

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

FREDDY VARGAS GALVIS

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
INGENIERIA METALURGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES
BUCARAMANGA

2012

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

FREDDY VARGAS GALVIS

Trabajo de Grado presentado como requisito para optar al título de

INGENIERO METALURGICO

DIRECTOR
CUSTODIO VÁSQUEZ QUINTERO
Ingeniero Metalúrgico, M-Sc.

CODIRECTOR
FABIO VARGAS GALVIS
Ingeniero Metalúrgico, Ph.D

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
INGENIERIA METALURGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES
BUCARAMANGA
2012

DEDICATORIA

A mi mamá por todo su esfuerzo

AGRADECIMIENTOS

A mis padres por creer en mí.

A mi director de proyecto el profesor Custodio Vásquez Quintero por su colaboración y asesoramiento durante todo el tiempo que duro mi proyecto y por la formación académica.

A mi codirector de proyecto, Fabio Vargas Galvis por sus consejos, por la paciencia, por la colaboración, apoyo y asesoramiento durante todo el proyecto.

Al Grupo de Investigaciones Pirometalúrgicas y de Materiales (GIPIMME), por haberme acogido y hacerme sentir como un integrante del grupo durante mi proceso de pruebas en la Universidad de Antioquia.

A la profesora María Esperanza López por su amabilidad.

A los estudiantes de la universidad de Antioquia Roger Alain Cardona y Edward Restrepo.

A mis compañeros de estudio Jairo Iván, Jairo Rafael Sebá, Narcés, Manuel, Reinaldo, Lida Patricia, Milathy.

A los técnicos de laboratorio Ambrosio, Mario y Javier

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	14
1. DESCRIPCIÓN DE LA INVESTIGACION.....	15
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	15
1.2 ESTADO DEL ARTE.....	15
1.3 OBJETIVOS.....	17
1.3.1 Objetivo General.....	17
1.3.2 Objetivos Específicos.....	17
2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA.....	18
2.1 MATERIALES CERAMICOS.....	18
2.1.1 Alúmina.....	18
2.2 PROYECCIÓN TÉRMICA.....	20
2.2.1 Proyección Térmica Mediante Combustión.....	23
2.2.2 Propiedades de los Recubrimientos Elaborados por Proyección Térmica....	24
2.3 ESFUERZOS TÉRMICOS Y CHOQUE TÉRMICO.....	24
2.3.1 choque térmico de materiales frágiles.....	25
2.3.2 prueba de choque térmico:.....	25
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	27
3.1 PREPARACIÓN DEL SUSTRATO.....	28
3.2 PREPARACIÓN DE LOS POLVOS.....	28
3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS CERÁMICOS.....	29
3.3.1 Análisis Químico de los Polvos.....	29
3.3.2 Análisis Morfológico de los Polvos.....	29
3.3.3 Análisis de Distribución de Tamaño de Partícula.....	30
3.3.4 Análisis de Fases Presentes en los Polvos.....	30
3.4 ELABORACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS POR PROYECCIÓN TÉRMICA POR COMBUSTIÓN.....	30
3.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	33

3.5.1 Caracterización Físico-Química de los Recubrimientos	33
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	35
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS UTILIZADOS PARA LA ELABORACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	35
4.1.1 Polvos de Níquel 21021	35
4.1.2 Polvos de Alúmina	35
4.1.3 Polvos de Al ₂ O ₃ -SiO ₂ Composición A.....	37
4.1.4 Polvos de Al ₂ O ₃ -SiO ₂ Composición B	38
4.1.5 Polvos de Al ₂ O ₃ -SiO ₂ Composición C.....	40
4.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS MEDIANTE PROYECCIÓN TÉRMICA POR COMBUSTIÓN	42
4.2.1 Medida de los Espesores de los Recubrimientos	42
4.2.2 Caracterización de la Porosidad de los Recubrimientos Obtenidos por Proyección Térmica	43
4.2.3 Determinación de la Rugosidad de la Superficie de los Recubrimientos Obtenidos por Proyección Térmica.....	44
4.2.4 Fases Presente en los Recubrimientos Elaborados por Proyección Térmica	44
4.3 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA AL CHOQUE TÉRMICO DE LOS RECUBRIMIENTOS	49
5. CONCLUSIONES	54
6. RECOMENDACIONES.....	56
BIBLIOGRAFÍA.....	57

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades Físicas y Mecánicas de la Alúmina.....	18
Tabla 2. Propiedades Físicas y Mecánicas de la Mullita	20
Tabla 3. Principales Características de Recubrimientos Obtenidos Mediante las Diferentes Técnicas de Proyección Térmica.....	22
Tabla 4. Propiedades mecánicas del sustrato a recubrir.....	28
Tabla 5. Condiciones de proyección para la elaboración del material de anclaje, Níquel (21021)	31
Tabla 6. Condiciones de proyección de los polvos A	31
Tabla 7. Condiciones de proyección de los polvos B	32
Tabla 8. Condiciones de proyección de los polvos C	32
Tabla 9. Se describe la codificación asignada a las muestras, la cual fue determinada teniendo en cuenta las condiciones de proyección.....	33
Tabla 10. Composición química en porcentaje en peso de alúmina.....	36
Tabla 11. Composición en porcentaje en peso de los Polvos A.....	37
Tabla 12. Composición en porcentaje en peso de los polvos B	39
Tabla 13. Espesores de los recubrimientos medidos en micrómetros.....	42
Tabla 14. Porosidad promedio de los recubrimientos.....	43
Tabla 15. rugosidad superficial medida en micrometros	44
Tabla 16. Registro de las probetas antes y después de aplicados los ciclos térmicos	50
Tabla 17. Registro de las probetas antes y después de aplicados los ciclos térmicos	50
Tabla 18. Registro de las probetas antes y después de aplicados los ciclos térmicos	51
Tabla 19. Registro de las probetas antes y después de aplicados los ciclos térmicos	52

LISTA DE FIGURAS

Figura. 1	Diagrama de fases del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	19
Figura. 2	Metodología experimental para el desarrollo de la investigación	27
Figura. 3	Molino centrífugo con bolas de circonia	29
Figura. 4	cámara de proyección térmica y antorcha Terodyn 2000	30
Figura. 5	Proceso de elaboración del recubrimiento en la cámara de proyección térmica Areste 1	33
Figura. 6	Cortadora ISOMET 1000 y Microscopio Electrónico de Barrido	34
Figura. 7	Medida de la rugosidad.....	34
Figura. 8	Imagen de MEB para los polvos de Alumina a) 250x y b) 2500x.....	35
Figura. 9	Grafico representativo de la distribución de tamaño de las partículas de alumina.	36
Figura. 10	Espectro de difracción de rayosX, del polvo de alumina.....	36
Figura. 11	Imagen registrada con el MEB a los polvos composicion A. a)100X b) 250X c) 2500X.....	37
Figura. 12	Grafico representativo de la distribución de tamaño de partículas polvos A	38
Figura. 13	Espectro de difracción de Rayos X de los polvos A.....	38
Figura. 14	Imagen de las partículas de polvo B registrada en el Microscopio Electrónico de Barrido.....	39
Figura. 15	Curva de distribución de tamaño de partículas de los polvos B.....	39
Figura. 16	Espectro de difracción de Rayos X de los polvos B.....	40
Figura. 17	partículas de los polvos C observadas en el MEB a) 250x, b)2500x	41
Figura. 18	Evaluación de la distribución de tamaño de partícula por la técnica de difracción láser de las polvos C	41
Figura. 19	Espectro de difracción de rayosX, del polvo C.....	42
Figura. 20	Espectro de difracción de rayos x del recubrimiento A1	45
Figura. 21	Picos representativos de las fases presentes en el recubrimiento cerámico A2	45
Figura. 22	Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento B1	46

Figura. 23 Picos representativos de las fases presentes en el recubrimiento cerámico B2.....	47
Figura. 24 Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento C1.....	47
Figura. 25 Picos representativos de las fases presentes en el recubrimiento cerámico C2.....	48
Figura. 26 Horno eléctrico.....	49

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA AL CHOQUE TÉRMICO DE RECUBRIMIENTOS CERÁMICOS DE $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ELABORADOS POR PROYECCIÓN TÉRMICA *

AUTOR: FREDDY VARGAS GALVIS **

PALABRAS CLAVE: Recubrimientos cerámicos, Recubrimientos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$, Proyección térmica por combustión, Propiedades térmicas, Fases

DESCRIPCION:

Se evaluó la resistencia al choque térmico de recubrimientos cerámicos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, elaborados mediante proyección térmica por combustión oxiacetilénica. Para la elaboración de los recubrimientos se utilizó como materia prima tres polvos diferentes. El primero de ellos, codificado como polvo A está compuesto por 54.13% de Al_2O_3 y 45.86% de SiO_2 . El segundo polvo denominado B, fue obtenido a partir de la mezcla mecánica de los polvos A con alúmina. El tercer polvo codificado como C corresponde al producto de la fusión y posterior molienda del polvo B. Por cada tipo de polvo se elaboraron dos recubrimientos a diferente distancia de proyección (9 y 7,5 cm), para un total de seis muestras que fueron sometidas a ciclos sucesivos de choque térmico, inicialmente a 650 °C y posteriormente a 850 °C.

La composición química y fases presentes en cada polvo, así como las fases que los constituyen, la distribución de tamaño de partícula y su morfología fueron evaluadas con el fin de establecer el efecto de estas características, sobre las propiedades físicas, estructurales y mecánicas de los recubrimientos. Las fases presentes en cada recubrimiento fueron determinadas mediante difracción de rayos x y se evaluó para cada uno de ellos la rugosidad, el espesor, la porosidad y la resistencia al choque térmico, éste último se determinó sometiendo cada una de las muestras a ciclos sucesivos de calentamiento en un horno eléctrico, con posterior enfriamiento brusco en agua.

Resultados

Los resultados de los análisis mostraron que los recubrimientos elaborados tienen una excelente resistencia al choque térmico a 650°C (más de 200 ciclos), no obstante, cuando son expuestos a choques térmicos desde 850°C la resistencia disminuye considerablemente. La porosidad, el espesor y las fases presentes en el recubrimiento juegan un papel muy importante para la resistencia a los ciclos térmicos.

*Trabajo de Grado

**Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales.
Director: CUSTODIO VASQUEZ QUINTERO; Co-director: FABIO VARGAS GALVIS

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF THERMAL SHOCK RESISTANCE OF Al₂O₃-SiO₂ CERAMIC COATINGS ELABORATED BY OXY-FUEL THERMAL SPRAYING PROCESS

AUTHOR: FREDDY VARGAS GALVIS

KEY WORDS: Al₂O₃-SiO₂ ceramic coatings, Mullite, coatings, flame spraying, thermal shock resistance

DESCRIPTION:

The thermal shock resistance of Al₂O₃-SiO₂ ceramic coatings elaborated by oxyacetylene flame spraying process was studied. In order to elaborate the coatings three different powders were used as raw material. The first one, codified as powder A is constituted by Al₂O₃ 45.86 wt.% SiO₂. The second powder called B, was obtained from the mechanical mixing of the powders A with alumina to obtain a chemical composition of Al₂O₃-27.68 wt.% SiO₂. The third powder codified as C was obtained by sintering (1600 °C during 1 hour) and crushing the powder B. For each type of powder two coatings were elaborated using a mixture of oxygen/acetylene of 37,6 /21,2 liters per minute respectively and two different spray distance (9 and 7.5 cm).

The chemical composition and phases present in each powder, as well as their particle size distribution and morphology were evaluated in order to establish their effect on the physical, structural and mechanical properties of coatings. The phases present in each coating were determined by x-ray diffraction, roughness was measured using a profilometer, measures of its thickness and porosity were realized on the cross section by image analysis and the thermal shock resistance was determined by heating at 650°C and subsequently fast cooling to room temperature using water. Due to the excellent thermal shock resistance of these coatings to 650°C, the heating temperature was increased at 850°C.

Results

The results obtained showed that the coatings produced have an excellent thermal shock resistance at 650 °C (over 200 cycles), however, when exposed to thermal shock from 850 °C its resistance decreases considerably. The porosity, thickness and the phases present in the coating have an important role in resistance to thermal cycles.

*Trabajo de Grado

**Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales.
Director: CUSTODIO VASQUEZ QUINTERO; Co-director: FABIO VARGAS GALVIS

INTRODUCCION

Los materiales cerámicos juegan un papel muy importante en la industria, los avances tecnológicos han permitido su inclusión en diferentes campos donde las propiedades de los metales no son suficientes para lograr un buen desempeño, por esta razón, se estudian diferentes técnicas para la elaboración de materiales que complementen sus propiedades y mejoren su desempeño en los diferentes campos de aplicación para los que están propuestos.

