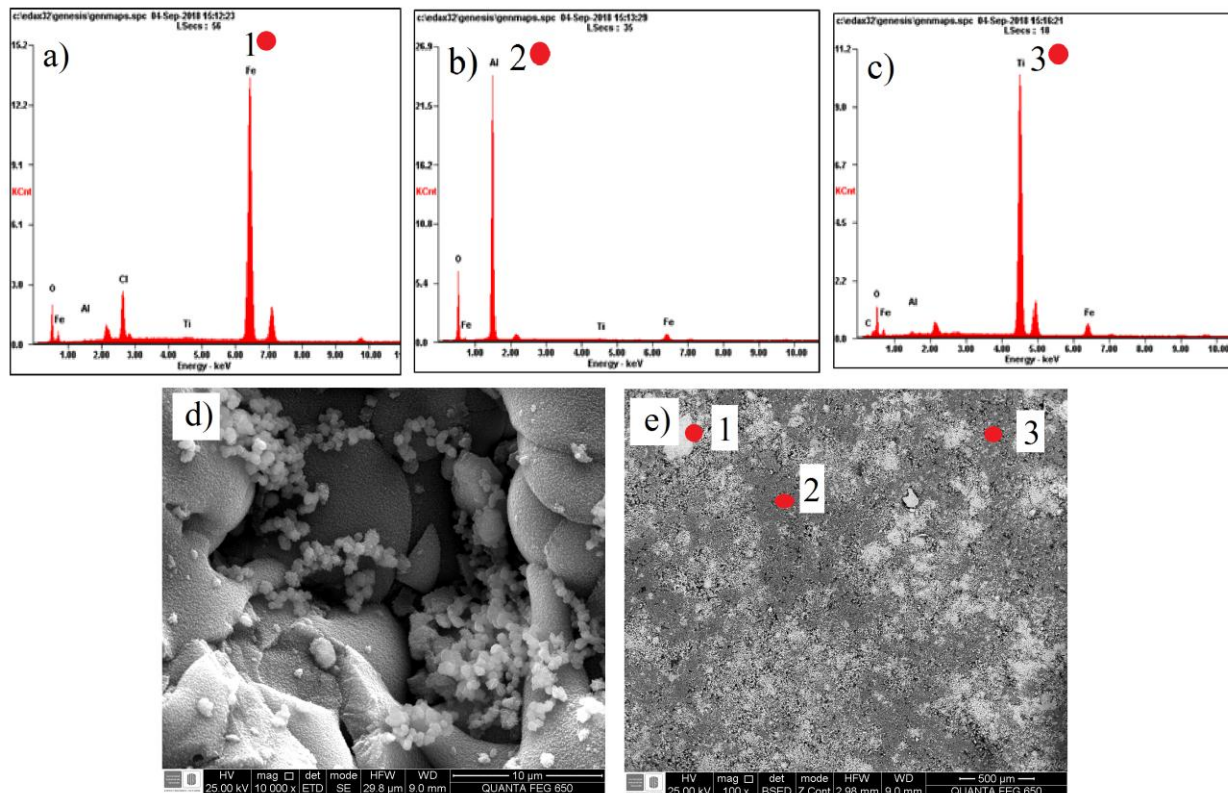


Figura 33. Muestra M3 luego del ensayo EIS a) EDS de las zonas que contienen splats Al_2O_3 , b) EDS de las zonas que contienen productos de corrosión, c) EDS de las zonas que contienen

splats de TiO_2 , d) productos de corrosión en la superficie, e) zonas en la superficie donde se evaluó la composición.

En la figura 34 se pueden observar los productos de corrosión que se generan en la interfase sustrato recubrimiento donde se pudo evidenciar una capa más gruesa en la superficie de la muestra M3 con un color más intenso y de color naranja debido a los óxidos de hierro que se formaron y difundieron a través de los poros y grietas del recubrimiento hasta llegar a la superficie.

