

**INFLUENCIA DEL TIPO DE LLAMA EN LA OBTENCIÓN DE
RECUBRIMIENTOS DE (Al₂O₃-TiO₂-Ni) MEDIANTE LA TÉCNICA DE
PROYECCIÓN TÉRMICA POR 'FLAME SPRAY' Y SU POSIBLE APLICACIÓN
COMO BARRERA TÉRMICA.**



**PRESENTADO POR:
JEISSON JAVIER SOLIS MOSQUERA**

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA DE MATERIALES
SANTIAGO DE CALI
2018**

**INFLUENCIA DEL TIPO DE LLAMA EN LA OBTENCIÓN DE
RECUBRIMIENTOS DE (Al₂O₃-TiO₂- Ni) MEDIANTE LA TÉCNICA DE
PROYECCIÓN TÉRMICA POR 'FLAME SPRAY' Y SU POSIBLE APLICACIÓN
COMO BARRERA TÉRMICAS.**

PRESENTADO POR:

JEISSON JAVIER SOLIS MOSQUERA Cód. 1224360

Proyecto de Grado



DIRIGIDO POR:

ARTURO JURADO MONTAÑO, M.Sc.

CO-DIRECTOR

JUAN MANUEL GONZALEZ, PhD

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA DE MATERIALES
SANTIAGO DE CALI
2018**

Aprobado por el Comité de trabajos de grado en cumplimiento de los requisitos exigidos por la Universidad de Valle para otorgar el título de Ingeniero de Materiales.

ARTURO JURADO MONTAÑO
Director del trabajo de grado

Jurado

Jurado

Santiago de Cali, Enero 22 de 2018

AGRADECIMIENTOS

Principalmente agradecemos a Dios por el inicio y final de cada una de las etapas de nuestras vidas y ahora en esta meta por cumplir con su guía y sustento en cada paso que dimos en este proceso.

Al finalizar el presente trabajo final de mi carrera quiero agradecer gratamente a mis padres Maritza Mosquera y David Solís por su apoyo incondicional, patrocinio, aliento y fuerza para finalizar mi proceso de formación con éxito.

A mis hermanos Jeffrey Solís y Damaris Solís por su apoyo y amor incondicional.

A mis amigos de toda la vida (Sofía Campbell, Felipe Cárdenas, Andrés Santana, y en especial a **Lauren Sofía Rosales**). Gracias por todo su apoyo y comprensión, a mis amigos y compañeros de toda la carrera, (Bryan Navarrete, Claudia Mambuscay, Paola López, Bryan Maca, Juan David Triviño y Angélica Valencia), gracias por tantos momentos, su apoyo y consejos a lo largo del transcurso de la carrera.

A mi Director Arturo Jurado y Co-director Juan Manuel Gonzales por su apoyo y guía en el desarrollo de este trabajo. A todos los integrantes de laboratorio de recubrimientos duros y aplicaciones industriales RDAI y en especial a Carolina Ortega, por brindarme la oportunidad de pertenecer a este grupo de investigación por las guías y conocimiento brindado.

A la escuela de Ingeniería de Materiales, al laboratorio Electrónica flexible de la Universidad de Dallas, al instituto CIDESI MEXICO y Tecnoparque SENA por facilitarnos abiertamente un espacio para trabajar y desarrollar parte de nuestro trabajo. Y a cada uno de los integrantes y compañeros de la escuela de Ingeniería de Materiales de la Universidad del Valle porque de una u otra manera aportaron en mi crecimiento profesional y personal a lo largo del desarrollo de nuestra formación académica.

INDICE

RESUMEN	13
1. INTRODUCCIÓN	14
2. FORMULACIÓN DE LA HIPÓTESIS.....	15
2.1Pregunta de Investigación	15
2.2 Hipótesis Real (H1)	15
2.3 Hipótesis Nula (Ho)	15
3. OBJETIVOS	16
3.1 Objetivo General	16
3.2 Objetivos Específicos.....	16
4. MARCO TEÓRICO	17
4.1 Recubrimientos.....	17
4.1.1 Recubrimientos refractarios o barreras térmicas.	17
4.1.2 Recubrimientos resistentes a altas temperaturas.	17
4.1.3 Recubrimientos resistentes al desgaste.	17
4.3 procesos de Proyección térmica	19
4.4 clasificación de los procesos de proyección térmica	21
4.4.1 Propiedades de los recubrimientos por proyección térmica.....	23
4.4.2 Aplicaciones de los recubrimientos por proyección térmica.....	24
4.6 Equipo de proyección térmica.....	26
4.7 Parametros del proceso de proyeccion termica.....	26
4.7.1 Llama.....	26
4.8 POLVOS CERÁMICOS	29
4.8.1 propiedades de los polvos del recubrimiento.....	29
4.8.2 Alúmina	30
4.8.3 Dióxido de titanio	31
4.9 SUSTRATO	32

5.0 Caracterización del recubrimiento.....	33
5.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SCANNING ELECTRON MICROSCOPE – (SEM).....	33
5.2 ENERGY DISPERSION X-RAY SPECTROSCOPY (EDS)	34
5.3 DIFRACCION DE RAYOS X – (X-RAY DIFFRACTION (XRD))	35
5.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN	36
5.5 PERFILOMETRIA DE CONTACTO.....	37
5.6 TRIBOLOGÍA (PIN ON DISC).....	38
5.7 CURVAS DE POLARIZACIÓN (TAFEL).....	38
6. ESTADO DEL ARTE.....	40
7. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	48
7.1 Materiales.....	48
7.2 Obtención de la Mezcla Mecánica	49
7.3 Preparación del sustrato	49
7.4 Sistema de proyeccion.....	50
7.5 Condiciones de Proyección.....	51
8. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS	52
8.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	52
8.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN	53
8.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	54
8.4 Pin ON Disc	54
8.5 RUGOSIDAD	54
8.6 POTENCIOSTATO-GALVANOSTATO	55
8.7 CICLADO TERMICO	56
8.8 DUREZA ROCKWELL	57
9. RESULTADOS Y ANALISIS	57
9.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS PRECURSORES.....	57
9.2 DIFRACCION DE RAYOS X (XRD)	59
9.3 ANÁLISIS DE MICROSCOPIA RAMAN	61
9.4 ANÁLISIS RUGOSIDAD.....	62
9. 5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	64

9.6 ANÁLISIS DE DUREZA.....	67
9.7 ANÁLISIS DE TRIBOLOGÍA.....	68
9.8 ANÁLISIS DE TAFEL.....	70
9.9 ANÁLISIS DE CICLADO TÉRMICO	73
10. CONCLUSIONES	75
REFERENCIAS	76

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Clasificación general de técnicas de ingeniería de superficies.	19
Figura 2. Principio del proceso de proyección térmica	21
Figura 3. Métodos de Proyección Térmica [12]	22
Figura 4. Morfología del recubrimiento [12]	22
Figura 5. Sección transversal de un splat [12]	23
Figura 6. Esquema de una pistola de proyección con llama oxiacetilénica de polvo. [14]	25
Figura 7. Muestra del equipo de aspersión por flama de polvo	26
Figura 8. Temperatura de la llama para diferentes relaciones entre combustible/ oxígeno. [17]	27
Figura 9. Distribución de la temperatura en cada zona de la llama oxiacetilénica. [17]	28
Figura 10. Diferentes tipos de llama oxiacetilénica	28
Figura 11,. Esquema general de un Microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope - SEM). [25]	34
Figura 12. espectros de dispersión de energías EDS	35
Figura 13. Reflexión de Bragg [27]	36
Figura 14. Principio de Funcionamiento de Raman	37
Figura 15. Esquema de la celda de corrosión utilizada en la prueba [36].	38
Figura 16. Diagrama de polarización para un acero al carbono [37].	39
Figura 17. Porcentaje de porosidad en cada muestra.	41
Figura 18. Boquilla RL210 de la antorcha Terodyn 2000TM. [38]	42

Figura 19. Longitud de llamas oxiacetilénicas producidas a partir de diferentes relaciones volumétricas de acetileno: oxígeno. [38]	43
Figura 20. Longitud de las zonas de la llama para diferentes relaciones volumétricas de acetileno: oxígeno. [38]	44
Figura 21. Perfil de temperatura de llamas oxiacetilénicas para diferentes relaciones volumétricas de acetileno y oxígeno, [38].	45
Figura 22. Periodo y frecuencia de llamas oxiacetilénicas (a) Fotogramas obtenidos por análisis de imágenes para una llama oxiacetilénica de relación volumétrica 1:3.2. (b) Efecto de la relación combustible: comburente sobre la frecuencia de soplo. [38]	45
Figura 23.A) Sistema M1/M2 inicial. B) Sistema M1/M3 inicia [39].	46
Figura 24.. Variación de la masa de cada sistema en función del tiempo de exposición a 750°C [39]	47
Figura 25. Espectros de difracción del recubrimiento M2 después de la exposición a alta temperatura durante 75 horas [39]	48
Figura 26. Molino Planetario.....	49
Figura 27. Perfilometro de contacto	50
Figura 28. Equipo de proyección térmica	51
Figura 29. Equipo de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)	52
Figura 30. Equipo de Microscopia RAMAN	53
Figura 31.horno de sinterización	¡Error! Marcador no definido.