En los procesos industriales donde los metales sufren de corrosión a altas temperaturas, los materiales cerámicos pueden mejorar su vida útil, ya que estos últimos poseen buena resistencia a alta temperatura y la técnica de proyección térmica puede ser utilizada para depositarlos sobre superficie metálicas. Como alternativa tecnológica en este proyecto se pretende evaluar recubrimientos cerámicos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ y determinar si pueden soportar ciclos térmicos para mejorar la vida útil de metales expuestos a cambios de temperatura.

Este proyecto consta de cuatro partes

La primera consiste en la obtención, procesamiento y caracterización de los polvos utilizados como materia prima para la elaboración de los recubrimientos. Para la caracterización de los polvos se utilizaron las técnicas de espectrometría de fluorescencia de rayos X por longitud de onda dispersiva, microscopía electrónica de barrido, difracción láser y difracción de rayos X.

La segunda, parte consta de la elaboración de los recubrimientos por medio de la técnica de proyección térmica con llama oxiacetilénica, utilizando la cámara de proyección Arete 1 de la Universidad de Antioquia.

La tercera parte se trata de la caracterización de recubrimientos utilizando las técnicas de microscopía electrónica de barrido, microscopía óptica y difracción de rayos X.

Por último se hicieron las pruebas de choque térmico, proporcionándole al recubrimiento ciclos térmicos hasta el punto de falla, los datos son presentados en el numeral 4. Resultados y análisis de resultados.

1. DESCRIPCIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En los últimos años los materiales del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ han venido siendo utilizados en hornos, sistemas de calefacción, aislantes eléctricos, en revestimientos de termocuplas y crisoles entre otros componentes, gracias a la excelente resistencia al choque térmico que poseen y a sus buenas propiedades mecánicas especialmente cuando la fase que los constituye es la Mullita.

Este tipo de materiales normalmente son producidos por síntesis o mediante fusión en horno de arco eléctrico, a partir de mezclas de alúmina y sílice de alta pureza. Para el caso de la síntesis existen varios métodos de producción de compuestos del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, entre ellos el de reacción y posterior sinterizado de polvos mezclados mecánicamente, el de tratamiento hidrotérmico y el de deposición de vapor. Independiente del método utilizado para la producción del material, la fabricación de piezas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ se realiza normalmente mediante prensado, lo que permite obtener varillas, tubos y placas, todos estos en volumen.

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

1.2 ESTADO DEL ARTE

La modificación de superficies mediante la utilización de capas duras inicio en 1930 con la obtención de nitruros producidos por reacción química entre algunos de los elementos constituyentes de aleaciones ferrosas y la atmosfera de nitrógeno gaseoso a alta temperatura en las que eran tratadas, lo que proporcionaba una superficie de mayor dureza que el resto del material; no obstante, la utilización de recubrimientos duros como mecanismo para mejorar la resistencia superficial de los materiales se dio a mediados del siglo XX. La industrialización generada por la segunda guerra mundial provoco el desarrollo de procesos de evaporación física en vacio y de la física del plasma, que

condujeron a los procesos más utilizados hoy en día para la aplicación de recubrimientos de alta dureza, como son: la proyección térmica de partículas calentadas por una corriente de plasma en 1955, los procesos de deposición física de vapor asistidos por plasma en 1970 y los procesos de deposición química de vapor asistidos por plasma en 1974^[2].

En 1981 R.L. Nelson, realizó un estudio sobre la adherencia de recubrimientos cerámico en superficie metálica por medio de una dispersión de coloides en la superficie del sustrato, con el fin de aumentar la resistencia a la corrosión de los metales.

S. Mezquita en el año 2001, realizó un trabajo en el cual proponía la adición de pequeñas cantidades de mullita ($\leq 15\% \text{vol}$) a la alúmina como medio para disminuir las tensiones térmicas creadas en el material debido a cambios bruscos de temperatura^[3].

Y. Wand, (2007), en su estudio sobre el choque térmico de nano estructurados de $\text{Al}_2\text{O}_3/13\% \text{TiO}_2$, utilizaron tres tipos de polvos para elaborar el recubrimiento por la técnica de plasma, evaluaron la resistencia al choque térmico calentando y luego enfriando las probetas con agua, los autores concluyeron que un recubrimiento en especial tenía mayor resistencia al choque térmico y esta mejora de su propiedad térmica se atribuye a su micro-estructura^[4].

En los últimos años, los avances obtenidos en el área de la proyección térmica han estado centrados en el desarrollo de nuevos materiales y en la optimización de los procesos de aplicación, de forma que se han podido obtener recubrimientos para una mayor cantidad de aplicaciones y de mejores prestaciones a partir de su composición química, microestructura y compatibilidad con el sustrato.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo General

- Evaluar la resistencia al choque térmico de recubrimientos cerámicos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ elaborados por proyección térmica por llama oxiacetilénica.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Establecer el efecto de la composición química de los recubrimientos, sobre la cantidad de ciclos térmicos que soporta antes de su fractura.
- Evaluar la influencia que tienen los defectos estructurales (poros) y las fases presentes en el recubrimiento, sobre su resistencia al choque térmico.

2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

2.1 MATERIALES CERÁMICOS:

Los materiales cerámicos son compuestos químicos o soluciones complejas, que contienen elementos metálicos y no metálicos unidos por enlaces iónicos y/o covalentes. Tienen una amplia gama de propiedades térmicas, mecánicas, químicas y físicas que han permitido su aplicación en alfarería, la fabricación de ladrillos, utensilios de cocina, tubos para transporte de aguas residuales, vidrio, materiales refractarios, imanes, dispositivos eléctricos, fibras y abrasivos entre otros. En la mayoría de estas aplicaciones el producto tiene una propiedad esencial o una combinación particular de propiedades que no puede ser obtenida con ningún otro material, siendo esto la base de su selección.

Debido a sus enlaces iónicos y/o covalentes, los materiales cerámicos por lo general son duros, frágiles, con un alto punto de fusión, tiene baja conductividad eléctrica y térmica, buena estabilidad química y térmica, y elevada resistencia a la compresión. Sin embargo, a veces constituyen un enigma, pues aunque de hecho son frágiles algunos compuestos con matriz cerámica tienen valores de tenacidad a la fractura cercana e incluso superiores a la de algunos metales^[1].

2.1.1 Alúmina

La alúmina es un material cerámico muy versátil, sus propiedades la hacen especialmente apta para la aplicación en donde la temperatura es un factor crítico, además de su relativa facilidad para adaptarse a diversos trabajos y usos.

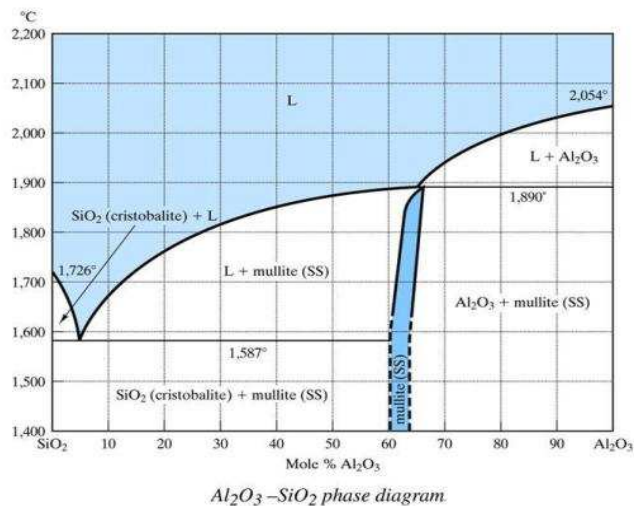
La alúmina ocurre en la naturaleza como corindón, rubí, zafiro y bauxita, se presenta en dos formas cristalinas alúmina alfa, compuesta de cristales hexagonales incoloros y alúmina gama, compuesta de cristales cúbicos, a continuación en la Tabla 1. se pueden ver las principales propiedades de la alúmina

TABLA 1. Propiedades físicas y mecánicas de la alúmina

PROPIEDAD	VALOR
Densidad (g/cm ³)	3.86
Modulo de young (GPa)	300-400
Resistencia a la traccion (MPa)	260-300
Coefficiente de expansion termica (x10 ⁻⁶ /°C)	7,9
Conductividad termica (W/m.K)	24 (100-1400°C)
Temperatura máxima de funcionamiento (°C)	1700°C in air

Dentro de los materiales cerámicos unos de los más utilizados en aplicaciones de ingeniería son los del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, debido principalmente a las excelentes propiedades que posee la mullita, una de las fases que los constituye. Ver Figura 1.

Figura 1. Diagrama de fases del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.



Fuente. http://fog.ccsf.cc.ca.us/wkaufmyn/ENG45/ENG45_Online_Homework

La mullita es un compuesto intermedio con estequiometría $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$, se ha utilizado como material refractario, gracias a sus propiedades, entre las que se destacan:

- Buena resistencia a altas temperaturas
- Buena resistencia al choque térmico
- Excelente estabilidad térmica
- Resistencia al ataque químico, excelente estabilidad en contacto con escorias de metal ácido y es insoluble en la mayoría de los ácidos.
- Resistencia a la oxidación y el ataque con la atmósfera del horno
- Resistencia a la abrasión
- Buena resistencia eléctrica

la temperatura límite de trabajo a presión atmosférica es aproximadamente 1800°C y en vacío es de 1600°C .

Las propiedades típicas de mullita se presentan en la Tabla 2

Tabla 2. Propiedades físicas y mecánicas de la mullita.

PROPIEDAD	VALOR
Densidad (g/cm ³)	3.03
Modulo de Young (GPa)	130
Resistencia a la fractura (MPa.m ^{-1/2})	2-4
Modulo de ruptura (MPa)	160
Coefficiente de expansion termica (x10 ⁻⁶ /°C)	4.5-5.6
Conductividad termica (W/m.K)	4.0-6.0 (100-1400°C)
Temperatura máxima de funcionamiento (°C)	1725°C en aire

La implementación de recubrimientos cerámicos sobre sustratos metálicos ha sido de gran importancia en la industria ya que cuando un metal está expuesto a medios agresivos para la superficie del mismo es muy importante protegerlos y los cerámicos son materiales que tienen excelente resistencia a altas temperaturas, a la corrosión, y al desgaste entre otras características, de ahí su importancia como mecanismo de protección de sustratos metálicos.

Una de las técnicas utilizadas para elaborar recubrimientos cerámicos es la proyección térmica la cual consiste en proyectar a través de una llama las partículas cerámicas hacia la superficie que se pretende recubrir. La alúmina (Al₂O₃) y la sílice (SiO₂) son materiales que combinados tienen excelentes propiedades y pueden ser utilizados como materia prima para la elaboración de recubrimientos mediante proyección térmica. Las propiedades del recubrimiento cerámico dependen de su composición química, por esta razón hay que tener muy claro que propiedades se requieren y de esta manera adecuar la composición del material.

Los cambios drásticos de temperatura a los que pueden estar expuestos son un factor muy importante para el desempeño de los recubrimientos, ya que estos pueden conllevar a su fractura. Por tal razón, se evaluarán diferentes composiciones de los recubrimientos a choques térmicos producidos por cambios drásticos en su temperatura^[2].

2.2 PROYECCIÓN TÉRMICA

La proyección térmica es una técnica de aplicación de recubrimientos que es considerada como una potencial alternativa para proteger componentes de máquinas y dispositivos que esté sometido a altas exigencias en ambientes de desgaste, corrosión y a altas temperaturas^[2]. El uso de la proyección térmica para la aplicación de recubrimientos cerámicos se debe principalmente a la versatilidad de esta técnica y a la disponibilidad de

un buen número de materiales a depositar, lo que permite aplicar recubrimientos de composición química variada, sobre sustratos de diferente tamaño y forma.

La técnica de proyección térmica se basa en el calentamiento del material (que generalmente esta en forma de polvo) hasta fundirlo o semifundirlo y luego propulsarlo a una alta velocidad hacia el sustrato a recubrir, asegurando una buena adherencia y apilamiento de las partículas, hasta formar el recubrimiento cuyas propiedades dependen de la energía térmica y cinética utilizada en el proceso, así como de la solidificación y acoplamiento de las partículas proyectadas^[2].

Una vez que las partículas son calentadas y proyectadas adoptan una forma esférica, pero al impactar con el sustrato o entre sí, adquieren forma laminar o de disco que les permite apilarse con facilidad conformando una estructura laminar o de finos granos equiaxiales.

En la actualidad las técnicas más utilizadas para la aplicación de recubrimientos mediante proyección térmica son:

- Proyección térmica mediante llama (Flame Spray).
- Antorcha de detonación o D-Gun TM (Detonacion Spray).
- Proyección térmica a partir de oxígeno combustible a alta velocidad (HVOF).
- Proyección térmica por arco eléctrico.
- Proyección térmica mediante plasma (Plasma Spray)^[2].