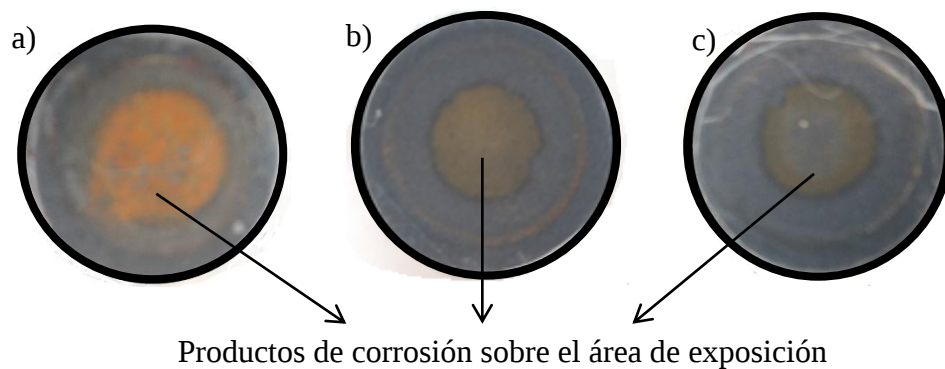


Figura 34. Muestras después de 21 días de exposición con solución de NaCl al 3,5% en peso a) muestra M3, b) muestra M4, c) muestra M6.

5. Conclusiones

Se procesaron en el laboratorio materias primas de $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Cr}_2\text{O}_3$ y de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, para la elaboración de recubrimientos mediante proyección térmica con llama oxiacetilénica, así como a partir de materias primas comerciales Oerlikon Metco 6221TM y Oerlikon Metco 131VFTM y se pudo establecer que:

- El proceso de atomización de las materias primas utilizando la antorcha de proyección térmica con llama oxiacetilénica es adecuado para transformar partículas de forma irregular y planos de fractura en la superficie en partículas esféricas, debido a que las partículas al pasar por la llama se funden formando una gota la cual rota sobre su eje por las fuerzas de arrastre generada por los gases y la llama. Por otra parte, la morfología de la materia prima proveniente de escorias de fundición, además de ser esféricas presentaron poros en su superficie, lo que les permitió ser infiltrados con partículas de menor tamaño.
- El proceso de aglomeración de nano partículas por peletización en tambor rotatorio es adecuado para la producción de materias primas que puedan ser utilizadas en la elaboración de recubrimientos con estructura bimodal ya que con las condiciones de proyección térmica adecuadas, se puede fundir la micropartícula en la superficie y conservar la estructura nanométrica en el centro.
- Los recubrimientos elaborados a partir de escorias de fundición son altamente porosos dada la dificultad de fundir las partículas en la llama oxiacetilénica y por lo tanto, su desempeño tribológico y su capacidad para proteger al sustrato de efectos corrosivos es muy baja.

- En los recubrimientos de composición química AT-40, las bajas propiedades mecánicas, así como la alta porosidad en su estructura les confieren un desempeño tribológico que aunque es mayor que el de los recubrimientos elaborados a partir de escorias de fundición, sería insuficiente para poder remplazar al cromoduro.
- Los recubrimientos AT-13 de estructura altamente bimodal y superficie pulida, mostraron un desempeño tribológico del mismo orden de magnitud que el del cromoduro y su capacidad protectora frente a la corrosión es muy superior a este, especialmente cuando son dispuestos como recubrimiento superior de una bicapa cuyo recubrimiento base es de estructura monomodal o convencional y están expuestos a salmueras durante largos periodos de tiempo.
- En general, la capacidad protectora de los recubrimientos elaborados por proyección térmica con llama oxiacetilénica, aumentó con el paso del tiempo debido a que su porosidad permite el paso de los agentes corrosivos hacia el sustrato metálico generando productos de corrosión que difunden hacia la superficie del recubrimiento sellando los poros de su estructura y por lo tanto, disminuyendo la permeabilidad del electrolito con el paso del tiempo. Sin embargo, los recubrimientos que tienen una alta porosidad permiten un mayor paso del electrolito hacia el sustrato generando una gran cantidad de productos de corrosión en la interfaz entre el sustrato metálico y el recubrimiento cerámico, que ocasionan el desprendimiento del recubrimiento.

6. Recomendaciones

Se recomienda utilizar la técnica de proyección térmica por plasma atmosférico para hacer recubrimientos a partir de las escorias de fundición atomizadas e infiltradas con nanopartículas de alúmina, de tal forma que se pueda suministrar más energía a la materia prima y de esta forma lograr una mejor fusión entre partículas. Este material por ser un residuo industrial, por su composición química y por la posibilidad que brinda de infiltrar nanopartículas puede ser una excelente alternativa para lograr recubrimientos de alto desempeño tribológico, a bajo costo y con un impacto ambiental favorable.