Figura 32. Micrografía SEM de polvos precursores de ($\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), a) micrografías SEM Del polvo precursor a 100x. b) micrografías SEM del polvo precursor a 500x, c) Micrografía SEM de polvos precursores de ($\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$) a 100x, d) micrografías SEM del polvo precursor a 500x.....	58
Figura 33. Fenómenos de delaminación presentados en los recubrimientos.....	58
Figura 34. Patrones de difracción del polvo comercial de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	59
Figura 35. Patrón de difracción de los recubrimientos de ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ni}$) proyectados con diferentes llamas de proyección.....	61
Figura 36. Espectros RAMAN de los recubrimientos ($\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$), proyectos con diferentes llamas	62
Figura 37. Micrografías (SEM) realizada a los recubrimientos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ni}$ a 100x. a) muestra de la superficie de proyección de un recubrimiento con llama Carburante. b) muestra de la superficie de proyección de un recubrimiento con llama Neutra. c) muestra de la superficie de proyección de un recubrimiento con llama Oxidante.....	65
Figura 38. Micrografías (SEM) realizada a los recubrimientos de ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ni}$) a 20x. a) muestra de la superficie de proyección de un recubrimiento con llama Carburante. b) muestra de la superficie de proyección de un recubrimiento con llama Neutra. c) muestra de la superficie de proyección de un recubrimiento con llama Oxidante.....	65
Figura 39 Mapeo químico realizado mediante la técnica (EDS) a los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ a 100x durante 30 minutos. a) corte transversal donde se realiza el mapeo químico. b), mapeo químico realizado para determinar el oxígeno	

.c), mapeo químico realizado para determinar el Aluminio. d) mapeo químico realizado para determinar el níquel. e), mapeo químico realizado para determinar el Titanio. f), mapeo químico realizado para determinar el cromo. g), mapeo químico realizado para determinar el hierro	66
Figura 40. Coeficiente de fricción de los recubrimientos de proyección y el sustrato 316L.....	69
Figura 41. Micrográficas a 100x durante realizada a las pistas del desgaste. de. a) pista de desgaste del acero 316L. b) pistas de desgaste del recubrimiento proyectado mediante la llama carburante. c) pistas de desgaste del recubrimiento proyectado mediante la	70
Figura 42. Curvas de polarización- Tafel.....	71
Figura 43. Micrográficas después del ensayo de corrosión: a) imágenes De la superficie de proyección de un recubrimiento con llama Carburante posterior al ensayo de corrosión. b) muestra de la superficie de proyección de un recubrimiento con llama Oxidante posterior al ensayo de corrosión c) imágenes de la superficie de proyección de un recubrimiento con llama Neutra posterior al ensayo de corrosión.d) imágenes de la superficie del sustrato posterior al ensayo de corrosión.....	72
Figura 44. Patrón de difracción de los recubrimientos de (Al ₂ O ₃ -TiO ₂ -Ni) proyectados con diferentes llamas de proyección.....	73
Figura 45. Fotografía de la superficie de los recubrimientos después del ensayo de Ciclado Térmico	74

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades de los materiales cerámicos [18]	29
Tabla 2. Propiedades cristalográficas de la alúmina [20,21]	31
Tabla 3. Propiedades cristalográficas del óxido de Titanio [22,23].....	31
Tabla 4. Propiedades físicas y térmicas de las variedades polimorfas de TiO ₂ [24,21]	32
Tabla 5. Composición química del acero 316L [24,21].....	33
Tabla 6. Parámetros de proyección en la elaboración de los recubrimientos	40
Tabla 7. Espesor de las muestras[28]	41
Tabla 8. Relación volumétrica de Acetileno y oxígeno usada para el estudio del comportamiento de las llamas. [38].....	42
Tabla 9. parámetros de la molienda	49
Tabla 10. Parametros de rugosidad del sustrato	50
Tabla 11. Parámetros del proceso de proyección	52
Tabla 12. Parámetros del equipo Microscopia RAMAN	53
Tabla 13. Parámetros del ensayo de Pin ON Disc	54
Tabla 14. parámetros del ensayo de Rugosidad	55
Tabla 15. Condiciones del ensayo de potencióstato-galvanostato	55
Tabla 16. condiciones del ensayo de ciclado termico	57
Tabla 17. Valores de la rugosidad para los recubrimientos obtenidos mediante tres llamas de proyección.....	64
Tabla 18. Resultados de la prueba Tafel.....	71

RESUMEN

En este trabajo, se estudió la influencia del tipo de llama (carburante, neutra oxidante) en la obtención de recubrimientos de óxido de aluminio (Al_2O_3) y óxido de titanio (TiO_2) depositados por medio de la técnica de proyección térmica, como películas protectoras resistentes al desgaste y a la corrosión a altas temperatura aumentando el tiempo de servicio y disminuyendo los costos de manufactura. Las superficies recubiertas fueron analizadas por medio de difracción de rayos X para determinar su estructura cristalina, la composición química utilizando espectroscopia Raman, las propiedades superficiales por medio de perfilometría de contacto. Utilizando un durómetro se estudiaron las propiedades mecánicas de los recubrimientos y sus interfaces. La composición y distribución de las partículas se estudiaron por medio de microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva (SEM/EDS). Con el fin de observar el comportamiento al desgaste se realizarán ensayos tribológicos utilizando pin sobre disco. El comportamiento a la corrosión se determinó por medio de pendientes de Tafel por último se evaluó la influencia del recubrimiento al ciclado térmico.

Palabras clave: Proyección térmica, ciclado térmico, barrera térmica, recubrimiento, desgaste y corrosión.

1. INTRODUCCIÓN

Con el desarrollo de la alta tecnología, aparecen progresivamente nuevos desafíos. Para la ciencia de los materiales, sobre todo se ha dedicado más atención a los materiales cerámicos por la especificidad de sus potenciales propiedades. La importancia del desarrollo de nuevos materiales cerámicos ha provocado un aumento importante del número de investigaciones fundamentalmente al desarrollo de nuevos métodos de síntesis, nuevas formas de identificar y caracterizar materiales y de describir su estructura y por encima de todo, nuevas estrategias para conseguir materiales con las propiedades deseables y controlables, sean térmicas, eléctricas, magnéticas, , ópticas, catalíticas, etc. [1].

dentro de las diferentes aplicaciones de los materiales cerámicos ,La tecnología de las capas rociadas térmicamente está recibiendo una creciente atención como soluciones a los problemas superficiales de la ingeniería que implican desgaste, erosión , corrosión a alta temperatura , corrosión atmosférica y degradación térmica . [2].

Los recubrimientos cerámicos de Alúmina/Titania son excelentes candidatos para aplicaciones contra el desgaste y la abrasión, así mismo tienen excelente resistencia a corrosión tanto galvánica como a altas temperaturas. Tales recubrimientos encuentran aplicaciones en manguitos protectores de ejes, fundas de termopares, aislantes eléctricos, ejes de bombas, etc., y allí donde haya que combinar alta resistencia al desgaste, bajo coeficiente de rozamiento y elevadas temperaturas de servicio. Usualmente estos recubrimientos son aplicados mediante procesos de plasma spray (PS) que consideran necesario fundir la partículas de polvo cerámico, o mediante técnicas de oxifuel de alta velocidad (HVOF) aunque en menor proporción [1,2].

Entre Las diferentes técnica de proyección térmica por oxifuel, la técnica de flame spray (OF), tiene desventajas respecto a las PS o HVOF en cuanto que las estructuras obtenidas son de mayor tamaño de grano, las grietas y poros son de mayor tamaño; pero tiene la ventaja de ser una técnica más económica, menos dificultosa en su manejo y más adaptable a los procesos de fabricación de reducido número de unidades o de recuperación de piezas. La técnica de oxyfuel moderna permite alcanzar velocidades de partículas proyectadas hasta unos 300 m/s y temperaturas alrededor de 3000 °C [2-3].

En el presente estudio se llevó a cabo, la influencia de la temperatura de la llama y la distancia de proyección sobre las propiedades mecánicas, tribológicas, electroquímicas, superficiales y térmicas de recubrimientos de alúmina/Titania usando la técnica de OF en condiciones optimizadas de trabajo. Proyectadas

sobre un sustrato de acero inoxidable austenítico AISI 316L, que reúne buena resistencia a oxidación a altas temperaturas y resistencia mecánica.

2. FORMULACIÓN DE LA HIPÓTESIS

2.1 Pregunta de Investigación

Un recubrimiento protector será aquel que sea capaz de mejorar la resistencia a la oxidación y corrosión que presentan los materiales que operan a elevadas temperaturas, en un medio agresivo de trabajo, puesto que en estas condiciones se empeorarán las propiedades mecánicas del material estructural. Los recubrimientos de barrera térmica consiguen una mayor protección química, disminuyendo la fatiga térmica del componente al reducir su temperatura. La Barrera Térmica permite mantener la temperatura refrigerada o la temperatura inicial del producto durante más tiempo. La flexibilidad del acumulador y la posibilidad de fabricar a cualquier dimensión permite adaptarse y acomodarse a cualquier embalaje y/o producto.

¿Basado en lo anterior se presenta la necesidad de desarrollar recubrimientos capaces de resistir altas temperaturas como barreras térmicas, que resistan condiciones extremas de servicio construido con la tecnología en el país, a un menor costo de producción que uno importado, el cual transfiera de manera eficiente la temperatura e incrementar el tiempo de vida útil.?

2.2 Hipótesis Real (H1)

Recubrimientos de películas de alúmina-Titania ($\text{AlO}_3\text{-TiO}_2$) sobre sustratos de acero inoxidable, proyectados por la técnica flame spray, son más resistentes al desgaste químico y mecánico aumentando su tiempo de servicio, manteniendo sus propiedades de conducción térmica.

2.3 Hipótesis Nula (H0)

Recubrimientos de películas de alúmina-Titania ($\text{AlO}_3\text{-TiO}_2$) sobre sustratos de acero inoxidable, proyectados por la técnica flame spray, No son más resistentes al desgaste químico y mecánico disminuyendo su tiempo de servicio, y reduciendo sus propiedades de conducción térmica.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo General

Estudiar la influencia del tipo de llama en la fabricación recubrimientos de Al_2O_3 - TiO_2 -Ni mediante la técnica de proyección térmica sobre acero inoxidable para aplicación en barreras térmicas.

3.2 Objetivos Específicos

- Evaluar la influencia del tipo de llama, en las propiedades tribológicas, mecánicas y electroquímicas de los recubrimientos.
- Evaluar las propiedades térmicas, mediante técnicas como CICLADO TÉRMICO, ver la influencia de los parámetros de proyección en la morfología
- Caracterizar la morfología de los recubrimientos por medio de MEB (Microscopia Electrónica de Barrido) y EDS
- Determinar las propiedades de los materiales depositados y el material base tales como ordenamiento de los átomos, tipo de estructura cristalina, planos de acomodación atómica, composición química elemental, por medio de difracción de rayos x (XRD).

4. MARCO TEÓRICO

4.1 Recubrimientos

El proceso de deposición de recubrimientos se fundamenta en la modificación de la superficie del material con el fin de aumentar el rendimiento de las herramientas y componentes estructurales [7]. En la actualidad una de las vías prioritarias de desarrollo industrial es el aumento de la fiabilidad de la maquinaria técnica existente, la reducción del coste de su mantenimiento y la prolongación de su vida útil, con el fin de asegurar su competitividad en el mercado. El empleo de las tecnologías de protección de superficie es una línea capital en la resolución de estas cuestiones tecnológicas [8]. Las condiciones de trabajo de la maquinaria determinan las necesidades del tipo de recubrimiento en cada caso. Los recubrimientos se clasifican dependiendo de su uso en:

- Recubrimientos protectores, que proporcionan una vida útil más larga en las piezas para condiciones de trabajo exigentes.
- Recubrimientos tecnológicos Protegen la superficie de las piezas durante las operaciones de elaboración.
- Recubrimientos estructurales Con su ayuda se reconstruyen las dimensiones y las formas geométricas de las piezas además de dotar de nuevas propiedades a sus superficies.