Cada una de estas técnicas se diferencia en el tipo y magnitud de la energía térmica utilizada para el calentamiento del material a aplicar y de la energía cinética que se utiliza para la propulsión de las partículas fundidas o semifundidas hacia el sustrato, por lo que se puede clasificar de acuerdo como es suministrada la energía térmica.

La selección de cada técnica de proyección térmica es típicamente determinada por los requerimientos de desempeño del recubrimiento, del material deseable en el recubrimiento, de factores económicos y del tamaño y transporte de los dispositivos que involucra.

Entre las ventajas más destacables de la proyección térmica se encuentran:

- Gran diversidad de materiales que pueden ser proyectados.
- Puede recubrirse cualquier tipo de material, piezas de tamaños y formas muy diferentes.
- Obtención de capas finas de recubrimiento desde 10µm hasta 2 mm aproximadamente.

- El sustrato no sufre modificaciones ni en su forma ni en sus propiedades mecánicas, salvo un posible leve aumento de su dureza en la superficie.
- Los procesos son flexibles en cuanto a su posición de operación y el medio en el que se aplica. Estos procesos también son fácilmente reproducibles.
- Es un proceso fácilmente automatizable.
- Pueden recuperarse componentes desgastados^[5].

Tabla 3. Principales Características de Recubrimientos Obtenidos Mediante las Diferentes Técnicas de Proyección Térmica^[5].

TIPO DE RECUBRIMIENTO	PROYECCION TERMICA				
	POR COMBUSTIÓN (ALAMBRE)	POR COMBUSTIÓN (POLVO)	HVOF	POR ARCO ELECTRICO	PLASMA
TEMPERATURA DE LA FUENTE DE CALOR, 10 ³ °C					
Toda clase de recubrimiento	3	3	2-3	N/A	12-16
ADHERENCIA MPa					
METALES FERROSOS	14-28	14-21	48-62	28-41	22-34
METALES NO FERROSOS	7-34	7-34	48-62	14-28	14-28
CERAMICOS	-----	14-32	-----	-----	21-41
CARBUROS	-----	34-48	+83	-----	55-69
DENSIDAD, %EQUIVALENTE AL MATERIAL SÓLIDO					
METALES FERROSOS	85-90	85-90	95-98+	85-95	90-95+
METALES NO FERROSOS	85-90	85-90	95-98+	85-95	90-95+
CERAMICOS	-----	80-95	-----	-----	90-95+
CARBUROS	-----	85-90	95-98+	-----	90-95+
DUREZA					
METALES FERROSOS	84R _b -35R _c	80R _b -35R _c	90R _b -45R _c	80R _b -40R _c	80R _b -40R _c
METALES NO FERROSOS	90R _b -40R _c	30R _b -20R _c	100R _b -55R _c	40R _b -35R _c	45R _b -55R _c
CERAMICOS	-----	40-65R _c	-----	-----	45-65R _c
CARBUROS	-----	45-55R _c	55-72R _c	-----	50-65R _c

De las técnicas de proyección térmica, la de combustión oxiacetilénica será la utilizada para elaborar los recubrimientos de este trabajo. Esta técnica es la más utilizada a nivel industrial, versátil y económica, a pesar de las desventajas que tiene como el mayor porcentaje de poros y menor adherencia con respecto a otras técnicas de proyección térmica.

2.2.1 Proyección Térmica Mediante Combustión (Flame Spray)

La técnica de proyección térmica por combustión convencional fue el primer proceso desarrollado (1910) y aun sigue siendo usado. Las modernas antorchas han cambiado poco desde el año 1950. Esta técnica aprovecha la temperatura que se alcanza por la combustión de una mezcla gaseosa para calentar el material el cuales simultáneamente proyectado sobre el sustrato para formar el recubrimiento. La llama utilizada para el calentamiento del material a depositar es producida por una mezcla de oxígeno y gas combustible generalmente acetileno, propano, propileno o metilacetilenopropadieno, en proporciones que van desde 1/1 hasta 2/1 relaciones en volumen, lo cual genera atmósferas desde carburantes hasta oxidantes y temperaturas de llama entre 3273 a 3623 °C^[2].

El material de fabricación del recubrimiento puede estar en forma de finas partículas (polvo) o de alambre, y una vez calentado es proyectado sobre el sustrato a una velocidad entre 80 y 100 m/s, manteniendo una distancia de la antorcha al sustrato que varía entre 50 y 250mm, con un ángulo de 90° y en una atmosfera de aire^[6].

Los recubrimientos obtenidos mediante esta técnica alcanzan espesores que generalmente varían entre 100 y 250 µm (inclusive un espesor mayor) y tiene porosidad entre 10 y 20% en volumen y el esfuerzo de adhesión y cohesión que se puede obtener es relativamente menor que el logrado por las otras técnicas de proyección térmica; sin embargo, mediante una buena preparación del sustrato y una adecuada selección del material a depositar en lo que respecta a forma y granulometría, se puede obtener valores de adherencia de hasta 60MPa^[7].

Los equipos utilizados en la proyección térmica por combustión se clasifican de acuerdo a las características del material a depositar y de las condiciones de calentamiento y proyección de las partículas que conforman al recubrimiento. Según estos factores los equipos de proyección térmica por combustión se clasifican en:

- Proyección y fusión a gas (Spray and fuse).
- Proyección de material cerámico en forma de varillas (ceramic rod flame spraying).

- Proyección de polvo (powderflamespraying).

2.2.2 Propiedades de los Recubrimientos Elaborados por Proyección Térmica

Es necesario conocer las propiedades de los recubrimientos aplicados por proyección térmica y entender la relación que pueden tener estas con su desempeño en las condiciones en las que van a ser utilizados.

También es importante conocer cuáles son los parámetros del proceso que tienen que ser aplicados para obtener unas propiedades determinadas, debido a que las propiedades de los recubrimientos dependen de la magnitud de la energía térmica y cinética aplicadas a las partículas y de la interacción de las partículas con el sustrato utilizado en el proceso ^[8].

Es por esto que uno de los principales intereses en investigación es conseguir las variables óptimas del proceso para poder obtener un determinado recubrimiento con buenas propiedades, para que se desempeñe y cumpla con una determinada función en el ámbito industrial. Las principales variables del proceso de la proyección térmica son:

- En cuanto a la antorcha (equipo para la aplicación), hay que tener en cuenta la geometría de la antorcha (diámetro de la boquilla), composición y flujo de los gases, velocidad relativa entre la antorcha y la pieza a recubrir.
- En cuanto a la corriente de proyección se debe tener en cuenta el perfil de temperatura, velocidad de la corriente, distancia de proyección y el ambiente.
- En cuanto al material de alimentación (polvo) se debe tener en cuenta el tamaño y forma de las partículas, así como las propiedades físicas y químicas del material de alimentación.
- En cuanto al sustrato se debe tener en cuenta su rugosidad, la temperatura de precalentamiento, su coeficiente de dilatación térmica y las propiedades físicas y químicas.

2.3 ESFUERZOS TÉRMICOS Y CHOQUE TÉRMICO

Las tensiones térmicas son esfuerzos inducidos en un cuerpo como resultado de cambios en la temperatura. El conocimiento de los orígenes y naturaleza de las tensiones térmicas es importante debido a que en ocasiones estas conducen a la fractura, o bien a una deformación plástica no deseable.

2.3.1 Choque Térmico de Materiales Frágiles

En los metales y polímeros dúctiles, las tensiones térmicas pueden aliviarse mediante deformación plástica. Sin embargo, la falta de ductilidad de muchas cerámicas aumenta la posibilidad de fractura frágil debido a estas tensiones. El choque térmico producido durante el enfriamiento rápido de un material frágil es más crítico que el generado durante calentamiento, puesto que las tensiones superficiales inducidas son de tracción y en general los materiales cerámicos son más susceptibles a fallas producidas por tracción que por compresión, ya que la formación y propagación de grietas a partir de defectos superficiales son más probables cuando se impone un esfuerzo de tracción.

Cuando un cuerpo es calentado o enfriado, la distribución de temperatura dependerá de su tamaño y forma, de la conductividad térmica del material y de la velocidad de cambio de la temperatura como resultado de los gradientes de temperatura en el interior del cuerpo, lo cual es debido frecuentemente a calentamiento o enfriamientos en los que la temperatura externa cambia más rápidamente que la interna, produciendo tensiones térmicas. Los cambios dimensionales diferenciales restringen la dilatación o la libertad de desplazamiento libre de los elementos de volumen adyacente dentro de la pieza. Por ejemplo, al calentar la superficie de una pieza, su exterior es más caliente y por tanto, se dilatará más que las regiones del interior. Por consiguiente, se inducen esfuerzos superficiales de compresión, los cuales son equilibrados por esfuerzos de tracción internos. El sentido de los esfuerzos interior-exterior se invierte durante el enfriamiento rápido, de manera que la superficie es sometida a tracción.

La capacidad de un material de resistir este tipo de cambios dilatométricos y los esfuerzos asociados a ellos, se denomina resistencia al choque térmico. Para una pieza cerámica que es enfriada rápidamente, la resistencia al choque térmico depende no solo de la magnitud del cambio de temperatura, sino también de las propiedades térmicas y mecánicas del material. La resistencia al choque térmico es mayor para cerámicas que tienen alta resistencia a la fractura y altas conductividad térmica, así como modulo de elasticidad relativamente bajos y bajos coeficientes de dilatación térmica^[1].

2.3.2 Prueba de Choque Térmico

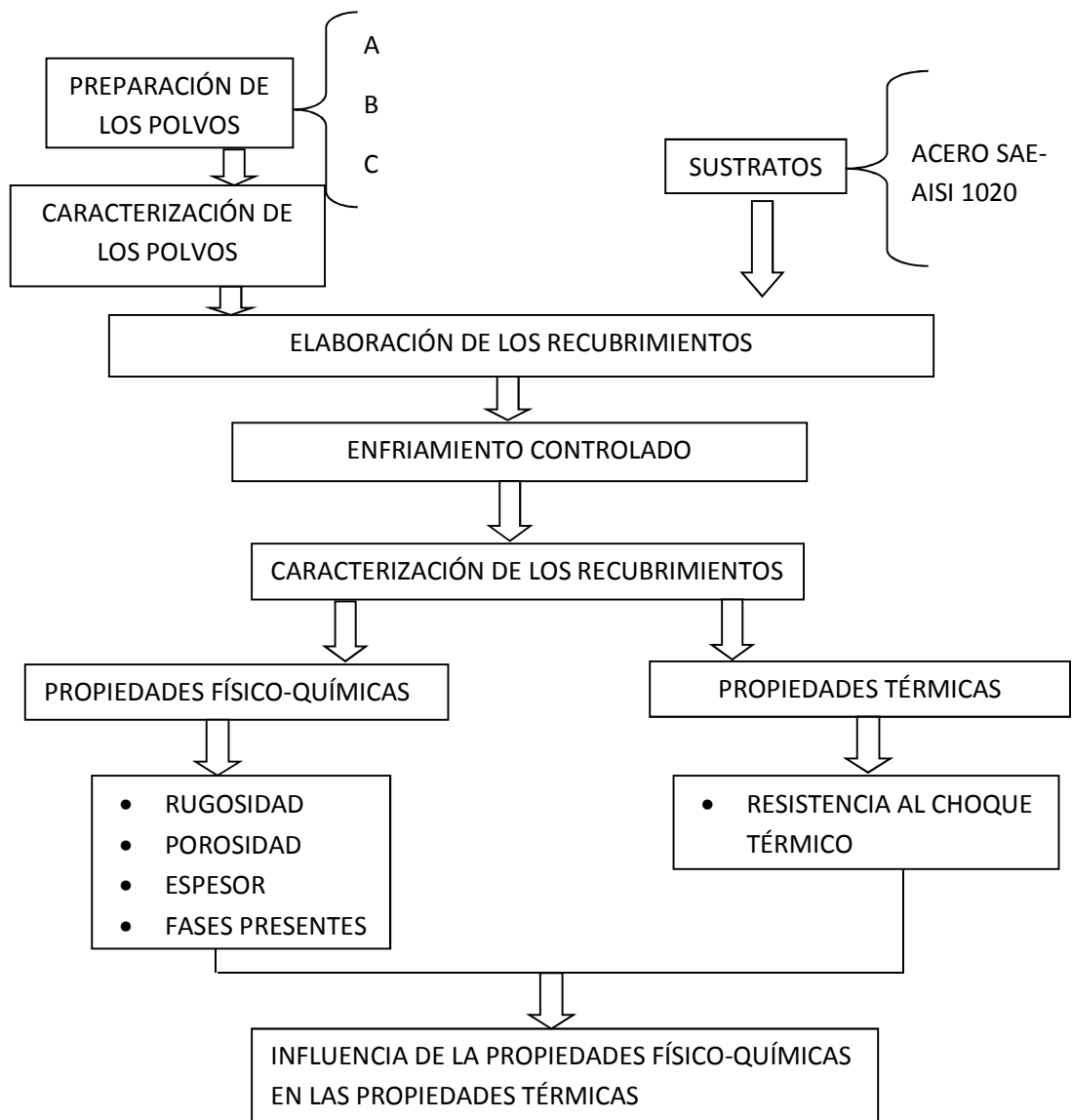
El método más utilizado para determinar la resistencia al choque térmico de materiales cerámicos avanzados es el establecido en la norma ASTM C1525-04 (2009), el cual consiste en calentar el material a una temperatura determinada y posteriormente enfriarlo rápidamente en agua a temperatura ambiente; seguidamente se somete a una prueba de flexión, midiendo el cambio en su resistencia a causa del temple al que fue