Bibliografía

- Abdi S. y Lebaili S. (2009). Alternative to chromium, a hard alloy powder NiCrBCSi (Fe) coatings thermally sprayed on 60CrMn4 steel. Phase and comportements, Physics Procedia, 2 (3), p. 1005-1014.
- A. V. Pinzón, K. J. Urrego, A. G. Hernández, M. R. Ortiz, F. V. Galvis. (2018) Corrosion protection of carbon steel by alumina-titania ceramic coatings used for industrial applications, Ceramics International.
- Arias J. A., Vargas Galvis F., López M. E. (2014). Aglomeración de partículas nanométricas de ZrO_2 mediante peletización en tambor para uso en proyección térmica por llama oxi-acetilénica, Revista Colombiana de Materiales. (5). 290-295.
- ASTM C618 - 03. (2003). Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete.
- ASTM E2109 - 01(2014) Standard Test Methods for Determining Area Percentage Porosity in Thermal Sprayed Coatings.
- ASTM E1920 - 03(2014) Standard Guide for Metallographic Preparation of Thermal Sprayed Coatings.

ASTM G3 (2014). Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing.

ASTM G99 - 17 Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus.

ASTM C1327 (2015). Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics

ASTM G3-89, “Standard practice for conventions applicable to electrochemical measurements”, ASTM Stand., vol. i, no. Reapproved 2010, pp. 1–9, 2010.

Baiamonte L., Pulci G., Hlede E., Marra F. y Bartuli C. (2014). Thermal spray coatings for corrosion and wear protection of naval Diesel engines components, *La Metallurgia Italiana*, (6), 9-13.

Bolelli G., Giovanardi R., Lusvarghi L. y Manfredini T. (2006). Corrosion resistance of HVOF-sprayed coatings for hard chrome replacement, *Corrosion Science*, 48, (11), 3375-3397.

Budov, V. V. (1994). Hollow Glass Microspheres: Use, Properties, and Technology (Review). *Glass and Ceramics*. 51. (7-8). 230-235.

- Cano C., Garcia E., Fernandes A. L., Osendi M. I. y Miranzo P. (2008). Mullite/ZrO₂ coatings produced by flame spraying, *Journal of the European Ceramic Society*, 28, 2191–2197.
- D.A. Jones, On the so-called linear polarization method for measurement of corrosion rates, *Corrosion* 28 (1972) 180–181, <https://doi.org/10.5006/0010-931228.5.180>.
- Davis J. R. (2004). *Handbook of Thermal Spray Technology*, Ohio, United States, ASM International.
- Espallargas N., Berget J., Guilemany J. M., Benedetti A. V. y Suegama P. H. (2008). Cr₃C₂–NiCr and WC–Ni thermal spray coatings as alternatives to hard chromium for erosion–corrosion resistance, *Surface and Coatings Technology*, 202, (8), p. 1405-1417.
- Fauchais P. y Vardelle A. (2012). *Advanced Plasma Spray Applications*, Rijeka, Croatia, InTech Europe.
- Fauchais P., Etchart-Salas R., Rat V., Coudert J. F., Caron N. y Wittmann-Ténèze K. (2008). Parameters Controlling Liquid Plasma Spraying: Solutions, Sols, or Suspensions, *Journal of Thermal Spray Technology*, 17(1), 31–59.
- Fauchais P. L., Heberlein J. V. R. y Boulos M. I. (2014). *Thermal Spray Fundamentals, From powder to part*, New York, United States, Springer Science & Business Media.

- Gell M., Jordan E.H., Sohn Y.H., Goberman D., Shaw L. y Xiao T.D. (2001). Development and implementation of plasma sprayed nanostructured ceramic coatings, *Surface and Coatings Technology*, 146-147, 48-54.
- Gell, M., Jordan, E. H., Sohn, Y. H., et al., “Development and implementation of plasma sprayed nanostructured ceramic coatings”, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 146–147, pp. 48–54, 2001
- Ghahramani M.R., Garibov A. A. y Agayev T. N. (2014), Production and quality control of radioactive yttrium microspheres for medical applications. *Applied Radiation and Isotopes*. 85. 87–91.
- González A. G. (2014). Estudio del comportamiento a alta temperatura de recubrimientos nanoestructurados elaborados por proyección térmica por combustión y plasma a partir de polvos y suspensiones. Tesis de Doctorado. Universidad de Antioquia. Colombia.
- González A. G. (2008). Estudio de la influencia de las propiedades físicas y mecánicas en el comportamiento tribológico de recubrimientos duros para herramientas de corte y procesamiento de polietileno, Tesis de Maestría en Ingeniería, Universidad de Antioquia, Colombia,.
- Herman, H. (1991). Powders for thermal spray technology, *KONA Powder Part*. 9 (9). 187–199.