Dado que la presente tesis se centra en la investigación de los recubrimientos protectores a continuación se detallan los tipos de esta clase de recubrimientos y materiales utilizados para cada aplicación[7]:

4.1.1 Recubrimientos refractarios o barreras térmicas.

Por regla general, son materiales frágiles que tienen capacidad de resistir tensiones térmicas sin destrucción. La resistencia a altas temperaturas se determina por el gradiente de temperaturas o cantidad de ciclos de calentamiento y enfriamiento que soporta el material sin agrietamiento y destrucción. Los materiales empleados con frecuencia son óxidos de zirconio, itrio y cerio debido a su baja conductividad térmica y su elevada temperatura de fusión [8].

4.1.2 Recubrimientos resistentes a altas temperaturas.

La capacidad de mantener buenas propiedades resistentes tanto mecánicas como de estabilidad química a elevadas temperaturas de servicio es fundamental para la fabricación de materiales refractarios. Los sistemas más empleados para este tipo de recubrimientos son las aleaciones base níquel.

4.1.3 Recubrimientos resistentes al desgaste.

La resistencia al desgaste es la propiedad de las piezas de las máquinas conservar sus dimensiones, formas o el estado de su superficie bajo las tensiones

residuales después de la acción de las cargas o/y resistir al deterioro de la superficie contra la fricción. En condiciones de desgaste con lubricantes líquidos que forman películas, se utilizan materiales antifricción como bronce y metal Babbitt. Para el desgaste en seco, a temperaturas inferiores a 500 oC, se emplea la combinación de materiales duros con ligantes dúctiles, como carburo de wolframio con cobalto o níquel. Hasta temperaturas de 900 oC se emplean carburos de níquel y cromo. A temperaturas más elevadas se aplican los materiales que forman óxidos estables, de aluminio o de titanio, y lubricantes sólidos como grafito, bisulfato de molibdeno, nitruro de boro[7],[8].

El presente trabajo se desarrolla sobre recubrimientos cerámicos del sistema alúmina- titania. Según la clasificación presentada anteriormente estos recubrimientos tienen el propósito de proteger el material contra el desgaste, además de ser aptos para el servicio en altas temperaturas y medios corrosivos[8].

4.2 Técnicas de fabricación de recubrimientos

En la época de la revolución industrial se empezaron los esfuerzos consistentes para desarrollar métodos confiables para recubrir piezas, empezando estos progresos con la técnica de electrodeposición en 1840; en el siglo XIX se realizaron los primeros recubrimientos de películas delgadas por la técnica deposición por evaporación en vacío, las cuales constituyen la base para las técnicas de PVD (Physical Vapor Deposition). Alrededor de 1880 se empezó a trabajar en la técnica CVD (Chemical Vapor Deposition) y finales de esa misma década, los recubrimientos por PVD. La producción de materiales por proyección (proceso por medio del cual se proyecta un material sólido atomizado sobre una superficie llamada sustrato) que utilizaban oxiacetileno, en la década de 1950, daría lugar al fortalecimiento de la Física del Plasma. El ion plating apareció en 1966 y las técnicas de PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition) y PAPVD (Plasma Assisted Physical Vapor Deposition) hicieron su debut en la década de 1970. [7]

De esta manera el sustrato y el recubrimiento se combinan para proporcionar un rendimiento tribológico las cuales no se pueden lograr por sí solo. En la Figura 1 se presenta el sistema de clasificación general para procesos de deposición: [8]

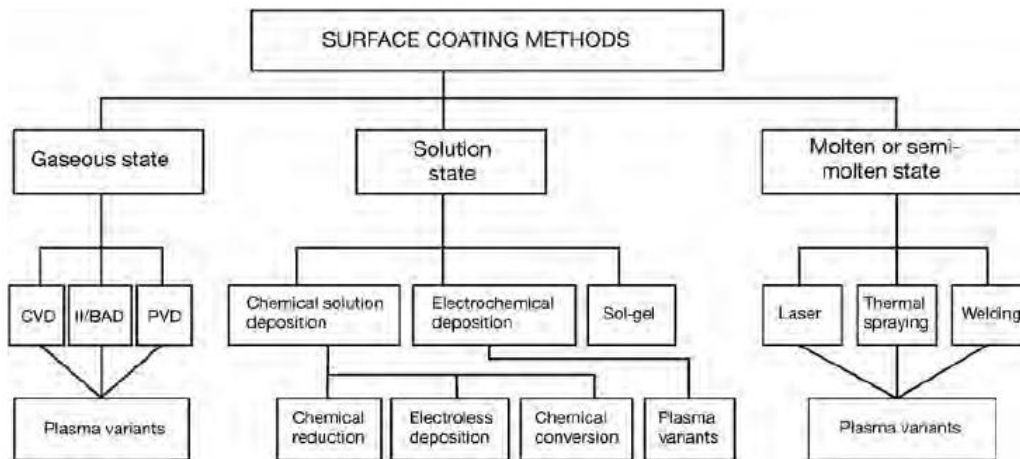


Figura 1. Clasificación general de técnicas de ingeniería de superficies.

Todos estos avances se dieron debido a la necesidad de la industria de hacer los procesos más eficientes, por esto, el desarrollo de la tecnología a razón de los recubrimientos duros ha crecido de forma vertiginosa; ya que al realizar un avance significativo en la durabilidad de piezas que están constantemente expuestas a difíciles condiciones de trabajo, el desempeño total de una máquina y por tanto, el de una línea de producción aumenta de forma proporcional, además del aumento en el desempeño, el costo se reduce, permitiendo en algunos casos, la retroalimentación del sistema desarrollando otras aplicaciones referentes a la máquina. [9]

El desarrollo de materiales para la ingeniería, se enfoca en la consecución de compuestos, de manera tal que sea posible controlar los diferentes tipos de propiedades que permitan mejorar ciertos aspectos del desempeño del sistema. La investigación y el desarrollo de aplicaciones con respecto a materiales expuestos a procesos de desgaste por carga o fricción, se dirigen a la obtención de recubrimientos que cumplan con las características adecuadas para determinado proceso, los cuales utilicen sustratos de materiales convencionales como Aluminio, acero, hierro entre otros. [10]

4.3 procesos de Proyección térmica

La proyección térmica es un término que hace referencia a un conjunto de procesos empleados para la aplicación de recubrimientos metálicos y no metálicos mediante equipos especiales sobre un sustrato. Los procesos de proyección térmica difieren de otros procesos para producir recubrimientos en que no son atomísticos, es decir, no depositan materiales sobre superficies en forma de iones

individuales, átomos o moléculas. En vez de eso, las partículas del material a proyectar son depositadas en forma de gotitas, partículas sólidas o semi fundidas sobre la superficie a recubrir [10].

Los materiales a proyectar se presentan usualmente en forma de polvos, barras o alambres. Dichos materiales alimentan al equipo para proyección térmica, posteriormente por medio de la energía generada por la combustión de gases, un arco eléctrico o plasma son calentados hasta el punto en el cual dichos materiales tienen un comportamiento como partículas fundidas. Habiendo alcanzado este estado, son entonces atomizados y rociados al sustrato.

La proyección térmica difiere también de otros procesos en que el recubrimiento sólo se forma en las porciones de superficie que han sido apuntadas con el dispositivo de proyección, lo cual permite la obtención de recubrimientos de espesores constantes (hasta cierto grado dependiendo del proceso) o múltiples dentro del mismo sustrato [10].

Debido a que los procesos de proyección térmica son procesos de alta entalpía, se caracterizan por tener altas tasas de enfriamiento en relación a otros procesos de obtención de recubrimientos, por ejemplo la Deposición Química de Vapor (CVD), la Deposición Física de Vapor (PVD) o la Electrodeposición. Otra ventaja de los procesos de proyección térmica incluye la capacidad de depositar recubrimientos gruesos en poco tiempo. Adicionalmente, los procesos de proyección térmica son capaces de operar en un extenso rango de temperaturas, velocidades y condiciones atmosféricas, permitiéndoles ser aplicados en una gran variedad de materiales en la figura 2, la cual muestra partículas impactando sobre una superficie previamente preparada para formar una estructura laminar característica de los procesos de proyección térmica [10,11].

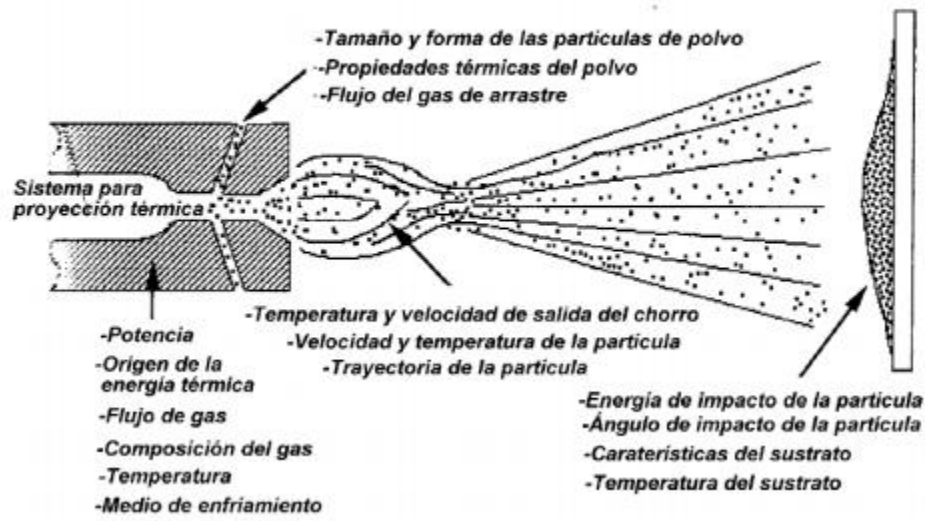


Figura 2. Principio del proceso de proyección térmica

4.4 clasificación de los procesos de proyección térmica

La figura 3, muestra los principales procesos de proyección térmica: los cuales se agrupan en cuatro clases según las fuentes de energía: proyección por combustión, proyección eléctrica, proyección química y proyección física. Estas fuentes de energía se utilizan para calentar el material del recubrimiento hasta semifundirlo o fundirlo. El objetivo es que las partículas del recubrimiento formen un enlace con el sustrato produciendo una acumulación de partículas y un espesor formando una estructura nueva [12].