sometido. No obstante, este método que es aplicable a materiales en volumen, no puede ser utilizado para evaluar recubrimientos, por la dificultad de someter el sustrato recubierto a una prueba de flexión. Por lo anterior, en este trabajo se siguió un procedimiento experimental similar al expuesto por Wang et. al, 2007, elevando la temperatura de las muestras 650°C en atmósfera de aire en un horno eléctrico, con un tiempo de sostenimiento de 10 minutos para cada ciclo y con posterior enfriamiento rápido en agua a temperatura ambiente ^[4,9]. El criterio para determinar los ciclos máximos de cada tipo de recubrimiento fue la aparición de grietas o delaminación visibles mediante un microscopio estereográfico Radio Shack entre 60 y 100X. Dada la alta resistencia al choque térmico a 650°C que presentaron los recubrimientos, adicionalmente, se llevó a cabo un procedimiento similar al anterior, pero calentando adicionalmente a 850°C.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología experimental utilizada para el desarrollo de este trabajo, se describe en el diagrama de flujo presentado en la Figura 2.

FIGURA 2. Metodología experimental planteada para el desarrollo de la investigación.



La metodología experimental se lleva a cabo mediante las etapas que se describen a continuación, buscando obtener la información suficiente para poder establecer cuál

delos polvos cerámicos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ depositados por proyección térmica por combustión tienen mayor resistencia al choque térmico.

3.1 PREPARACIÓN DEL SUSTRATO

Las probetas utilizadas como sustrato fueron preparadas a partir de una barra de acero al carbono AISI- SAE 1020, mediante mecanizado en torno hasta obtener un espesor de 6 mm, en la tabla 4 se muestran las propiedades mecánicas y físicas del sustrato.

TABLA 4. Propiedades mecánicas del sustrato a recubrir.

PROPIEDADES MECÁNICAS ACERO SAE-AISI 1020	
Dureza	111 HB
Esfuerzo de fluencia	205 MPa (29700 PSI)
Esfuerzo máximo de tracción	380 MPa (55100 PSI)
Elongación	25%
Reducción de área	50%
Módulo de elasticidad	205 GPa (29700 KSI)
Maquinabilidad	72%
PROPIEDADES FÍSICAS	
Densidad	7.87 g/cm ³ (0.284 lb/in ³)
COMPOSICIÓN QUÍMICAS	
0.18 – 0.23 % C	
0.30 – 0.60 % Mn	
0.04 % P máx	
0.05 % S máx	

Previo a la elaboración de los recubrimientos, los sustratos fueron preparados superficialmente mediante chorro abrasivo de corindón hasta obtener una rugosidad promedio (Ra) superior a 3 μm , con el fin de eliminar óxidos, grasas y otras impurezas de la superficie a recubrir, y de aumentar la adherencia entre el sustrato y la capa base del recubrimiento.

3.2 PREPARACIÓN DE LOS POLVOS

Para elaborar los tres recubrimientos por proyección térmica se utilizaron tres tipos de polvos diferentes catalogados como polvos A, B, C.

Los polvos A son comerciales y tienen una composición de 54.13% en peso de Al_2O_3 y 45.8% de SiO_2 , con pequeños porcentajes de otros óxidos como se muestra en la Tabla 11.

El segundo polvo denominado B, fue obtenido a partir de la mezcla mecánica de los polvos A con alúmina hasta obtener una composición química con 72.3% en peso de Al_2O_3 y 23.7% de SiO_2 .

Para elaborar los polvos B se tomaron los polvos A y se mezclaron con polvos comerciales de alúmina, obteniendo una composición química con 72.3% en peso de Al_2O_3 y 23.7% de SiO_2 . Como se muestra en la Tabla 12.

Para elaborar los polvos C se utilizó la misma composición de los polvos B y se fundieron a 1600°C durante 2 horas para con dicha composición obtener mullita una de las fases presentes en el sistema Al_2O_3 - SiO_2 mostrado en la Figura 1. Después de fundidos en un horno eléctrico se molieron en un molino centrífugo con bolas de circonia como se muestra en la Figura 3 y posteriormente se tamizaron.

Figura 3. Molino centrífugo con bolas de circonia



3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS CERÁMICOS

3.3.1 Análisis Químico de los Polvos

Se realizó el análisis químico por la técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos x con longitud de onda dispersiva, con el fin de corroborar la composición química de los polvos cerámicos (A, B, C).

3.3.2 Análisis Morfológico de los Polvos

Se evaluó la morfología de las partículas utilizando un microscopio electrónico de barrido con el fin de determinar la forma y el tamaño de las partículas a proyectar y así predecir su comportamiento durante la proyección térmica y durante la formación del recubrimiento.

3.3.3 Análisis de Distribución de Tamaño de Partícula

La distribución de tamaño de las partículas de los polvos a proyectar se determinó por difracción láser, con el objetivo de ajustar los parámetros de proyección para obtener mejores recubrimientos.

3.3.4 Análisis de las Fases Presentes en los Polvos

Las fases presentes en los polvos se determinaron por medio de difracción de rayos x, por comparación con los patrones de la base de datos Panalytical.

3.4 ELABORACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS POR PROYECCIÓN TÉRMICA DE COMBUSTIÓN OXIACETILÉNICA

El proceso de elaboración consiste en proyectar el material (polvo cerámico) a través de una llama formada por la combustión entre oxígeno y acetileno para fundirlo o semifundirlo y buscar un buen apilamiento de las partículas, hasta formar el recubrimiento.

La antorcha utilizada para la elaboración de los recubrimientos fue la Terodyn 2000 de la marca comercial Eutectic Castolin operada electromecánicamente por la cámara Areste 1. Los gases utilizados para el proceso fueron: oxígeno y acetileno. Ver Figura 4.

Figura 4. a) Cámara de proyección térmica, b) antorcha Terodyn 2000



(a)



(b)

Para obtener los recubrimientos se precalentó el sustrato (acero SAE-AISI 1020) a una temperatura de aproximadamente 240°C y luego se depositó una capa de níquel (Polvo comercial Eutectic-Castolin Referencia 21021) sobre el sustrato para generar un material de unión o anclaje entre el recubrimiento y el sustrato, posteriormente se aplicaron las capas del recubrimiento cerámico de alúmina-sílice (Al₂O₃-SiO₂).

Las condiciones de proyección de los recubrimientos cerámicos (Al₂O₃-SiO₂) con los polvos A, B, y C se describen en las siguientes tablas.

TABLA 5. Condiciones de proyección para la elaboración del material de anclaje, Níquel (Eutectic Castolin referencia 21021)

Material	Temperatura de precalentamiento	Presión de oxígeno	Presión de acetileno	Válvula T	Flujo de gases [L/min]	
					O ₂	C ₂ H ₂
21021	230°C	50 psi	15psi	8	34,7	27,6
Pases de precalentamiento	Pases de proyección	Velocidad porta muestras	Velocidad de la antorcha	Distancia de proyección		
2	6	115RPM	1,01cm/s	15cm		

Tabla 6. Condiciones de proyección de los polvos A

Material	Temperatura de precalentamiento	Presión de oxígeno	Presión de acetileno	Válvula T	Flujo de gases [L/min]	
					O ₂	C ₂ H ₂
A1	240°C	50 psi	15psi	10	37,6	21,2
Pases de precalentamiento	Pases de proyección	Velocidad porta muestras	Velocidad de la antorcha	Distancia de proyección		
2	15	115RPM	1,01cm/s	9 cm		
Material	Temperatura de precalentamiento	Presión de oxígeno	Presión acetileno	Válvula t	Flujo De Gases [L/min]	
A2	240°C	50 psi	12 psi	7	37,6	21,2
Pases de precalentamiento	Pases de proyección	Velocidad porta muestras	Velocidad de la antorcha	Distancia de proyección		
2	15	115 RPM	1,01 cm/s	7,5 cm		

Tabla 7. Condiciones de proyección de los polvos B

Material	Temperatura de precalentamiento	Presión de oxígeno	Presión de acetileno	Válvula T	Flujo de gases [L/min]	
					O2	C2H2
B1	240°C	50 psi	15psi	20	37,6	21,2
Pases de precalentamiento	Pases de proyección	Velocidad porta muestras	Velocidad de la antorcha	Distancia de proyección		
2	15	115RPM	1,01cm/s	9 cm		
Material	Temperatura de precalentamiento	Presión de oxígeno	Presión acetileno	Válvula t	Flujo De Gases [L/min]	
					O2	C2H2
B2	240°C	50 psi	12 psi	15	37,6	21,2
Pases de precalentamiento	Pases de proyección	Velocidad porta muestras	Velocidad de la antorcha	Distancia de proyección		
2	15	115 RPM	1,01 cm/s	7,5 cm		

Tabla 8. Condiciones de proyección de los polvos C

Material	Temperatura de precalentamiento	Presión de oxígeno	Presión de acetileno	Válvula T	Flujo de gases [L/min]	
					O2	C2H2
C1	240°C	50 psi	15psi	19	37,6	21,2
Pases de precalentamiento	Pases de proyección	Velocidad porta muestras	Velocidad de la antorcha	Distancia de proyección		
2	32	115RPM	1,01cm/s	9 cm		
Material	Temperatura de precalentamiento	Presión de oxígeno	Presión acetileno	Válvula t	Flujo De Gases [L/min]	
					O2	C2H2
C2	240 °C	50 psi	12 psi	18	37,6	21,2
Pases de precalentamiento	Pases de proyección	Velocidad porta muestras	Velocidad de la antorcha	Distancia de proyección		
2	17	115 RPM	1,01 cm/s	7,5 cm		

FIGURA 5. Proceso de elaboración del recubrimiento en la cámara de proyección térmica Areste 1.



TABLA 9. Codificación asignada a las muestras, la cual fue determinada teniendo en cuenta las condiciones de proyección.

RECUBRIMIENTO	DISTANCIA DE PROYECCIÓN	POLVO
A1-1	9 cm	A
A1-2	9 cm	A
A2-1	7,5 cm	A
A2-2	7,5 cm	A
B1-1	9 cm	B
B1-2	9 cm	B
B2-1	7,5 cm	B
B2-2	7,5 cm	B
C1-1	9 cm	C
C1-2	9 cm	C
C2-1	7,5 cm	C
C2-2	7,5 cm	C

3.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

3.5.1 Caracterización Físico-Química de los Recubrimientos

La evaluación estructural de los recubrimientos se realizó sobre la superficie y la sección transversal, para lo cual cada una de las muestras fue montada en resina y luego se realizó un corte transversal con una cortadora ISOMET 1000, posteriormente se realizó su desbaste y pulido con papel abrasivo de SiC de grado 320, 400, 600, 1000, 1500 y 2000, y el pulido con pasta de diamante hasta obtener una superficie de acabado de espejo.

FIGURA 6. a) Cortadora ISOMET 1000, b) Microscopio Electrónico de Barrido.



Para el análisis micro estructural de cada uno de los recubrimientos, se utilizaron las técnicas de microscopia electrónica de barrido (MEB), con un equipo marca JEOL JSM-6490LV, y microscopia óptica (MO) con un equipo olympus BX-40. Las imágenes MO y MEB obtenidas fueron utilizadas para determinar la porosidad en cada recubrimiento mediante análisis digital de imágenes, utilizando el software de análisis de imagen Imagej. Con este se determinaron las diferentes características estructurales y espesores de los recubrimientos obtenidos.

Las fases presentes en el recubrimiento fueron identificadas mediante difracción de rayos X (DRX) y el software panalytical, con el fin de corroborar y comparar las propiedades en cada recubrimiento.

La rugosidad superficial de los recubrimientos fue medida con el rugosímetro mitutoyo SJ-201 (Figura 7.) con el fin de determinar la topografía de la superficie después de la aplicación de los recubrimientos.