Inframat.com (s.f.). recuperado de <http://www.inframat.com/products/S2613S.htm>.

Kato, T. et al. (2004). Effect of Core Materials on the Formation of Hollow Alumina Microspheres By Mechanofusion Process”. J. Am. Ceram. Soc. 87 (1) 60-67.

Koon Aw P., Boon Hee T., Taylor M., Weston M. y Yip J. (1999). Hard Chrome Replacement by HVOF Sprayed Coatings, SIMTech Technical Report (PT/99/002/ST), Surface Technology Group, Process Technology Division.

Levy A. y Kalman H. (2001). Handbook Of Powder Technology, Volume 10, Handbook of covering and handling of particulate solids. Amsterdam. Netherlands Elsevier Science.

Lima R. S. y Marple B. R. (2007). Thermal spray coatings engineered from nanostructured ceramic agglomerated powders for structural, thermal barrier and biomedical applications: A review, Journal of Thermal Spray Technology, 16(1), 40–63.

Litster J. y Ennis B. (2004). The science and engineering of granulation process. Springer Science & Business Media.

Luo H., Goberman D., Shaw L. y Gell M. (2003). Indentation fracture behavior of plasma-sprayed nanostructured Al_2O_3 -13wt.% TiO_2 coatings, Materials Science and Engineering: A, 346, (1-2), 237-245.

- Luo, H., Goberman, D., Shaw, L., et al., "Indentation fracture behavior of plasma-sprayed nanostructured Al_2O_3 -13wt.% TiO_2 coatings", Mater. Sci. Eng. A, vol. 346, no. 1-2, pp. 237-245, 2003.
- Matsunaga T., Kim J. K., Hardcastle S. y Rohatgi, P. K. (2002). Crystallinity and Selected properties of fly ash particles. Materials Science and Engineering: A. 325 (1-2). 333-343.
- McWilliams A. (2018). High-performance ceramic coatings: North American Markets and Technologies, Business Communications Company Inc.-BCC research, Report Code: AVM015J.
- Moore S. (2003). Hard-Chrome Plating... Its Past, Present and Future, PF Products Finishing.
- M. Stern, A.L. Geary, Electrochemical polarization; I. Polarization curves, J. Electrochem.Soc. 104 (1957) 56-63.
- N. Serres, F. Hlawka, S. Costil, C. Langlade, F. MacHi, Corrosion properties of in situ laser remelted NiCrBSi coatings comparison with hard chromium coatings, J. Mater. Process. Technol. 211 (2011) 133-140,
- Oerlikon Metco, (s.f.). <https://www.oerlikon.com/metco/en/products-services/coating-materials/coating-materials-thermal-spray/oxide-ceramics/>.

- Pawlowski L. (2008). The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings, Sussex, England, John Wiley & Sons.
- Pietsch, W. (2005). Agglomeration In Industry: Occurrence And Applications, Dürkheim, Germany, WILEY- VCH Verlag GmbH & Co. KgaA.
- Pinzón A. V., Urrego K. J., Gonzalez Hernandez A. Rincón Ortiz M., Vargas Galvis F. (2018). Corrosion protection of carbon steel by alumina-titania ceramic coatings used for industrial applications, *Ceramics International*, 44, (17), 21765-21773.
- Poirier T. y Quercia G. (2015). Formation of Hollows vitreous and Semi-crystalline microspheres in slag flame spraying. *Ceramics International*. 41 (1). 369-377.
- Quercia G. (2007). Synthesis and Characterization of Ceramic Microspheres. Tesis de Maestría, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.
- Rhodes, M. (2008). Introduction To Particle Technology. Sussex. England. John Wiley & Sons, Ltd.
- Rodríguez L, Ferrer M., Vargas F. y Peña G. (2017). Projection parameters for zirconia-alumina-ceria coatings made by flame spraying from results of numerical simulation, *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series* 935, (012022), 1-6,

Rojas Cruz M. C. (2008). El cromado un proceso de dos caras. *Revista Metal Actual*, (7), 52-57.