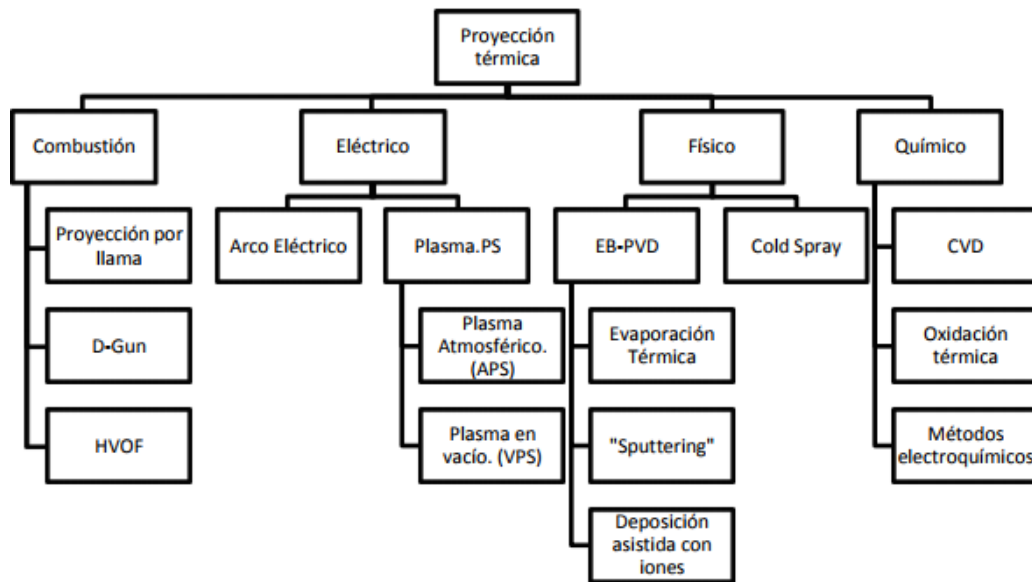


Figura 3. Métodos de Proyección Térmica [12]

Tanto en la proyección por combustión como en la proyección eléctrica la formación del recubrimiento se produce mediante splats. El término splat se utiliza para definir a las gotas de líquido fundido que se unen y adhieren al sustrato formando una capa continua, así pues, el splat es la unidad estructural básica que conforma el revestimiento en la proyección térmica. Los splats se forman cuando las partículas a alta velocidad, fundidas y en forma de gotas esféricas impactan en el sustrato, se extienden y recubren las irregularidades del mismo [11][12]

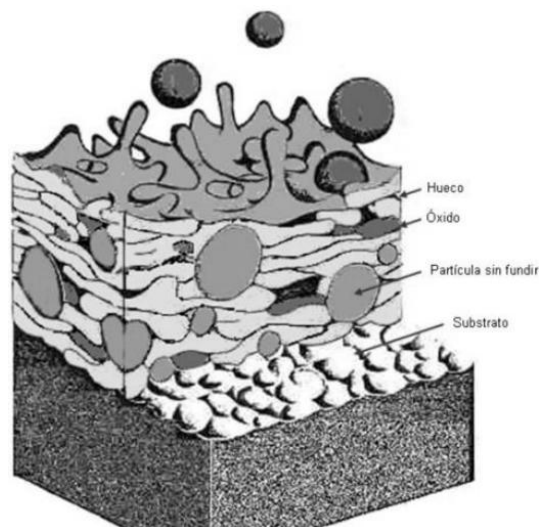


Figura 4. Morfología del recubrimiento [12]

Cuando una gota de material fundido choca contra el sustrato se aplasta sobre el mismo con una estructura en forma de disco, actuando dicho sustrato como un sumidero de calor; un frente de solidificación se extiende entonces hacia la parte externa de la capa, originándose una especie de montículo de material solidificado por el que fluye el resto del material hasta que todo él se endurece, creando una protuberancia característica como la de la siguiente figura 5 [12].

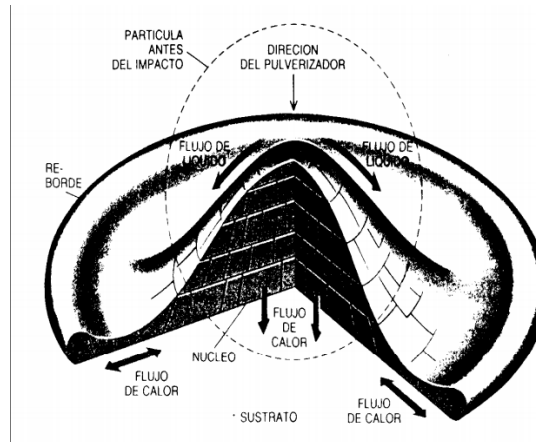


Figura 5. Sección transversal de un splat [12]

La microestructura del splat depende en gran medida de las condiciones energéticas que tenga.

4.4.1 Propiedades de los recubrimientos por proyección térmica

Las propiedades de los recubrimientos por proyección térmica se expresan usualmente en términos de:

- Adherencia con el sustrato.
- Dureza.
- Resistencia a la corrosión-oxidación.
- Propiedades térmicas.
- Propiedades eléctricas, tales como la conductividad, resistividad y resistencia dieléctrica.
- Propiedades magneto-ópticas, como la absorbencia y la reflectividad.
- Maquinabilidad.

La importancia relativa de estas propiedades se basa en la función para la que el recubrimiento ha sido diseñado. Las características del recubrimiento tales como la porosidad, la cohesión de los splats y el contenido de óxido, tienen un peso importante en las propiedades descritas [7][13].

La adhesión del recubrimiento con el sustrato, y la cohesión entre los splats se ve afectada por:

- Los esfuerzos residuales al interior del recubrimiento.
- Derretimiento y aleación localizada en el contacto entre las superficies de las partículas y entre el sustrato y las partículas colindantes.
- Difusión de especies elementales a través de los límites de cada splat.
- Fuerzas de atracción a nivel atómico.
- Entrelazamiento mecánico.

La resistencia de adhesión con el sustrato medible es gobernada por los esfuerzos residuales en los recubrimientos. Típicamente, y aun cuando la falla del recubrimiento aparenta ocurrir en la intercara entre el sustrato y el recubrimiento, el material residual del recubrimiento se halla adherido al sustrato. Las fallas en la adhesión y la cohesión del recubrimiento se atribuyen usualmente a los esfuerzos al interior de la estructura. La mayoría de las fallas en el recubrimiento ocurren en el intercambio recubrimiento sustrato, debido a que es el lugar donde existen mayores discontinuidades en el sistema del material. En los lugares donde los materiales son compatibles y las superficies están apropiadamente preparadas, la adhesión entre la primera capa de splats y el sustrato es extraordinaria, debido a los fenómenos listados con anterioridad. La rugosidad superficial del sustrato es usada generalmente para incrementar el área de contacto de la superficie, lo cual aumenta la posibilidad de que las interacciones favorables mencionadas tengan lugar [7].

4.4.2 Aplicaciones de los recubrimientos por proyección térmica

La flexibilidad de los procesos de proyección térmica ofrece la posibilidad de aplicar casi cualquier material como recubrimiento sobre casi cualquier sustrato, lo cual genera una amplia gama de aplicaciones con sus respectivas propiedades, ya sea una sola o una combinación de estas propiedades. Dichas propiedades y los materiales empleados frecuentemente para la elaboración de los diversos recubrimientos son [7,8].

- Anti desgaste.
- Aislamiento térmico.
- Resistencia a la corrosión.
- Recubrimientos deliberadamente desgastados y recubrimientos resistentes a la abrasión.
- Recubrimientos eléctricamente conductivos y recubrimientos eléctricamente resistivos/aislantes.
- Recubrimientos para la restauración dimensional.
- Recubrimientos para uso médico.
- Recubrimientos poliméricos

4.5 Proyección térmica con llama (“flame powder spray”)

La proyección con llama fue el primer proceso de proyección desarrollado y que aún se usa frecuentemente en nuestros días. Esta técnica de proyección como se observa en la Figura 6, utiliza la temperatura de llama depende de los gases de combustión y de la relación Combustible/oxígeno, así como del flujo de gases

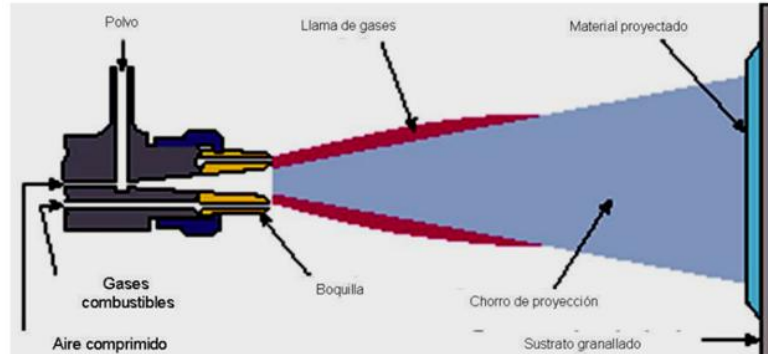


Figura 6. Esquema de una pistola de proyección con llama oxiacetilénica de polvo.[14]

Este proceso proyecta material fundido debido a la combustión de un gas, produciendo revestimientos porosos y con limitaciones de adherencia, a cambio de ello, es el equipo más barato del mercado. Las antorchas de aspersión por flama, en su mayoría, pueden ser adaptadas para usar diversas combinaciones de gases, con el fin de obtener una optimización de los costos y la calidad del revestimiento [14].

El principio de funcionamiento puede ser observado en la Figura 6, que ilustra el uso de polvo como material de alimentación. La entrada de gas es axial y el polvo puede ser introducido axialmente o radialmente en la flama. Las partículas de material son fundidas en la flama y aceleradas en dirección al sustrato

La aleación en polvo se inyecta a temperatura ambiente, en donde la aleación micro pulverizada y la flama acetilénica tiene la misma trayectoria, lo que da origen a una transferencia de calor de flama a la partícula, por lo tanto, la partícula es calentada, elevando sucesivamente su temperatura hasta plastificarla, en algunos casos, la partícula permanecerá el tiempo suficiente en la flama, como para ser fundida. Además de elevar el nivel de energía térmica de la partícula, dicha partícula es fuertemente acelerada por la expansión de los gases de combustión, por lo que también experimenta un fuerte incremento en términos de energía cinética. Este haz de partículas plastificadas y fundidas que tienen altas velocidades, impactan sobre la superficie de la pieza ante lo cual, las partículas se deforman, adaptándose a la rugosidad de la pieza que ha sido preparada y por lo tanto se anclan mecánicamente. La eficiencia en la transferencia del calor de la flama a la partícula dependerá del tamaño y la forma de esta. Un tiempo demasiado largo implicará excesiva transferencia de calor, oxidando las partículas,

las cuales serán depositadas en forma de óxidos, tanto el tamaño como la forma de la partícula son variables que pueden ser controladas mediante un proceso de fabricación adecuado y constituyen los parámetros más importantes que determinan la calidad de una aleación micro pulverizada [14].

4.6 Equipo de proyección térmica

En este tipo de equipos el material utilizado para depositar el recubrimiento es suministrado en forma de polvo y es alimentado a la antorcha desde un depósito colocando en la parte superior de esta y aspirando por la solución creada por parte el oxígeno al pasar por un venturi, o desde un alimentador externo, el cual mejora el flujo del polvo y lo alimenta a la antorcha a través de una manguera. El polvo es transportado hasta la llama donde se funde y es proyectado hacia el sustrato por los gases de combustión y en algunos casos con la ayuda de aceleradores o jets de aire que aumenta la velocidad de las partículas, como se puede observar en la figura 7 [15].