Figura 7. Medida de la rugosidad. a) muestra en el proceso de medida de la rugosidad superficial. b) Rugosímetro mitutoyo SJ-201.



4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS UTILIZADOS PARA LA ELABORACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

4.1.1 Polvos de Níquel 21021

Estos polvos ya habían sido caracterizados y las condiciones óptimas para su proyección habían sido determinadas en trabajos realizados previamente por el Grupo GIPIMME de la Universidad de Antioquia, por lo que se decidió seguir estas condiciones, que fueron mencionadas en la Tabla 6.

4.1.2 Polvo de alúmina Al_2O_3

Los resultados del análisis morfológico realizado a los polvos de alúmina mediante microscopía electrónica de barrido y que son presentados en la Figura 8, indican que estos tienen una morfología irregular, con planos de fractura en su superficie y su tamaño es micrométrico, con una distribución que según los resultados del análisis realizado por difracción láser varía entre $d_{10}=6,9$ y $d_{90}=25,6$, como se muestra en la Figura 9, lo que permitió establecer que este material corresponde a polvos convencionales no aglomerados, posiblemente producidos por fusión y molienda.

Figura 8. Morfología de los polvos de Al_2O_3 a) 250X, b) 2500X

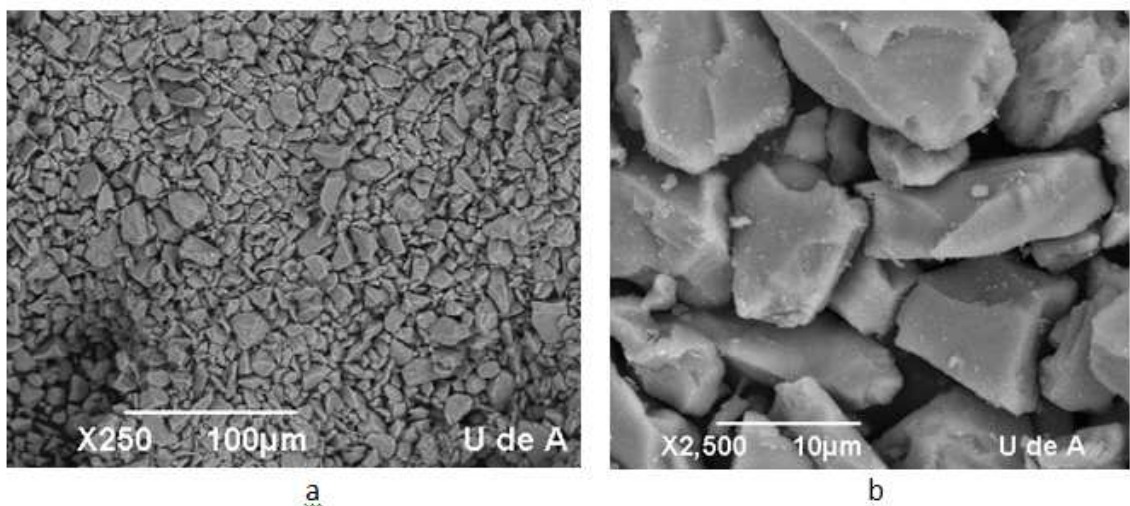


Figura 9. Distribución de tamaño de las partículas de alúmina.

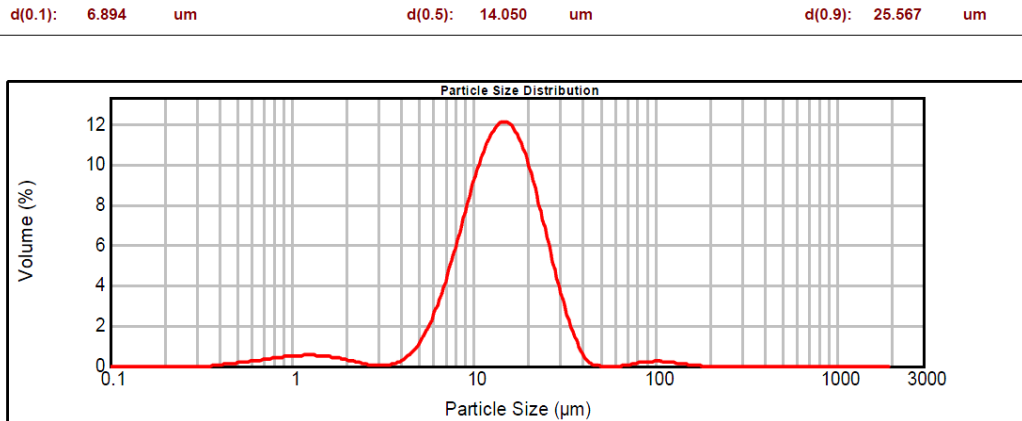
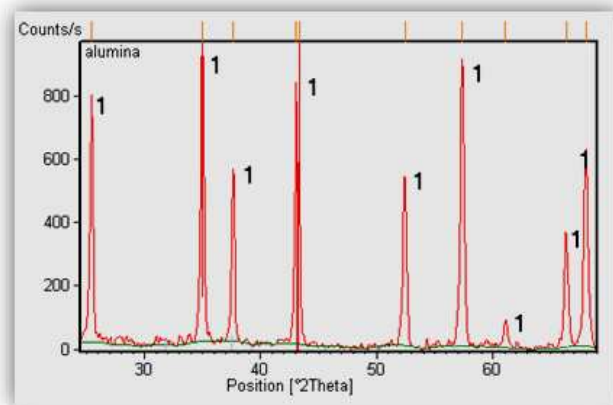


Figura 10. Espectro de difracción de rayos x para los polvos de alúmina



Numero	Código Ref.	Nombre del compuesto	Formula química
1	00-042-1468	Alúmina	Al ₂ O ₃

Por su parte, los resultados del análisis químico y de fases realizados mediante fluorescencia de rayos X y por difracción de rayos X respectivamente, indican que este material está constituido principalmente por alúmina como se muestra en la Tabla 10 y en la Figura 10. según la difracción de rayos X realizada la fase .

TABLA 10. Composición Química en Porcentaje en Peso de Alúmina

POLVOS COMERCIALES SULZER METCO	
COMPUESTO	% en peso
Al ₂ O ₃	99,71
SiO ₂	0,174

4.1.3 Polvos de Al₂O₃ – SiO₂ Composición A

En el análisis morfológico realizado a los polvos de alúmina sílice con el microscopio electrónico de barrido (MEB) se estableció que estos poseen una geometría en forma de esferas, ver Figura 11 y con la difracción de rayos laser (DRL) se pudo determinar que su distribución de tamaño de partícula varía entre d10=28,21- y d90=119,624 μm, ver Figura 12.

La composición química evaluada por espectrometría de fluorescencia de rayos X indica que este polvo está constituido principalmente por Al₂O₃ y SiO₂, como se muestra en la Tabla 11, y que las fases constituyentes son la sílice (SiO₂) en diferentes formas cristalográficas y soluciones sólidas de Alúmina-sílice, como se muestra en la Figura 13.

Estos polvos fueron tomados como polvos de partida para posteriormente elaborar las composiciones de los polvos B y los polvos C.

TABLA 11. Composición en Porcentaje en Peso de los Polvos A

POLVOS COMERCIALES A	
COMPUESTO	% en peso
Al ₂ O ₃	54,13
SiO ₂	45,86

Figura 11. Morfología de los polvos de composición A, a) 100X b) 250X.

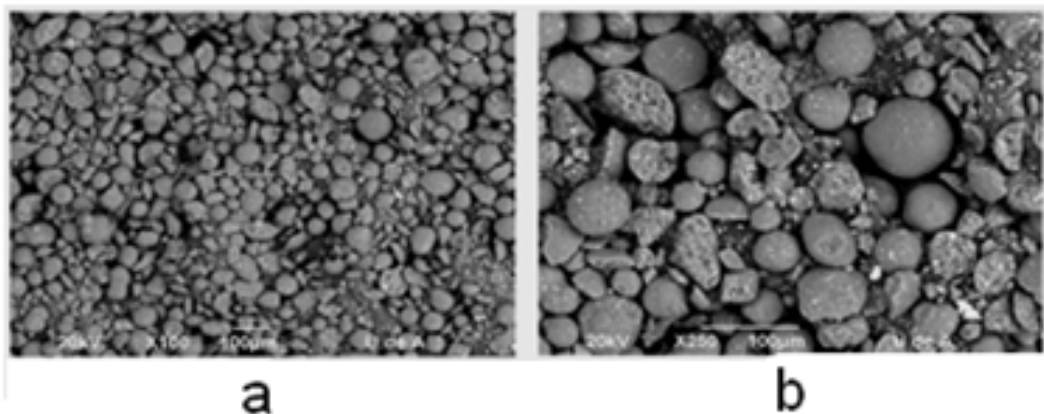


Figura 12. Distribución de tamaño de partículade los polvos A

d(0.1): 28.211 um d(0.5): 66.276 um d(0.9): 119.624 um

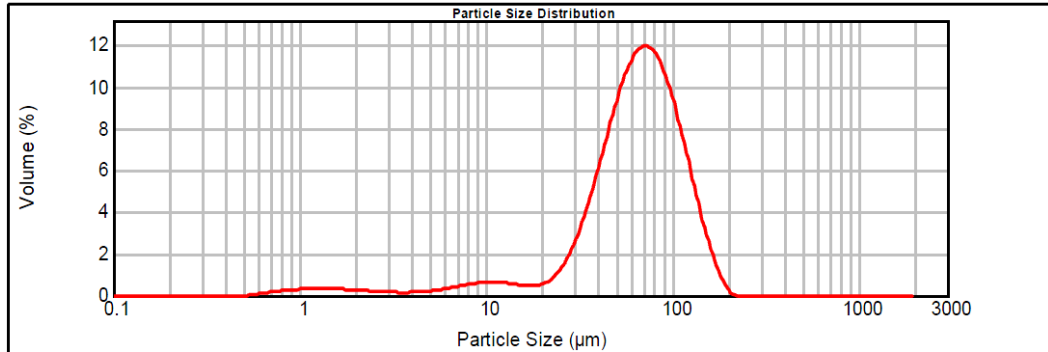
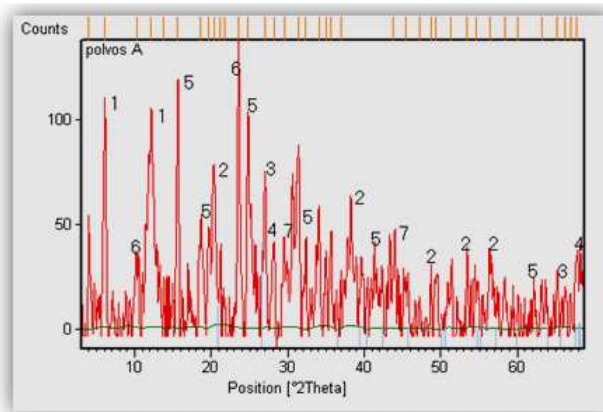


Figura13.Espectro de difracción de rayos X de los polvos A.



Numero	Código Ref.	Nombre del compuesto	Formula química
1	00-045-0111	Silicon oxide	SiO ₂
2	01-083-1949	Tridymite	SiO ₂
3	01-083-2472	Quartz-synthetic	SiO ₂
4	00-031-1233	Silicon oxide	SiO ₂
5	00-039-0376	Andalusite	Al ₂ (SiO ₄)O
6	00-029-0084	Aluminum Silicate	AlSi _{0.5} O _{2.5}
7	01.081-0069	Silicon oxide	SiO ₂

4.1.4 Polvos Al₂O₃ – SiO₂ Composición B

Los polvos B se obtuvieron de la mezcla de los polvos A con los polvos de alúmina hasta llegar a un porcentaje en peso de alúmina de 72,3% y 23,7% de sílice, como se muestra en la Tabla 12. Con la microscopia electrónica de barrido (MEB), mostrada en la Figura 14.

Se pudo observar las diferencias entre las partículas esféricas que corresponden a los polvos A y partículas de baja esfericidad correspondiente a las de alúmina.

Los resultados del análisis por difracción láser indican que la distribución de tamaño de las partículas varía entre $d_{10}=11,959 \mu\text{m}$ y $d_{90}=119,410 \mu\text{m}$, ver Figura 15.

TABLA 12. Composición química en porcentaje en peso de los polvos B

POLVOS COMERCIALES B	
COMPUESTO	% en peso
Al_2O_3	72,32
SiO_2	27,68

Figura 14. Imagen de las partículas de polvos B registrada en el Microscopio Electrónico de Barrido, 250X.