Sahab, A. R. M., Saad, N. H., Kasolang, S., et al., “Impact of plasma spray variables parameters on mechanical and wear behaviour of plasma sprayed Al_2O_3 3%wt TiO_2 coating in abrasion and erosion application”, *Procedia Eng.*, vol. 41, no. Iris, pp. 1689–1695, 2012

Sahraoui T., Fenineche N. E., Montavon G. y Coddet C. (2004). Alternative to chromium: characteristics and wear behavior of HVOF coatings for gas turbine shafts repair (heavy-duty), *Journal of Materials Processing Technology*, 152 (1), 43-55.

Salman A., Hounslow J. y Seville J. (2007). *Handbook Of Powder Technology*, Volume 11, Granulation, Oxford. United Kingdom. Elsevier Science Ltd.

Sastry, K., Dontula, P. y Hosten, C. (2003). Investigation of the layering mechanism of agglomerate growth during drum pelletization. *Powder Technol.* 130. (1–3). 231–237.

Siegmann S., Brandt O. C. y Margadant N. M. (2000). *Tribological Requirements of Thermally Sprayed Coatings for Wear Resistant Applications*, Montreal, Canada, ASM International Thermal Spray Society.

Siegmann S. y Albert C. (2013). 100 years of thermal spray: About the inventor Max Ulrich Schoop, *Surface and coating, Technology*, 220, 3-13.

- Snow R. H., Allen T., Ennis B. J. y Litster J. (1997). Perry's Chemical Engineers' Handbook Section 20, Size Reduction and Size Enlargement. Nw York. United States, McGraw-Hill.
- Sugama T., Carciello N. R., Nayberg T. M., Unocall y Brothers L. E. (1995). Mullite Microsphere- filled Lightweight Calcium Phosphate Cement Slurries for Geothermal Wells: Setting and properties. Cement and Concrete Research. 25. (6). 1305-1310.
- Tabares et al. (2014). Estudio de las propiedades físicas y químicas de recubrimientos de TiO_2 elaborados mediante proyección térmica por combustión oxiacetilénica a partir de polvos nanométricos, Revista Colombiana de Materiales (5), 277-283,
- Thomas A. (2004). High-performance ceramic coatings: Markets and Technologies, Business Communications Company Inc.-BCC research, Report Code: AVM015C.
- Tomas J. (2014). Size Enlargement, Agglomeration. http://www.mvt.ovgu.de/mvt_media/Vorlesungen/Lecture_MPE/Fig_MPE_7.pdf
- Vargas F., Ageorges H., Fauchais P., Fournier P. y Lopez M. E. (2010). Mechanical and tribological performance of Al_2O_3 - TiO_2 coatings elaborated by flame and plasma spraying, Surface & Coating Technology, 205, (4), 1132-1136.

- Vargas F., Ageorges H., Fauchais P., López M. E. y Calderon J. A. (2013). Permeation of saline solution in Al_2O_3 -13 wt.% TiO_2 coatings elaborated by atmospheric plasma spraying, *Surface and Coatings Technology*, 220, 85-89.
- Vargas F. (2010). Élaboration de couches céramiques épaisses à structures micrométriques et nanométriques par projections thermiques pour des applications tribologiques, Tesis de Doctorado, Université de Limoges, Francia.
- Wang M. y Shaw L. L. (2007). Effects of the powder manufacturing method on microstructure and wear performance of plasma sprayed alumina-titania coatings, *Surface and Coatings Technology*, 220, (1), 34-44.
- Wang Y., Tian W., Zhang T. y Yang Y. (2010). Electrochemical corrosion behavior of plasma sprayed Al_2O_3 - 13% TiO_2 coatings in aqueous hydrochloric acid solution, *Materials and Corrosion*, 61, (7), 611-617.
- Yang X. y Chaki T. (1996). Hollow Lead Zirconate microspheres prepared by sol- gel/emulsion technique”, *Materials Science and Engineering B*. 39 (2). 123-128.
- ZPlot for windows, Electrochemical Impedance Software Operational Manual, Version 2.6, chapter 8, Scriber Associates, inc, 2001.

F. Vargas, H. Ageorges, P. Fauchais, M.E. López, J.A. Calderon, Permeation of saline solution in Al_2O_3 -13 wt. % TiO_2 coatings elaborated by atmospheric plasma spraying, Surf. Coatings Technol. 220 (2012) 85–89.

Y. Wang, W. Tian, T. Zhang, Y. Yang. Electrochemical corrosion behavior of plasma sprayed Al_2O_3 -13 TiO_2 coatings in aqueous hydrochloric acid solution. Mater. Corros. 61–7 (2010) 611.