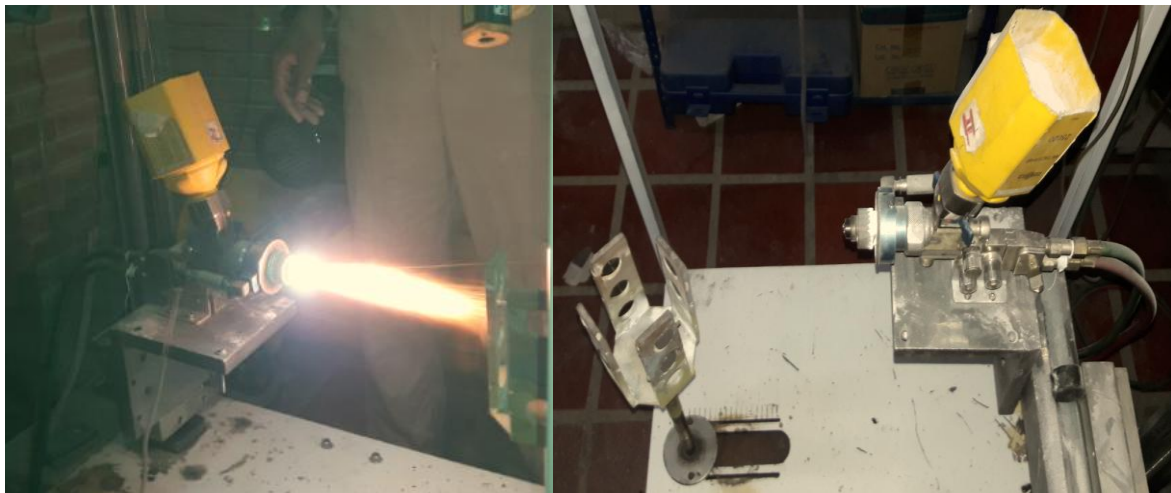


Figura 7. Muestra del equipo de aspersión por flama de polvo

4.7 Parametros del proceso de proyeccion termica

4.7.1 Llama

La Composición de los gases de trabajo: Relación de oxígeno- combustible puede variar de 1:1 a 1.1:1, lo que resulta en una atmósfera carburante u oxidante, respectivamente pasando por una llama neutra la cual tiene una relación estequiometria de gases iguales.

- Temperatura de la llama: Está en el rango de 3000 a 3350 K.
- Velocidad de la llama: Se encuentra en el rango de 80 a 100 m/s.
- Gases de trabajo: Los caudales y la presión de los gases dependen del tipo de antorcha.

La elección del gas utilizado como combustible en el proceso de proyección térmica de la llama se lleva a cabo de acuerdo con el valor calorífico, la velocidad de propagación y la temperatura máxima alcanzada por la llama. Debido a su

elevada temperatura de combustión, el acetileno se utiliza para la preparación de depósitos de metales, cerámicas y cermets; propano, propileno o metil acetileno son bastante utilizados para preparar depósitos poliméricos y materiales de bajo punto de fusión. La Figura 8 muestra la evolución de la temperatura de la llama, obtenida con diferentes combustibles para diferentes relaciones de combustible / oxígeno.

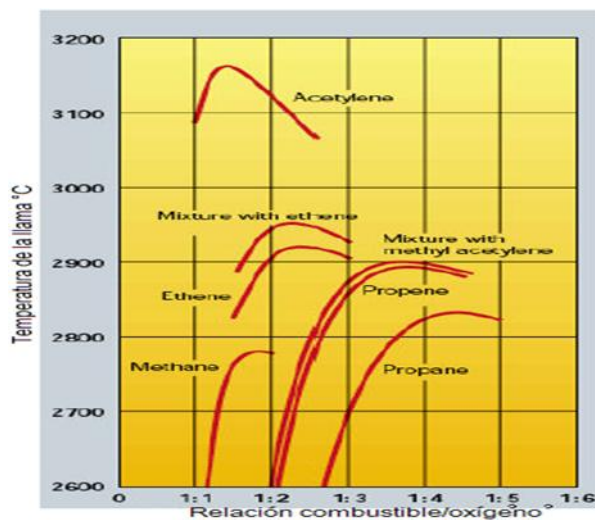


Figura 8. Temperatura de la llama para diferentes relaciones entre combustible/oxígeno. [17]

Dado que la temperatura de ignición del acetileno en el oxígeno es 300°C, es necesario tener una fuente de calor externa para iniciar la reacción. Se utiliza normalmente una chispa generada por un arco eléctrico o por la fricción entre dos cuerpos para iniciar la quema de oxiacetilénica. Esto da como resultado una llama en la que tres zonas se pueden distinguir:

- Una zona de mezcla de gas, que tiene el aspecto de un penacho cónico deslumbrante producido por la mezcla física de oxígeno y combustible y las reacciones de primera combustión (Figura 6).
- Un dardo azul producida por la reacción de combustión, con una temperatura de aproximadamente 3200 ° C (esta área se conoce como la zona primaria y es explotada para el tratamiento de partículas de vuelo, ya que es la zona que tiene la temperatura más alta).
- y un penacho producido por la reacción de hidrógeno (H₂) con el oxígeno en el aire alrededor de la llama primaria, produciendo una llama secundaria o área fría con la presencia de dióxido de carbono y vapor de agua de reacción espontánea (Esta zona es menos brillante que la zona de reacción primaria).[17]

Cuando la llama se aleja de la boquilla de proyección, la temperatura disminuye debido a que la concentración de hidrógeno disponible para reaccionar con el oxígeno en el aire es menor, y por lo tanto, el calor producido por esta reacción es menor, como se muestra en la Figura 9. Como consecuencia de esto, la disipación

de energía en la región de la llama, las partículas pueden perder parte de la energía adquirida en la llama principal. Por lo tanto, es importante para limitar el tiempo de residencia de las partículas en esta zona.

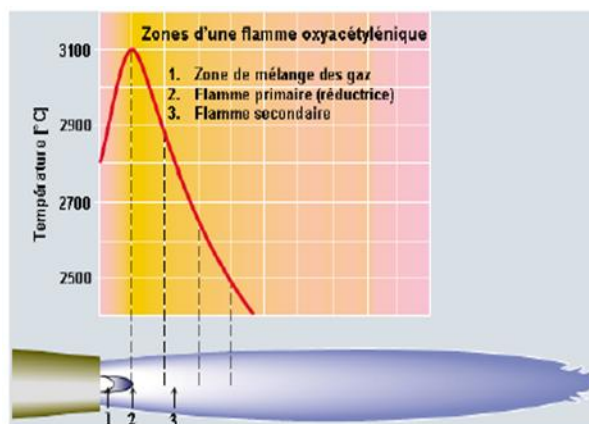


Figura 9. Distribución de la temperatura en cada zona de la llama oxiacetilénica. [17]

La inyección de un exceso de oxígeno con respecto a la cantidad equimolar puede producir una llama oxidante, en el que la longitud de cada zona aumenta y la cantidad de energía producida por la combustión es más importante y por lo tanto su temperatura incrementa ligeramente. Esto puede facilitar el tratamiento de las partículas, como también puede generar oxidación de su superficie. Este tipo de llama es adecuado para la proyección de óxidos cerámicos. El exceso de acetileno hace el color amarillento de la llama con un penacho alargado. La Figura 10 muestra los diferentes tipos de llamas de oxiacetileno. [17]

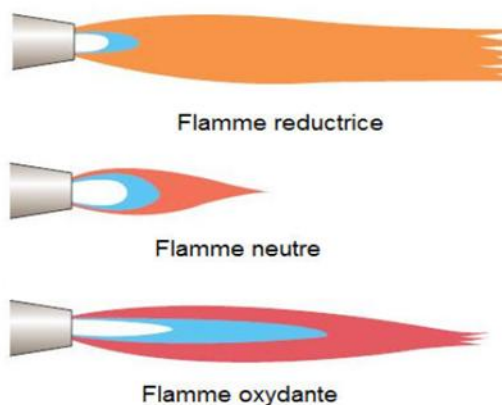


Figura 10. Diferentes tipos de llama oxiacetilénica

4.8 polvos 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. [18].

4.8.1 propiedades de los polvos del recubrimiento

El presente trabajo se desarrolla sobre recubrimientos cerámicos del sistema alúmina Titania. Según la clasificación presentada anteriormente estos recubrimientos tienen el Propósito de proteger el material contra el desgaste, además de ser aptos para el servicio en Altas temperaturas y medios corrosivos. Las propiedades físicas que les permiten ser utilizados para estas aplicaciones se detallan en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades de los materiales cerámicos [18]

Propiedad/Material	Alúmina	Titania
Densidad, 103 kgm ⁻³	Densidad, 103 kgm-3 3.96 4.25	Densidad, 103 kgm-3 3.96 4.25
Microdureza Knoop, MPa	20.4 (2100)*	10.8 (1100)*
Módulo de Young, GPa	390	280
Coeficiente de Poisson	0.23	-
Tenacidad, MPa	300	70 - 100
Resistencia a la compresión, MPa	3400	800 - 1000
Resistencia a la flexión, MPa	500 - 600	350
Tenacidad de fractura KIC, MPam ^{1/2}	4.9	-
Conductividad térmica Wm ⁻¹ K ⁻¹	35	8.3
Calor específico, Jkg ⁻¹ K ⁻¹	920	785

Coef. de expansión térmica, $10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$	7.1	8.8
Resistividad eléctrica, $10^{12} \Omega \text{m}$	1	-
Temperatura de fusión, $^{\circ}\text{C}$	2050	1840
Máxima temperatura de trabajo $^{\circ}\text{C}$	1800	700

La cristalografía de los óxidos de alúmina y de titania es bastante compleja dado que estos óxidos tienen varias modificaciones polimorfas, dependiendo de las condiciones de obtención. Así pues, en los apartados que a continuación se describen sus propiedades cristalográficas.

4.8.2 Alúmina

Es el nombre con el que antiguamente se conocía al óxido de aluminio (Al_2O_3). Es un polvo blanco, que funde a 2072°C y cuyo punto de ebullición se sitúa en los 2980°C , siendo insoluble en agua. En la naturaleza encontramos otra forma de óxido de aluminio, cuyas características principales son la de presentar un aspecto cristalino y de dureza considerable. Esta forma se le conoce con el nombre de corindón cuyo punto de fusión se sitúa alrededor de los 2015°C [19].

El óxido de aluminio Al_2O_3 pertenece al sistema trigonal y presenta siguientes modificaciones polimorfas:

- α – corindón, hexagonal.
- γ - sistema cúbico análogo al de la estructura de espinela.
- δ – ortorrómbica.
- θ – monoclinica.
- η - sistema cúbico análogo al de la estructural de espinela.
- κ – ortorrómbica.
- χ – cúbica, c.c.c.
- β – hexagonal.