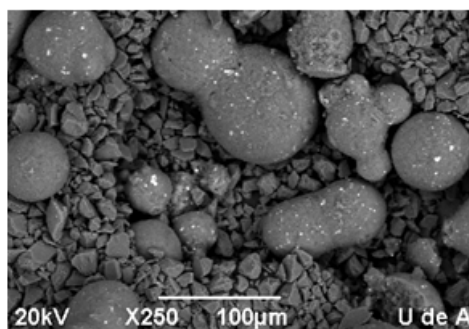
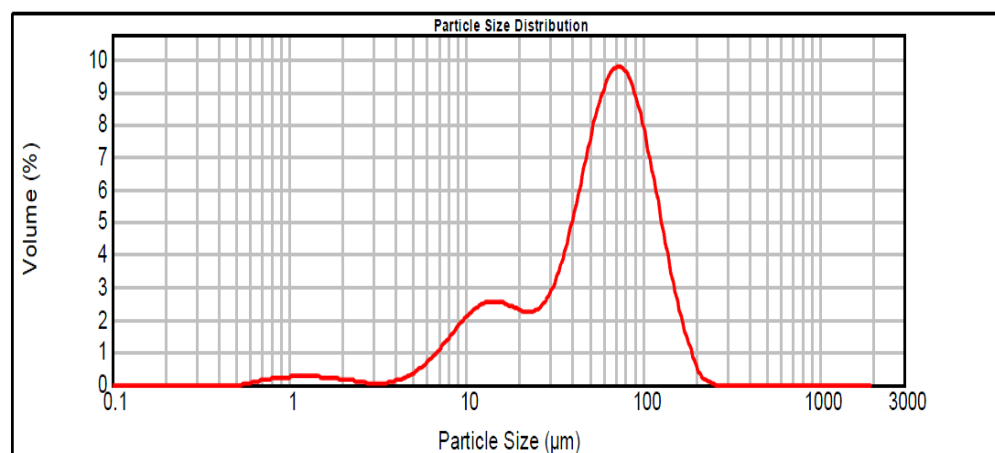


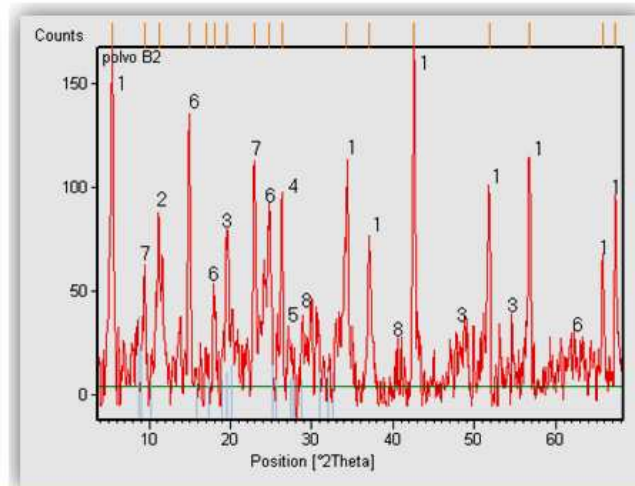
Figura15. Distribución de tamaño de partícula de los polvos B

$d(0.1)$: 11.959 μm $d(0.5)$: 59.268 μm $d(0.9)$: 119.410 μm



Las fases presentes en este polvo son alúmina, sílice en diferentes formas cristalográficas y soluciones sólidas de alúmina-sílice, como se muestra en la Figura 16.

Figura 16. Espectro de difracción de rayos x de los polvos B

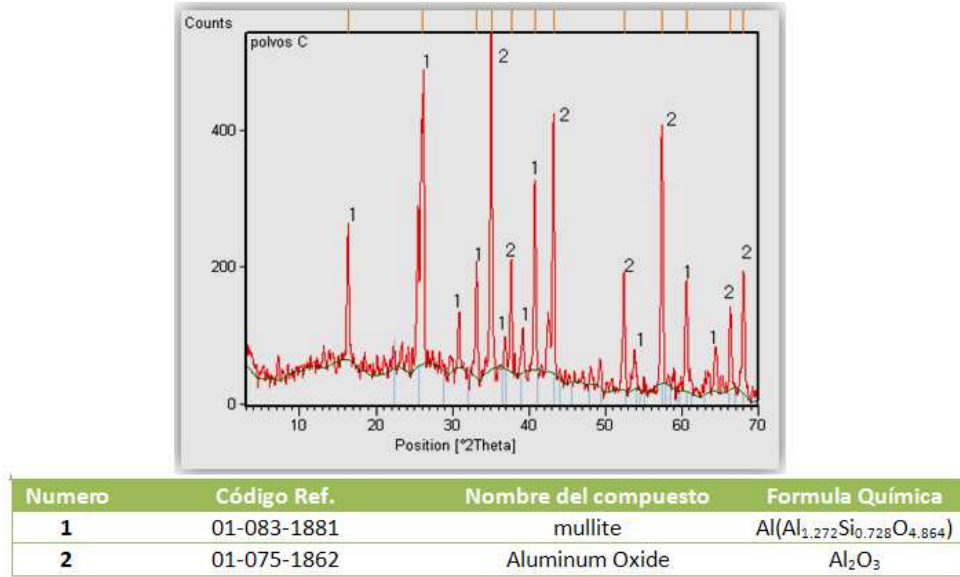


Numero	Código Ref.	Nombre del compuesto	Formula Química
1	00-042-1468	Alúmina	Al ₂ O ₃
2	00-045-0111	Silicon oxide	SiO ₂
3	01-083-1949	Tridymite	SiO ₂
4	01-083-2472	Quartz-synthetic	SiO ₂
5	00-031-1233	Silicon oxide	SiO ₂
6	00-039-0376	Andalusite	Al ₂ (SiO ₄)O
7	00-029-0084	Aluminum Silicate	AlSi _{0.5} O _{2.5}
8	01.081-0069	Silicon oxide	SiO ₂

4.1.5 Polvos Al₂O₃ – SiO₂ Composición C

Para los polvos C se utilizó la misma composición química de los polvos B, con un contenido de alúmina de 72,3% y 23,7% de sílice (porcentajes en peso), luego se fundieron a 1600°C, se molieron y finalmente se tamizaron para utilizar como materia prima para elaborar los recubrimientos el pasante malla 320 y retenido en la malla 400. El análisis realizado a estos polvos en el microscopio electrónico de barrido (MEB) indica que las partículas irregulares de alúmina se fundieron con las partículas esféricas de Alúmina-sílice formando unas partículas parcialmente esféricas con agujas salientes de su superficie. La distribución de tamaño de estas partículas varía entre d₁₀= 9,741 y d₉₀= 40,341 μm como se muestra en la Figura 18.

Figura 19. Espectro de difracción de rayos x de los polvos C.



4.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS POR PROYECCIÓN TÉRMICA DE COMBUSTIÓN

4.2.1 Medida de los Espesores de los Recubrimiento

Para determinar el espesor del recubrimiento se utilizaron dos métodos, el primero después de elaborados los recubrimientos fueron medidos sus espesores evaluando el corte transversal del recubrimiento en un microscopio óptico y por medio del software (imagej) con un patrón de medida en micras se estableció el valor del espesor, el segundo método que se utilizó fue la medición con un tornillo micrométrico por diferencia antes y después de elaborado el recubrimiento. En la Tabla 13 se presentan los resultados de la medida promedio en micrometros del espesor de cada recubrimiento.

Tabla 13. Espesores de los recubrimientos medidos en micrómetros.

RECUBRIMIENTO	ESPOSOR EN μm	RECUBRIMIENTO	ESPOSOR EN μm
A1-1	355	A1-2	349
A2-1	370	A2-2	352
B1-1	341	B1-2	327
B2-1	325	B2-2	308
C1-1	330	C1-2	360
C2-1	294	C2-2	270

4.2.2 Caracterización de la Porosidad de los Recubrimientos Obtenidos por Proyección Térmica

La caracterización de la porosidad de los recubrimientos obtenidos fue medida mediante análisis de imagen (AI) obtenidas mediante microscopía óptica. En esta técnica, asumiendo que los límites de resolución son considerables, la porosidad de una microestructura es fácilmente detectable por análisis de imagen gracias al alto contraste entre las zonas oscuras (poros) y las zonas más claras a causa de la reflectiva del material del recubrimiento. En la Tabla 14 se presentan los resultados de la porosidad medida sobre la sección transversal del recubrimiento.

De acuerdo con los resultados presentados en la tabla 14 se observa que el límite inferior del tamaño de partícula juega un papel importante en la porosidad de los recubrimientos ya que entre más bajo sea el límite inferior del tamaño de partícula mayor será el empaquetamiento que se producirá con las partículas gruesas reduciendo así la porosidad. Adicionalmente, en los recubrimientos elaborados con el polvo C el menor rango de tamaño de partícula (9.7 -40.3 micrómetros) favorece la reducción de la porosidad ya que entre más pequeñas sean las partículas estas se funden más fácilmente logrado así un mayor empaquetamiento entre ellas al impactar con el sustrato.

Otro factor a tener en cuenta es la distancia de proyección ya que a distancias inferiores a la óptima de proyección las partículas al impactar con el sustrato rebotan dejando poros en la estructura

Tabla 14. Porosidad promedio de los recubrimientos

RECUBRIMIENTO	POROSIDAD PROMEDIO %
A1	21,77
A2	21,98
B1	15,30
B2	16,64
C1	8,72
C2	9,62

4.2.3 Determinación de la Rugosidad de la Superficie de los Recubrimientos Obtenidos por Proyección Térmica.

La rugosidad de los recubrimientos fue medida en la superficie de los mismos con el rugosímetro mitutoyo SJ-201 (Figura 7) con el fin de determinar la topografía de la superficie después de la elaboración de los recubrimientos. En la Tabla 14 se presentan los resultados obtenidos.

De acuerdo con los resultados presentados en la tabla 15 se puede establecer que los recubrimientos codificados como A1 y A2 son los más rugosos mientras los C1 y C2 son los de más baja rugosidad lo cual está asociado al tamaño de partícula entre más grande sea el tamaño de partícula de los polvos mayor será la rugosidad del recubrimiento, puesto que mayor será la dificultad para fundir estos polvos dando como resultado una topografía del recubrimiento más irregular, otro factor a tener en cuenta es la porosidad ya que entre más poroso sea el recubrimiento mayor será su rugosidad.

Tabla 15. Rugosidad superficial medida en micrómetros.

RECUBRIMIENTO	RUGOSIDAD PROMEDIO (Ra) [μm]	RECUBRIMIENTO	RUGOSIDAD PROMEDIO (Ra)[μm]
A1-1	15,78	A1-2	17,18
A2-1	17,41	A2-2	20,71
B1-1	14,94	B1-2	15,07
B2-1	18,24	B2-2	15,63
C1-1	14,12	C1-2	15,66
C2-1	14,02	C2-2	14,63

4.2.4 Fases Presentes en los Recubrimientos Elaborados por Proyección Térmica.

Como fue mencionado anteriormente, para evaluar las fases en los recubrimientos A1, A2, B1, B2, C1 y C2 (recubrimiento de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ aplicados con la antorcha Terodyn 2000) se utilizaron los espectros de difracción de rayos X, los cuales fueron analizados con los patrones de la base de datos del software panalytical, como se muestra de la Figura 20 a la Figura 25.

Figura 20. Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento A1.

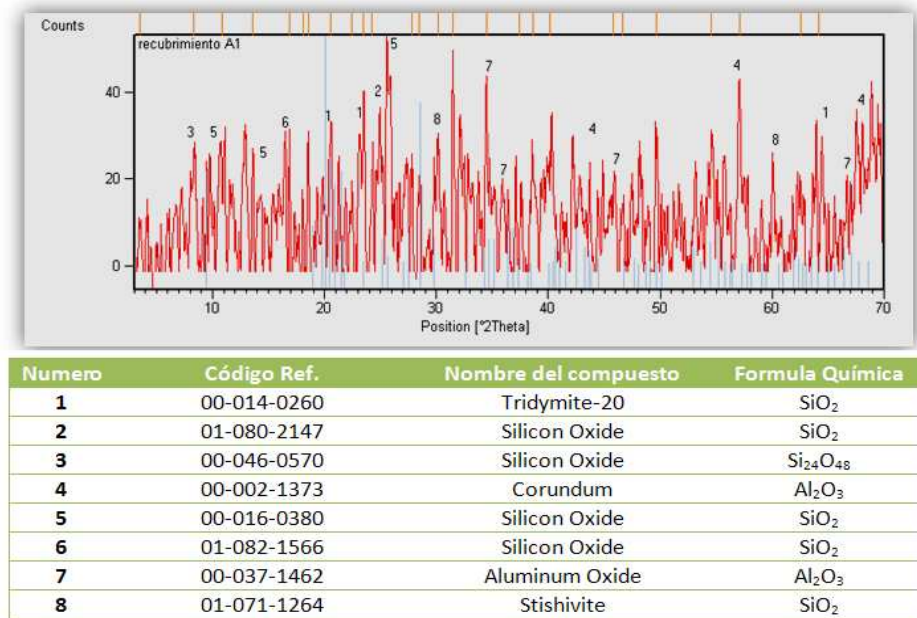
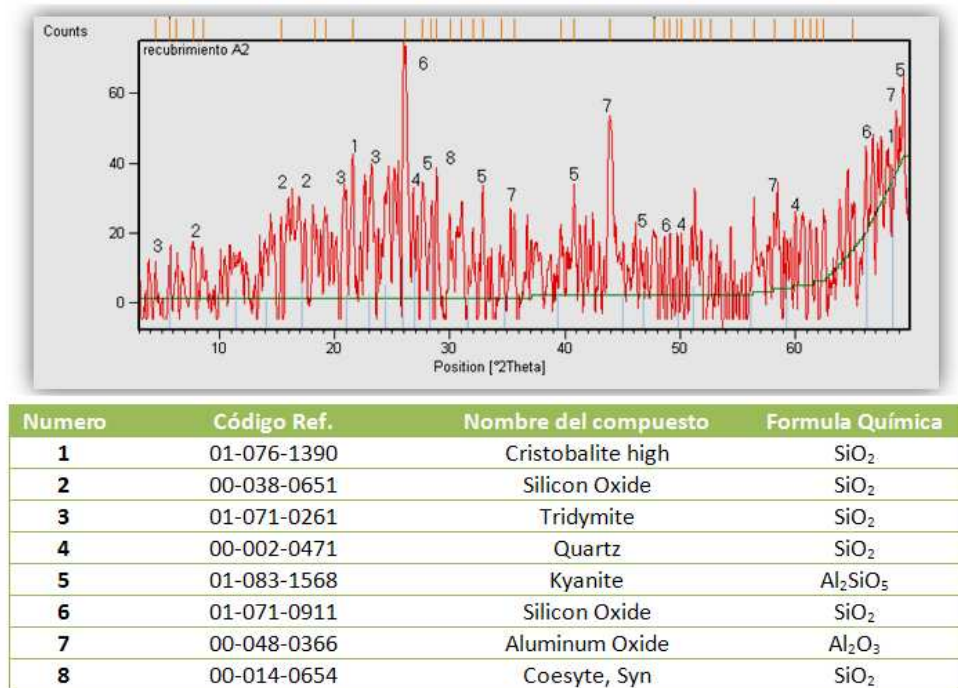
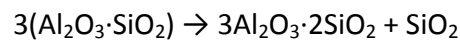


Figura 21. Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento. A2

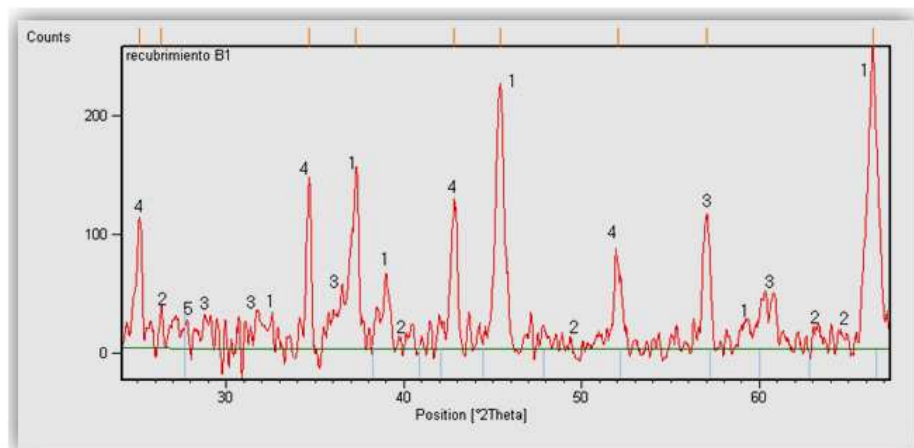


En las graficas anteriores se puede observar que la distancia de proyección influye en la formación de las fases del recubrimiento, se puede observar que para el recubrimiento que fue proyectado a menor distancia se alcanzó la temperatura necesaria para formar una fase de Al_2SiO_5 denominada Kyanite, disthene, rhaeticite o cyanite, la cual es un alumino-silicato rico en alúmina, estable a temperaturas desde 200°C a una presión cercana a 0 kbar, hasta aproximadamente 1000°C , a una presión superior a 10 kbar. Por encima de 1100°C la kyanite se descompone para formar mullita y sílice vítrea, a partir de la siguiente reacción, produciendo una expansión del material ^[10, 11].



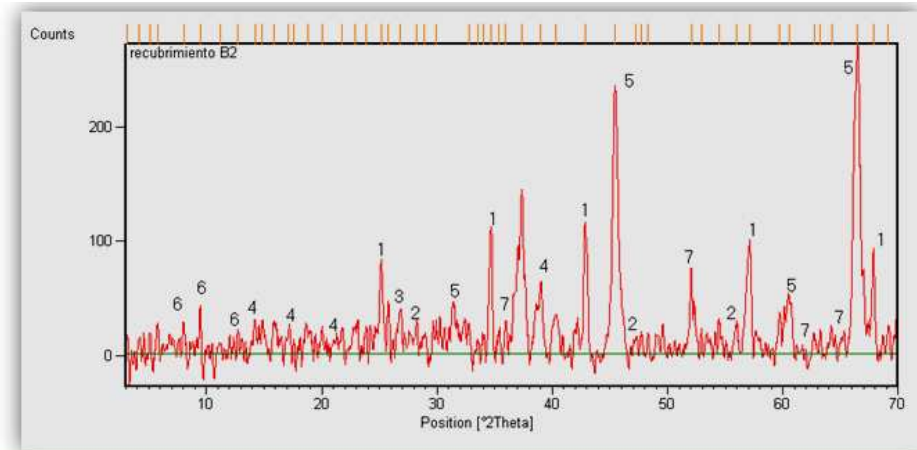
De acuerdo con lo anterior, la kyanite es una fase previa de la formación de la mullita.

Figura 22. Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento B1.



Numero	Código Ref.	Nombre del compuesto	Formula Química
1	00-004-0858	Aluminum Oxide	Al_2O_3
2	01-074-0765	Silicon Oxide	SiO_2
3	00-003-0270	Cristobalite	SiO_2
4	01-071-1684	Aluminum Oxide	Al_2O_3
5	01-083-2471	Quartz-Synthetic	SiO_2

Figura 23. Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento B2.



Numero	Código Ref.	Nombre del compuesto	Formula Química
1	01-075-1865	Aluminum Oxide	Al ₂ O ₃
2	00-030-1127	Silicon Oxide	SiO ₂
3	01-078-1253	Quartz-alpha	SiO ₂
4	01-082-1558	Silicon Oxide	SiO ₂
5	01-079-1558	Aluminum Oxide	Al _{2.144} O _{3.2}
6	01-082-1396	Siliceous	SiO ₂
7	01-075-0277	Aluminum Oxide	Al ₂ O

Para los recubrimientos B1, B2 ocurre lo mismo que en los recubrimientos A1, A2 las fases presentes en los recubrimientos varían conforme varía la distancia de proyección en este caso se observa que el recubrimiento es más cristalino que los recubrimientos anteriores ya que estos fueron proyectados con una mezcla de polvos A y alúmina como se muestra en la Figura 14. La alúmina es más cristalina que los polvos A.

En estos recubrimientos no se detectó la mullita o los aluminosilicatos que se forman previamente a la mullita, lo que indica que a pesar de que estos polvos tenían una composición química adecuada para formar la mullita, la temperatura y el tiempo de exposición a la llama oxiacetilénica no fueron suficientes para formar estas fases. A diferencia de los recubrimientos anteriores (A1 y A2), el mayor contenido de alúmina en el polvo de partida B, puede hacer que no se forme la kyanite, pues la alúmina por ser una fase de alto punto de fusión puede consumir buena parte de la energía suministrada por la llama.

Figura 24. Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento C1.

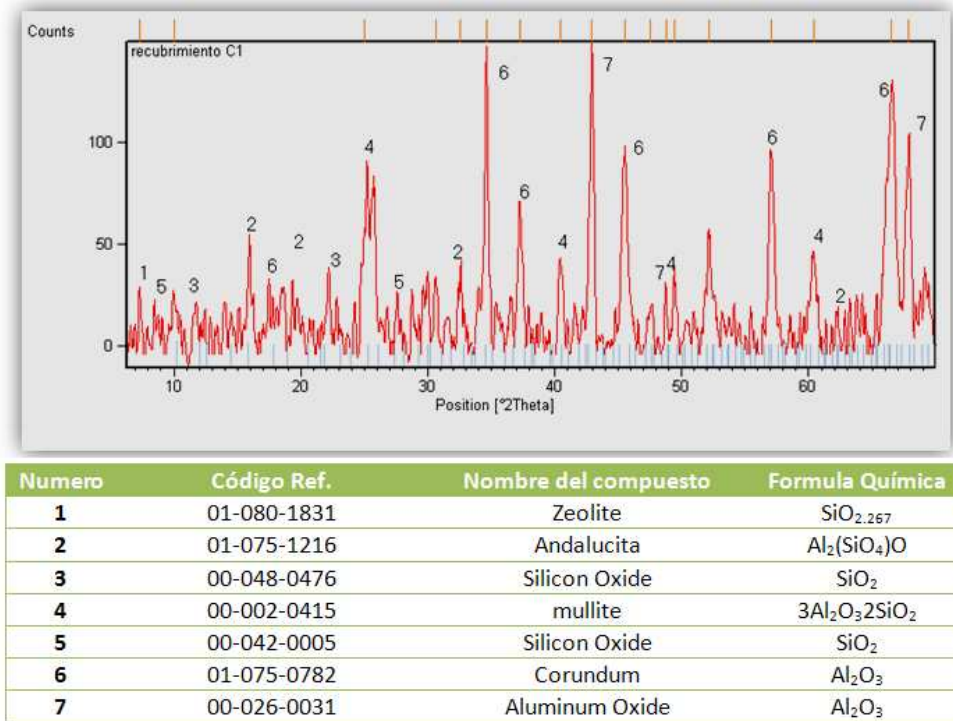
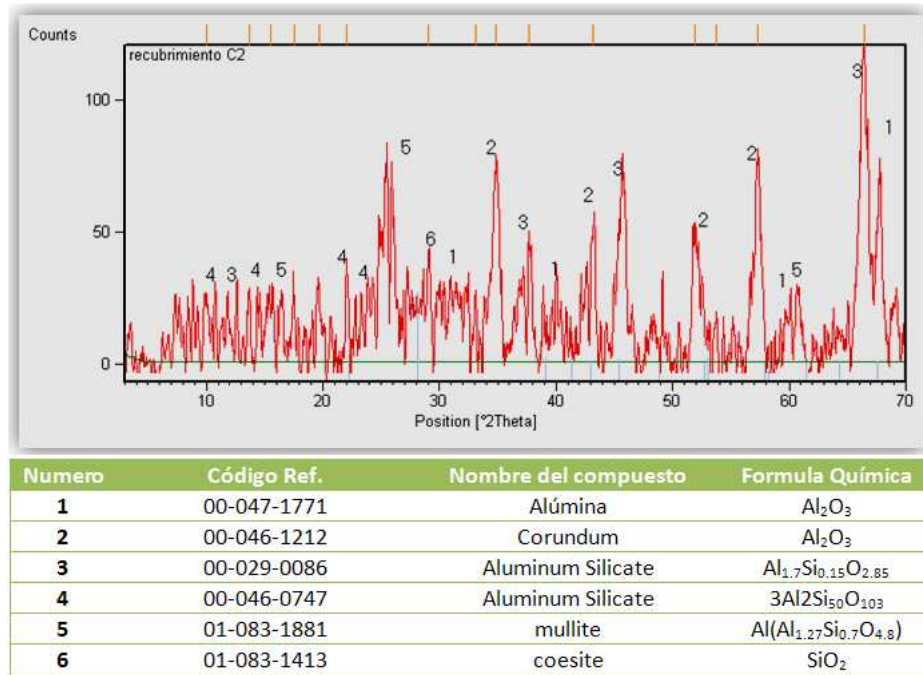


Figura 25. Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento C2.



En los recubrimientos C1 y C2 las fases de mullita y alúmina que existían en los polvos C siguen presentes pero de estas se derivan otras fases y disminuye la cristalinidad del recubrimiento debido al enfriamiento que se le proporciona a las probetas para asegurar mejor adherencia entre el recubrimiento cerámico y la capa base de níquel depositada previamente.