Las modificaciones polimorfas de la alúmina pueden ser obtenidos: a) deshidratando diferentes hidróxidos de alúmina, b) por solidificación rápida del material fundido, c) por deposición a partir de la fase vapor, d) por proyección térmica, e) y por cristalización de alúmina amorfa. Deshidratando gibbsita, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, o bayerita, $\text{Al}(\text{OH})_3$,

Todas las modificaciones polimorfas son estables a la temperatura ambiente. Las formas cristalinas de alúmina se forman en capas apiladas, con empaquetado denso de iones de oxígeno, y el aluminio ocupando las posiciones vacantes tetraédricas y octaédricas existentes entre los iones de oxígeno. Las modificaciones mejor definidas en la bibliografía y que tienen mayor importancia en las aplicaciones tecnológicas son α y γ como se puede observar en la tabla 2 [20, 21].

Tabla 2. Propiedades cristalográficas de la alúmina [20,21]

Variedad polimórficas	α- Al₂O₃	γ - Al₂O₃	θ - Al₂O₃
Sistema cristalino	Hexagonal	Cúbica	monoclínica
Grupo espacial	R3c	Fd3m	C2/m.
Dimensiones de la celda unidad, Å	a = b = 4.76, c = 13.01 $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$	a = b = c = 7.92 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a = 1.181 nm; b = 0.290 nm, c = 0.561 nm.
Átomos de Al ³⁺ en la celda unidad	12	63	20
Átomos de O ²⁻ en la celda unidad	18	32	1

4.8.3 Dióxido de titanio

El óxido de titanio, TiO₂ existe en tres modificaciones polimorfas: rutilo, anatasa y brookita. Los miembros del grupo del rutilo son isoestructurales con el grupo espacial P4s/mnm. En la estructura del rutilo el Ti⁴⁺ está localizado en el centro de los octaedros de oxígeno, cuyas aristas están compartidas formando cadenas paralelas al eje C. Estas cadenas poseen enlaces cruzados compartiendo los vértices octaédricos. Cada oxígeno está enlazado con 3 iones de titanio. El habito cristalino prismático de los minerales del grupo del rutilo es una consecuencia de la distribución de los octaedros en cadenas [22, 23,21].

La anatasa, como el rutilo, tiene la estructura tetragonal mientras que la Brookita es una modificación ortorrómbica con el grupo espacial Pcab. Las propiedades cristalográficas de las modificaciones polimórficas del TiO₂ se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Propiedades cristalográficas del óxido de Titanio [22,23]

Variedad polimórficas	Rutilo	Anatasa	Brookita
Sistema cristalino	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrómbica
Grupo espacial	P4s/mnm	I41/amd	Pcab

Dimensiones de la celda unidad, Å	a = b = 4.584 c = 2.953	a = b = 3.785 c = 9.514	a = 5.456 b = 9.182 c = 5.143
-----------------------------------	----------------------------	----------------------------	-------------------------------------

La única modificación estable es el rutilo. Las otras dos son metaestables y se transforman en rutilo con el aumento de la temperatura en el rango de 400 a 1200 °C. La temperatura del inicio de la transformación depende de parámetros como tamaño de grano, impurezas y procesado [22, 23]. Sin embargo, la relación de fases y la cinética de transformación pueden ser fuertemente modificadas cuando el tamaño de grano es suficientemente pequeño. Es la consecuencia de una estabilidad de fase dependiente de la diferencia en la energía superficial entre las tres fases. Las propiedades físicas y térmicas se detallan en la Tabla 4.

Tabla 4. Propiedades físicas y térmicas de las variedades polimorfas de TiO₂ [24,21]

Variedad polimórficas	Rutilo	Anatasa	Brookita
Densidad, g/cm ³	4,25	3,89	4,14
Punto de fusión, °C	1855	Se transforman en rutilo	
Conductividad térmica, W/m·K	10,4	-	-
Refletância A 400°C A 500 °C	47-50 95-96	88-90 94-95	-

4.9 SUSTRATO

El acero inoxidable fue inventado por Harry Brearley (1871-1948), quien había comenzado a edad muy temprana, 12 años, a trabajar como operario en la acería de su pueblo natal, Sheffield (Inglaterra). En 1912, Brearley comenzó a investigar, a petición de los fabricantes de armas, en una aleación que presentara mayor resistencia al desgaste que la experimentada hasta el momento por el interior de los cañones de las pequeñas armas de fuego como resultado del calor despedido por los gases.

Una de las series que genera las mejores propiedades en condiciones extremas de temperatura y medios agresivos son Las aleaciones 316 y 316L son aceros inoxidables austeníticos que contienen molibdeno. Son más resistentes a la corrosión general y la corrosión por picaduras o hendiduras que los aceros inoxidables convencionales de cromo y níquel, como la aleación 304. Estas aleaciones también ofrecen mayor fluencia, fuerza de tensión a la rotura y fuerza a

la tracción en temperaturas elevadas. Además de excelentes propiedades de resistencia a la corrosión y una fuerza aumentada, las aleaciones 316 y 316L también proporcionan excelente fabricabilidad y formabilidad. En la tabla 5 se describen la composición química de estos elementos y en la tabla 5b se describen las propiedades físicas [25].

Tabla 5. Composición química del acero 316L [24,21]

Elemento	Carbón	Manganeso	Azufre	Silicio	Cromo	Níquel	Molibdeno
Porcentaje (%)	0,025	2,	0,03	0,75	16 -18	10 -14	2 - 3

Tabla 5b. propiedades físicas del acero AISI SAE 316L [25]

propiedades físicas del acero 316L	
Densidad (lb/pulg ³) a RT	0,29
Modulo elastico en tension (PSI*10 ⁶)	28
Conductividad termica (BTU/h/pies ² /pies)	100°C 9,4
Coeficiente de expansion Termica (pulg.*10-6 por oF)	(0 a 100 °C) 8,9
Resistencia Electrica (microhomios *cm)	(21°C) 29,4
Rango de Fusion(°C)	1371 - 1399

5.0 Caracterización del recubrimiento

5.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SCANNING ELECTRON MICROSCOPE – (SEM))

La microscopia electrónica de barrido se basa en el principio de la microscopia óptica en la que se sustituye el haz de luz por un haz de electrones. Con esto conseguimos hasta los 100 Å, resolución muy superior a cualquier instrumento óptico el esquema general se puede observar en la figura 11

su funcionamiento consiste en hacer incidir un barrido de haz de electrones sobre la muestra. La muestra (salvo que ya sea conductora) está generalmente recubierta con una capa muy fina de oro o carbón, lo que le otorga propiedades conductoras. La técnica de preparación de las muestras se denomina “sputtering” o pulverización catódica.

Al alcanzar el haz la superficie de la muestra se generan principalmente las siguientes partículas

- Electrones retrodispersados (e1)
- Electrones secundarios (e2)

Además de radiación electromagnética (rayos X) y otras partículas menos significativas.

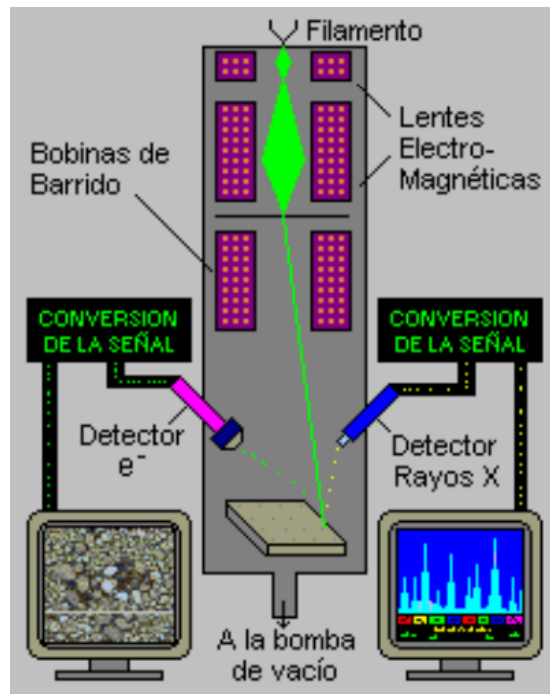


Figura 11. Esquema general de un Microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope - SEM).[25]

5.2 ENERGY DISPERSION X-RAY SPECTROSCOPY (EDS)

Espectroscopia de energía dispersiva ,EDS es una técnica que proporciona un análisis elemental en áreas o volúmenes pequeños como nanómetros (10^{-12} cm^3). Se caracteriza por una interacción entre electrones de alta energía y la superficie de la muestra, otorgando una emisión de rayos X (figura 12). Los electrones son expulsados de los átomos de dicha superficie, estableciendo vacantes de electrones que posteriormente son ocupadas por los electrones de un estado superior. Cuando este detector golpea la superficie se crea una vibración de carga, que es proporcional a la energía de los rayos x, la carga de vibración se convierte en una carga de voltaje por un preamplificador de carga sensible. La señal es enviada a un analizador multicanal, donde los impulsos son ordenados por el voltaje. La energía, determinada a partir de la medición de voltaje, se envía a un ordenador para la visualización y evaluación de datos adicionales (figura 13) [26]

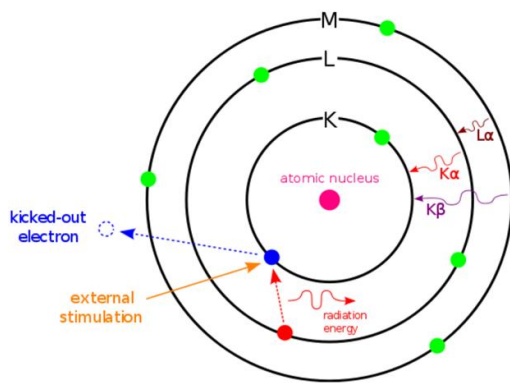


Figura 12.principios (EDS)

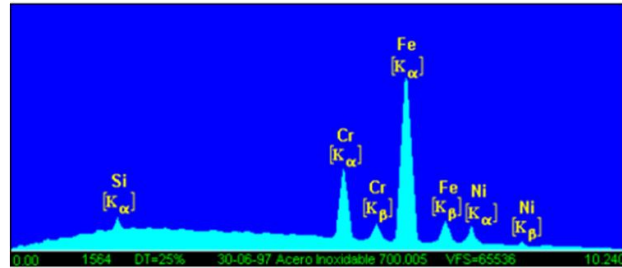


Figura 13. espectros de dispersión de energías (EDS)

Figura 12. Espectros de dispersión de energías EDS

5.3 DIFRACCION DE RAYOS X – (X-RAY DIFFRACTION (XRD))

Por medio de la técnica de difracción de rayos X se puede obtener información acerca de la estructura cristalina de un material. Esto ocurre cuando un haz monocromático (de una sola longitud de onda) del mismo orden de magnitud que el espaciamiento atómico del material lo golpea, dispersando los rayos x en todas las direcciones posibles. La mayor parte de la radiación dispersada por un átomo, anula la dispersada por otros átomos. Sin embargo, los rayos X que golpean ciertos planos cristalográficos en ángulos específicos se ven reforzados en vez de eliminados. Este fenómeno se conoce como difracción. Los rayos X han sido difractados cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg. [27].