4.3 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA AL CHOQUE TÉRMICO DE LOS RECUBRIMIENTOS

Para evaluar la resistencia al choque térmico se llevaron las probetas a un horno eléctrico (Figura 26) a 650°C, se dejaron en el horno por un tiempo de 10 min y luego se retiraron para introducirlas en agua a temperatura ambiente, para generar así el choque térmico y saber si los recubrimientos lo resistían, este procedimiento se repitió a 850°C.

Figura 26. Horno eléctrico utilizado para realizar el choque térmico en los recubrimientos.



En las tablas 16 y 17 se observa que después de 200 ciclos térmicos no fallaron los recubrimientos, no se encuentran grietas en la superficie de las probetas pero si ocurrió un desprendimiento leve de partículas de la superficie de los recubrimientos A1, A2, B1 y B2, lo cual puede ser debido a que estas partículas por ser las últimas que fueron depositadas se encuentran menos adheridas al recubrimiento. Es normal que en los recubrimientos elaborados mediante proyección térmica, las partículas de la superficie no se encuentren bien adheridas, por lo que en algunos casos se suele realizar un mecanizado a su superficie ^[7]. Estudios realizados por Wang et al., en recubrimientos de Al₂O₃ micro y nano-estructurados, elaborados mediante proyección térmica por plasma, arrojaron como resultado que la resistencia al choque térmico realizado en condiciones similares a las de este estudio (calentamiento a 650°C durante 10 minutos y posterior enfriamiento en agua a temperatura ambiente) fue de 41 ciclos ^[4] y según Henao et al. La resistencia al choque térmico (en condiciones similares a las de Wang et al.) de recubrimientos de Al₂O₃ – 45% en peso de TiO₂, elaborados mediante proyección térmica por combustión fue de 84 ciclos ^[12].

Tabla 16. Registro de las probetas antes y después de aplicados los ciclos térmicos.







PROBETAS PROYECTADAS A 9 cm EVALUADAS A 650°C			
MUESTRA	Nº DE CICLOS TÉRMICOS	IMAGEN INICIAL	IMAGEN FINAL
A1	200		
B1	200		
C1	200		

Tabla 17. Registro de las probetas antes y después de aplicados los ciclos térmicos.

PROBETAS PROYECTADAS A 7.5 cm EVALUADAS A 650°C			
MUESTRA	Nº DE CICLOS TÉRMICOS	IMAGEN INICIAL	IMAGEN FINAL
A2	200		




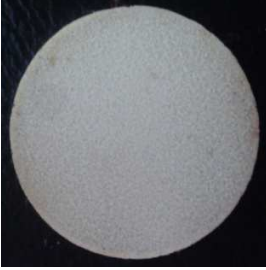


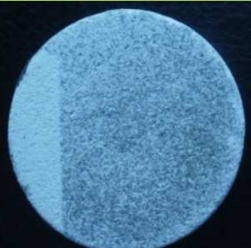


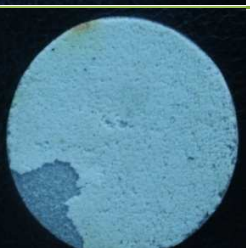


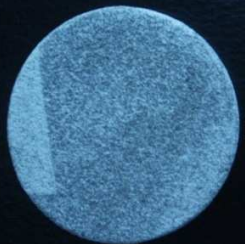



B2	200		
C2	200		

Tabla 18. Registro de las probetas antes y después de aplicados los ciclos térmicos.

PROBETAS PROYECTADAS A 9 cm EVALUADAS A 850°C			
MUESTRA	Nº DE CICLOS TÉRMICOS	IMAGEN INICIAL	IMAGEN FINAL
A1	16		
B1	27		
C1	12		

Las probetas A1 y B1 fallaron por desprendimiento de partículas de la superficie del recubrimiento, las velocidades de enfriamiento y el rango de temperatura fue lo suficientemente alto para que las tensiones entre las partículas generaran el desprendimiento de las mismas. Para el recubrimiento C1 el daño fue más grande ya que se formó una grieta que generó el desprendimiento de una porción de recubrimiento, este recubrimiento no desprendió partículas como el recubrimiento A1 y B1 debido a que su porcentaje de poros es menor al de dichos recubrimientos, formando una estructura más compacta, lo que es un indicativo que sus partículas están mejor adheridas entre ellas [7]. Según Wang et al, los recubrimientos con estructuras compactas son más susceptibles al agrietamiento por choque térmico que aquellos más porosos, puesto que los poros ayudan a aliviar los esfuerzos aplicados a alta velocidad.

Tabla 19. Registro de las probetas antes y después de aplicados los ciclos térmicos.

PROBETAS PROYECTADAS A 7.5 cm EVALUADAS A 850°C			
MUESTRA	Nº DE CICLOS TÉRMICOS	IMAGEN INICIAL	IMAGEN FINAL
A2	16		
B2	27		
C2	14		

Para las probetas proyectadas a 7,5 cm ocurre lo mismo que para las proyectadas a 9cm, los recubrimientos A2 y B2 fallan por el desprendimiento de partículas y los C2 se fracturan ocasionando el desprendimiento de una porción de recubrimiento. Las distancias de proyección influyen en la las formación de las fases presentes en el recubrimiento, sin embargo, no son el factor más importante para establecer su resistencia al choque térmico.

5. CONCLUSIONES

Se evaluó la resistencia al choque térmico de recubrimientos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ elaborados mediante proyección térmica por combustión oxiacetilénica. Fue estudiado el efecto de la composición química, de las fases y de la distribución de tamaño de partícula de los polvos de partida, sobre las propiedades físicas y mecánicas de los recubrimientos depositados, de los resultados obtenidos se concluyo:

- El efecto de la distancia de proyección, sobre la formación de las fases del recubrimiento, fue evidente en los recubrimientos elaborados a partir del polvo A (recubrimientos A1 y A2), ya que la capa depositada a menor distancia se alcanzó la temperatura suficiente para formar el aluminio-silicato denominado Kyanite, la cual es una fase previa a la formación de la mullita. En los recubrimientos elaborados a partir de los polvos B no se evidenciaron cambios significativos de sus fases, respecto a los polvos de partida. En los recubrimientos elaborados a partir de los polvos C fue evidente una descomposición parcial de la mullita para formar aluminosilicatos, a causa de la temperatura a la que son expuestas las partículas durante su proyección a través de la llama oxiacetilénica.
- La distribución de tamaño de partícula juega un papel importante en la porosidad de los recubrimientos, ya que entre más bajo sea el límite inferior del tamaño de partícula, mayor será el empaquetamiento que se producirá con las partículas gruesas reduciendo así la porosidad. Adicionalmente, en los recubrimientos elaborados con el polvo C, el menor rango de tamaño de partícula (9.7 -40.3 micrómetros) favorece la reducción de la porosidad ya que entre más pequeñas sean las partículas éstas se funden más fácilmente logrado así un mayor empaquetamiento entre ellas al impactar con el sustrato. Otro factor a tener en cuenta es la distancia de proyección ya que a menor distancia de proyección las partículas al impactar con el sustrato producen salpicaduras que generan poros en la estructura.
- El tamaño de partícula juega un papel importante en la rugosidad superficial de los recubrimientos, entre más grande sea el tamaño de partícula de los polvos mayor será la rugosidad del recubrimiento, puesto que será más difícil fundirlos dando como resultado una topografía del recubrimiento más irregular. Otro factor a tener en cuenta es la porosidad ya que entre más poroso sea el recubrimiento mayor será su rugosidad.

- Los recubrimientos elaborados tienen una excelente resistencia al choque térmico a 650°C (más de 200 ciclos), no obstante, cuando son expuestos a choques térmicos desde 850°C la resistencia disminuye considerablemente a causa del aumento de los esfuerzos que se inducen al realizar un enfriamiento rápido desde una temperatura superior.
- La porosidad es el factor que tiene el mayor efecto en la resistencia al choque térmico de los recubrimientos evaluados, ya que los poros ayudan a aliviar los esfuerzos térmicos producidos por enfriamiento rápido y evitan la propagación de grietas que se formen por los ciclos térmicos.
- La mayor resistencia al choque térmico que proporciona la mullita no fue evidente en los recubrimientos estudiados, pues los recubrimientos C1 y C2 que poseen esta fase fueron los que soportaron el menor número de ciclos en los ensayos realizados por calentamiento a 850°C. El bajo número de ciclos soportados por estas muestras puede estar asociado a la menor porosidad que tienen los recubrimientos elaborados a partir de los polvos C.

6. RECOMENDACIONES

El autor recomienda:

- Evaluar la conductividad térmica del recubrimiento para cuantificar las pérdidas de calor por transferencia de temperatura que ocurre entre el recubrimiento cerámico y el sustrato y evaluar la influencia que tiene la porosidad y el espesor del recubrimiento frente a estas pérdidas.
- El proceso de proyección térmica por llama oxiacetilénica consiste en proyectar partículas a un sustrato generando así capas por cada pase del equipo de proyección sobre la superficie del sustrato, la última capa que se genera del recubrimiento no queda bien adherida por la falta de fusión de estas partículas con las que ya se encuentran adheridas al sustrato, por esta razón se recomienda que después de elaborado el recubrimiento se realice un mecanizado a la superficie para retirar las partículas de la última capa y evitar que estas se desprendan cuando el recubrimiento sea evaluado.
- Elaborar recubrimientos con polvos de composición C con una diferencia de tamaño de partícula baja y con el límite inferior de partícula alto para asegurar un menor empaquetamiento entre partículas finas y gruesas generando mayor porosidad, ya que los estudios muestran que a mayor porosidad los recubrimientos pueden soportar mayor número de ciclos térmicos y de esta manera aprovechar la mullita que se encuentra en dichos polvos y combinar dos características fundamentales para tener un recubrimiento que pueda soportar un mayor número de choques térmicos.

CITAS BIBLIOGRAFICAS

1. WILLIAM D, Callister. Ciencia e ingeniería de los materiales, 1996.
2. VARGAS, Fabio y LATORRE, Guillermo. Materiales de ingeniería. Capitulo 6. ECOPETROL.
3. S. Mezquita, resistencia al choque térmico de materiales de Alumina-mullita Vol 18 2001, 190-195.
4. Y. Wang, W. Tian, Thermal Shock behavior of nanostructured and conventional $Al_2O_3/13\text{ wt\% TiO}_2$ coatings fabricated by plasma spraying, sciencedirect, 2007 p 7746.
5. PIEDRA, Elsa. Estudio y desarrollo de recubrimientos proyectados térmicamente, aplicación como elementos protectores. Informe de avance de tesis doctoral universidad de Oviedo. 2007.
6. GONZALEZ, H. Andres, 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, informe maestría en ingeniería, UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA, 2008.
7. L. PAWLOWSKI. The science and engineering of thermal spray coating. Vol 1 new york: wiley, 1995,p 412.
8. J.O Montoya, A.G Gonzales, M.E lopez, Estudio de la morfología y de la composición química de recubrimientos de zirconia-alúmina y alúmina-óxido de titanio aplicados por proyección térmica sometidos a oxidación a alta temperatura, p 2, 2010.
9. H.W. Liu, X.J. Xu, M.H. Zhu, P.D. Ren, Z.R. Zhou, High temperature fretting wear behavior of WC-25Co coatings prepared by D-guns spray ingon Ti-Al-Zr titaniumalloy, 2011.
10. Speyer, Robert (1993). Thermal Analysis of Materials. CRC Press. pp. 166. ISBN 0824789636.

11. Whitney, D.L. (2002), "Coexisting andalusite, kyanite, and sillimanite: Sequential formation of three Al_2SiO_5 polymorphs during progressive metamorphism near the triple point, Sivrihisar, Turkey.
12. Henao J., Vargas F., Palacio C., González A. López E., Resistencia al choque térmico de recubrimientos de Al_2O_3 – 45 % en peso de TiO_2 obtenidos mediante proyección térmica por combustión oxiacetilénica, VI Congreso Internacional de Materiales, Bogotá Noviembre 27 – 30 del 2011.

BIBLIOGRAFIA

J.R. Davis. Handbook of thermal spray technology. Asm international. October 2004.

G. BOLELLI, V. CANNILLO, L. LUS VARGHI, T. MANFREDINI. "wearbehaviour of thermally sprayed ceramic oxide coatings", wear vol 261 pp. 1298-1315 dic. 2006.

BOLELLI,G. ; CANNILLO,V.; LUS VARGHI, and MANFREDINI, L. T. Wearbehaviour of thermally sprayed ceramic oxide coatings . En:Wear , December 2006, Vol. 261, pp. 1298-1315

GEROLD A. Schneirder, Thermal shock and thermal fatigue behavior of advanced ceramics. Madrid: Ediciones Atlas, 2001. p 28, 1992.

Gerold A. Schneirder, thermal shock and thermal fatigue behavior of advanced ceramics, p 28, 1992.