En 1913, W.L. Bragg observó que las sustancias cristalinas dan lugar a patrones de rayos X reflejados muy característicos y con picos intensos cuya intensidad depende fuertemente de la longitud de onda y de la orientación del cristal con los rayos X. Bragg consiguió explicar sus observaciones considerando que los cristales están formados por “familias” de planos atómicos paralelos separados distancias idénticas para cada una de ellas.

De forma empírica, determinó las siguientes condiciones para obtener picos de difracción: 1) Los rayos X deben reflejarse especularmente en cada plano de átomos y 2) los rayos reflejados por cada plano deben interferir constructivamente. La diferencia de camino para los rayos reflejados en dos planos sucesivos separados una distancia “d”, determina la diferencia de fase de los campos eléctricos de las ondas provenientes de estos planos y por lo tanto la posibilidad de obtener interferencia constructiva. Si θ es el ángulo de incidencia, la diferencia de camino óptico es $2d \sin\theta$. Para que la interferencia entre estos dos rayos sea constructiva, la diferencia de camino debe ser un número entero (n) de veces la longitud de la onda incidente. Es decir: $m\lambda = 2d \sin\theta$, que es la famosa “Ley de

Bragg” o condición de Bragg para obtener un pico de difracción. Al número entero “m” se le denomina orden de la reflexión. (Figura 13) [28]

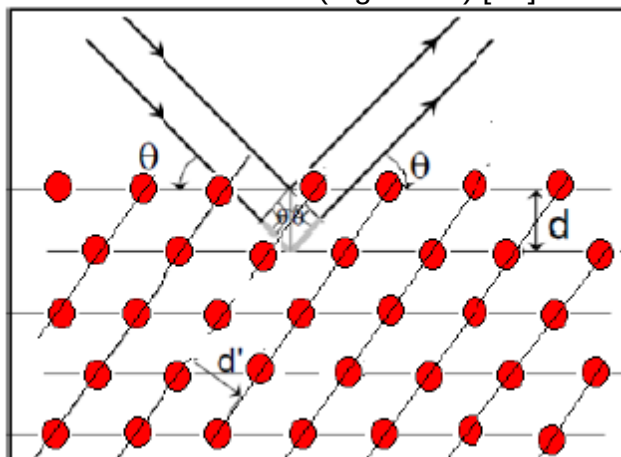


Figura 13. Reflexión de Bragg [27]

Cuando el material se prepara en forma de polvo fino, siempre habrá algunas partículas de polvo cuyos planos (hkl) queden orientados en el ángulo θ adecuado para satisfacer la ley de Bragg. Por tanto, se producirá un haz difractado a un ángulo de 2θ en relación con el haz incidente. En un difractómetro, un detector móvil de rayos X registra los ángulos 2θ en los cuales se difracta el haz, dando un patrón característico de difracción. Si se conoce la longitud de onda de los rayos X, se pueden determinar los espaciamentos interplanares y, finalmente, la identidad de los planos que causan dicha difracción. [28]

5.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Esta técnica consiste en un haz de luz monocromático intenso que incide en la muestra. El campo eléctrico de la radiación incidente distorsiona la nube de electrones que hace los enlaces en la muestra, almacenando alguna energía. Cuando pasa la onda, la nube de electrones distorsionada se relaja y la energía almacenada es re radiada. La mayoría de la energía almacenada es re radiada a la misma frecuencia que la de la luz incidente excitante. Este componente es conocido como la dispersión Rayleigh y da una línea central en el espectro de dispersión en lo que se conoce como espectro Raman. Sin embargo, una porción pequeña de la energía almacenada es transferida a la muestra, excitando los modos vibracionales. Las energías vibracionales son deducidas de la energía del haz incidente y unas bandas con baja intensidad aparecen en el espectro a frecuencias menores que las del haz incidente. Estas son las líneas Raman. Su separación de la línea Rayleigh es una medición directa de las frecuencias vibracionales de la muestra. La figura 15 presenta un esquema de un espectrómetro Raman. [29]

The diagram illustrates the components and light path of a Raman microscope. A laser beam is directed through a series of mirrors and lenses, passing through notch filters and a beam splitter. The beam is focused onto a sample (protein crystal) via a microscope objective. Scattered light is collected and passes back through the beam splitter and filters, then through a Raman monochromator and a CCD camera. The setup includes an illuminating lamp and a video CCD. The data is processed by a computer, showing a Raman data plot and a crystal image.

5.5 PERFILOMETRIA DE CONTACTO

5.6 TRIBOLOGÍA (PIN ON DISC)

El ensayo de pin sobre disco consiste en disco sujeto con prensas que gira sobre un eje ajustado a un motor, un brazos en tipo palanca sujeta el vástago que sostiene el pin y las cargas para permitir que el pin sea forzado contra el disco giratorio con un carga controlada. La pista de desgaste en el disco es un círculo, envolviendo múltiples pasos de desgaste sobre el mismo camino. El equipo contiene un sistema de medición de fuerza de fricción, como una celda de carga, que permite determinar el coeficiente de fricción en cada instante de durante el deslizamiento [32].

5.7 CURVAS DE POLARIZACIÓN (TAFEL)

La resistencia electroquímica en recubrimientos se encuentra definida por la microestructura, los defectos presentes en la película (grietas, poros, macrogotas), la capacidad de pasivación y la corriente catódica que circula por la capa protectora. El ataque corrosivo puede aparecer en forma de corrosión localizada [33] (picado), que en combinación con los poros, alcanzan el material base degradándolo y provocando que la película se delamine. En caso de que un recubrimiento fabricado sea anódico con respecto al sustrato, los defectos presentes en este conducirán a procesos de corrosión galvánica [34, 33].

Los diagramas de polarización de la corrosión de metales fueron desarrollados originalmente por U.R. Evans en la Universidad de Cambridge en Inglaterra, son gráficos de potencial frente a la corriente (I) o densidad de corriente (p) en escala logarítmica, los cuales predicen en comportamiento a la corrosión. Para establecer un esquema de polarización (figura 15), los electrodos habituales que se emplean son los electrodos en estudio (el electrodo de “trabajo”, en este caso los recubrimientos a analizar), electrodos de referencia y el contra electrodo que se suele ser de platino [35].

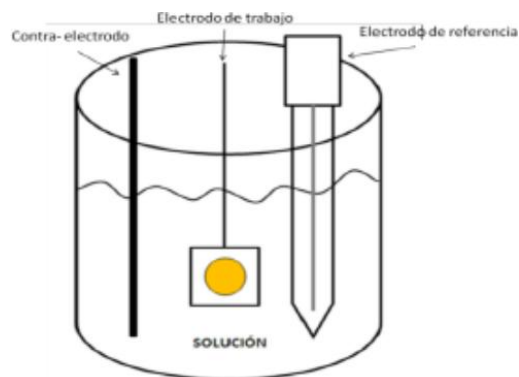


Figura 15. Esquema de la celda de corrosión utilizada en la prueba [36].

Experimentalmente se establece un esquema de polarización, en donde primero se obtiene el potencial de corrosión, cuando la corriente aplicada es cero. Luego el electrodo de trabajo se polariza, ya sea anódicamente o catódicamente para establecer una de las líneas que se ven en la (figura 16)

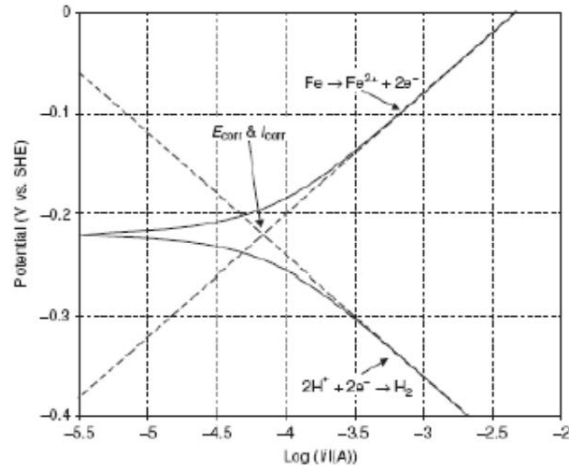


Figura 16. Diagrama de polarización para un acero al carbono [37].

El procedimiento se repetirá con la corriente aplicada invertida, para obtener la segunda línea discontinua. Ya establecido el potencial contra $\log(I)$ en los sitios más nobles y activos del potencial de corrosión, el diagrama polarización está construido para un metal, en donde el valor de $\log(I)$ del cruce de las pendientes de las curvas anódica y catódica es directamente proporcional a la velocidad de corrosión. La corriente de corrosión puede ser relacionada directamente con la velocidad de corrosión a través de la ley de Faraday

$$V_{\text{Corr}}(\text{Mpy}) = 0.13(I_{\text{corr}}) \frac{W_e}{p} \quad \text{ECUACION 1}$$

Donde W es el equivalente electroquímico al peso molecular del metal dividido en el número de electrones involucrados en la reacción anódica, p es la densidad del material de prueba en g/cm^3 y 0.13 es una constante que incluye la constante de Faraday y el factor de conversión necesario para dar la tasa de corrosión en Milipulgadas por año (MPY), cuando I_{corr} es expresada en $\mu\text{A/m}^2$ [37].

6. ESTADO DEL ARTE

Mónica Vallejo Pérez y colaboradores estudiaron el efecto del tipo de llama, del tipo de sustrato y de la distancia de proyección sobre la porosidad y el espesor de recubrimientos de silicio depositados por medio de proyección térmica por llama oxiacetilénica. Para la elaboración de los recubrimientos se utilizó una llama reductora, una neutra y una oxidante, con el objetivo de calentar y posteriormente proyectar las partículas de silicio sobre sustratos de aluminio y de Ti6Al4V, a una distancia de proyección de 15 cm y 8.5 cm. En la (Tabla 6) se muestran los principales parámetros a los que se realizaron cada una de las cuatro proyecciones para elaborar los recubrimientos. En todas las proyecciones se efectuaron 10 pases de la antorcha frente a los sustratos, manteniendo una velocidad de 0.87 cm/s de la antorcha y a una velocidad de rotación de los sustratos de 116 rpm [28].

Tabla 6. Parámetros de proyección en la elaboración de los recubrimientos

Parámetro		Tipo de llama			
		Neutra	Oxidante	Reductora	Neutra
Distancia [cm]		15	15	15	8.5
Flujo [L/min]	Oxígeno	30	50	18	30
	Acetileno	20	20	20	20
FLUJO DE POLVOS [g/min]		9.30	10.32	10.38	10.80

Una vez realizados los recubrimientos Se procedió a determinar los espesores de los recubrimientos donde se observó que los espesores varían respecto al tipo de llama, pero no varían de manera significativa respecto a la distancia de proyección. Los mayores espesores del recubrimiento se obtuvieron usando la llama neutra a una distancia de 8.5 cm como se puede observar en la (tabla 7) [28].

Tabla 7. Espesor de las muestras [28]

Muestra	Espesor [μm]	Muestra	Espesor [μm]
TNH1	309.3 $\pm$ 30.5	ANH1	309.4 $\pm$ 70.2
TNH2	321.5 $\pm$ 38.9	ANH2	Falló *
TOH1	212.6 $\pm$ 33.9	AOH1	101.1 $\pm$ 88.0
TOH2	214.4 $\pm$ 23.5	AOH2	202.5 $\pm$ 65.6
TCH1	197.2 $\pm$ 44.9	ACH1	138.9 $\pm$ 56.8
TCH2	188.4 $\pm$ 44.6	ACH2	177.5 $\pm$ 85.9
TNL1	325 $\pm$ 42.1	ANL1	Falló *
TNL2	299 $\pm$ 24.2	ANL2	Falló *

Por ultimo estudiaron el efecto que tiene en la porosidad de los recubrimientos la distancia y el tipo de llama como se puede observar en la (figura 17).

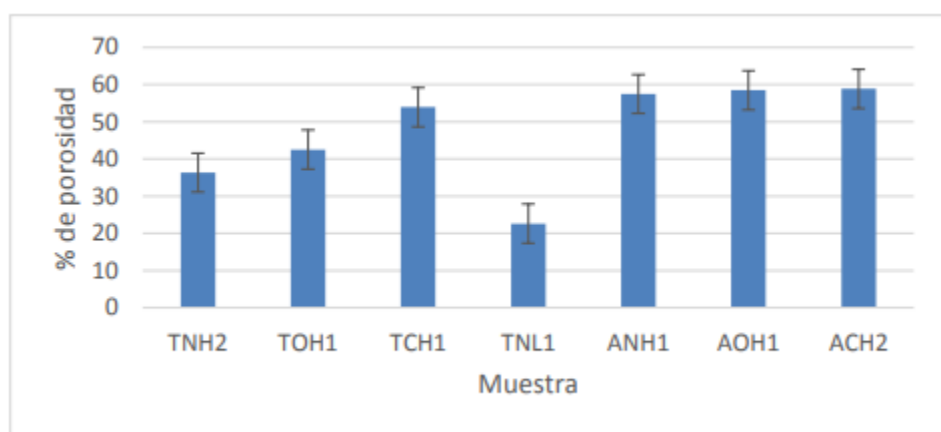


Figura 17. Porcentaje de porosidad en cada muestra.

En la (Figura 17), los resultados obtenidos muestran que la porosidad disminuye usando una llama neutra a distancias menores de proyección, ya que ésta permite que las partículas tengan un tiempo de residencia adecuado dentro de la llama y la energía suficiente para fundirlas, además las partículas presentan menor pérdida de energía al recorrer una trayectoria menor dentro de la llama. Así mismo en la Tabla 9, se puede observar que el espesor del recubrimiento se ve directamente afectado por el tipo de llama empleado en el proceso; los mayores espesores se obtuvieron empleando una llama neutra [28]

Edwin Cadavid Iglesias y sus colaboradores en el año 2016 Estudiaron el efecto de la llama en las propiedades de los recubrimiento obtenidos por proyección térmica por llama oxiacetilénica, Para ello estudiaron el comportamiento físico y térmico de la llama, obtenida a partir de diferentes relaciones de oxígeno y acetileno, con el fin de entender cómo modifica las características de la llama

como su longitud, frecuencia del soplo y temperatura. Utilizaron las siguientes relaciones volumétricas de acetileno: oxígeno: (1:1.4), (1:1.7), (1:2.5), (1:3.2) y (1:4.0), las cuales fueron estudiadas mediante simulaciones realizadas con el software Jets&Poudres

En este trabajo los investigadores utilizaron una antorcha Eutectic Castolin Terodyn 2000 que cuenta con una recámara en la que los gases combustibles (C_2H_2) y comburente (O_2), se mezclan previamente para luego ser inyectados a través de una boquilla RL210 que cuenta con 14 orificios por los que es expulsada la mezcla de gases y 14 orificios dispuestos circularmente y por los cuales es expulsado el material a proyectar en forma de polvo, ver Figura 20'. [38]

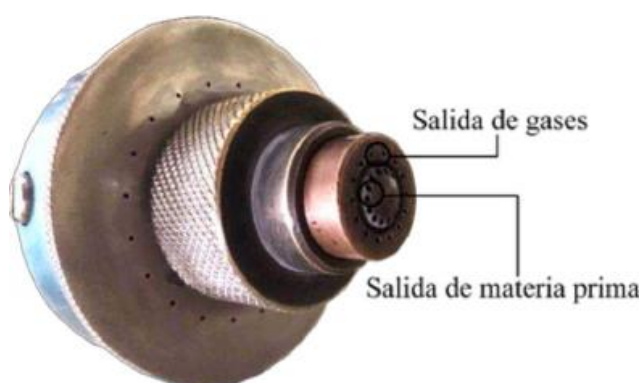


Figura 18. Boquilla RL210 de la antorcha Terodyn 2000TM. [38]

Con el fin de conocer el comportamiento termo-físico de las llamas oxiacetilénicas producidas con la antorcha TeroDyn 2000, los autores utilizaron un análisis de las imágenes tomadas a las llamas obtenidas con diferentes relaciones volumétricas de acetileno y oxígeno mostradas en la Tabla 8. [38]

Tabla 8. Relación volumétrica de Acetileno y oxígeno usada para el estudio del comportamiento de las llamas. [38]

C_2H_2 [L/min]	O_2 [L/min]	Relación de gases
22	31	1:1.4
	37	1:1.7
	55	1:2.5
	70	1:3.2
	88	1:4.0

Las imágenes fueron tomadas con una cámara Nikon D5300 con ISO 100, con un tiempo de exposición de 1/25 de segundo y por medio de un software de edición se logró discernir las diferentes partes de la llama y la longitud de las mismas. Como se puede observar en la figura 19. [38]

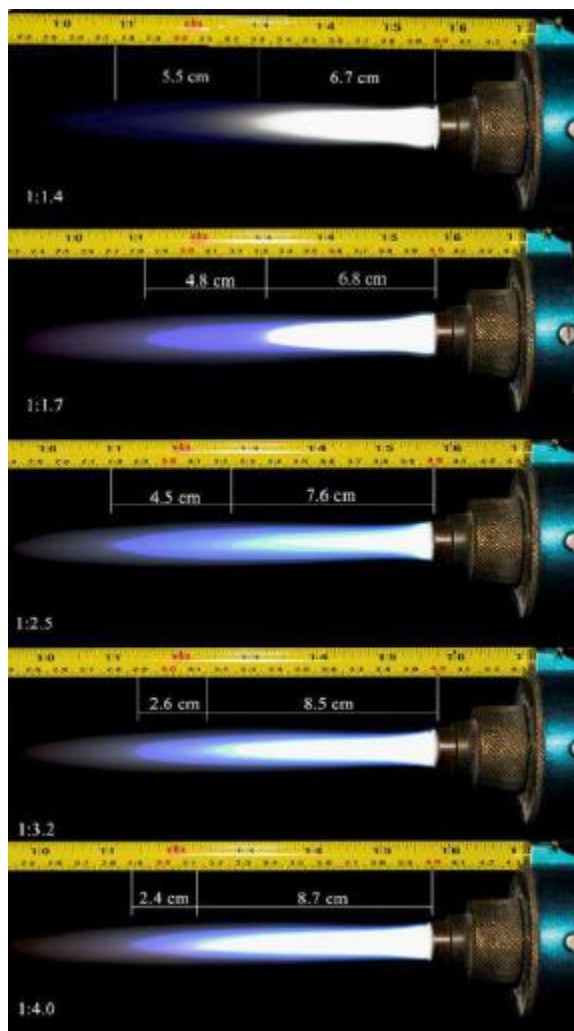


Figura 19. Longitud de llamas oxiacetilénicas producidas a partir de diferentes relaciones volumétricas de acetileno: oxígeno. [38]

Las medidas de la longitud de las diferentes zonas de la llama le permitieron establecer a los autores, que las llamas altamente oxidantes (con relación volumétrica acetileno: oxígeno de 1:3.2 y 1:4.0) tiene una zona caliente o de reacción primaria mucho más larga que la de una llama reductora, por lo que las partículas tendrían un mayor tiempo de residencia en la zona más caliente de la llama. En la Figura 21, se muestran las llamas oxiacetilénicas producidas a partir de diferentes relaciones de acetileno: oxígeno y en la Figura 20. Se representan

las longitudes de cada una de las zonas de las llamas producidas con diferentes relaciones volumétricas de combustible: comburente. [38]

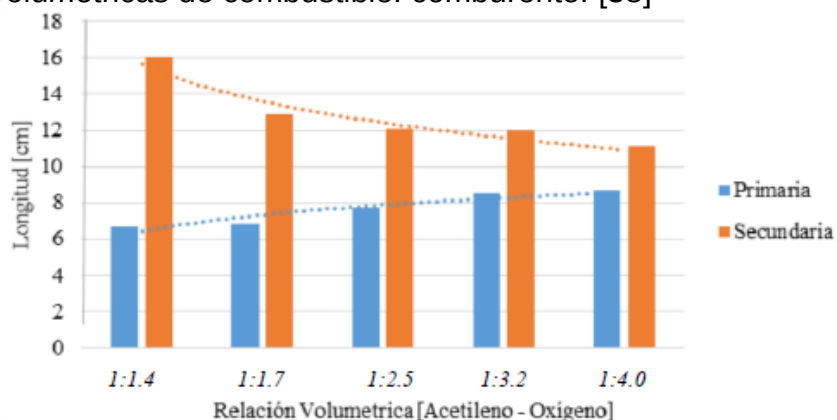


Figura 20. Longitud de las zonas de la llama para diferentes relaciones volumétricas de acetileno: oxígeno. [38]

Por su parte, los perfiles de temperatura que los autores calcularon a lo largo del eje axial para diferentes proporciones volumétricas de acetileno y oxígeno se presentan en la Figura 21. Donde se evidencia que la llama oxiacetilénica que alcanza la mayor temperatura es la producida a partir de una mezcla estequiometría de combustible: comburente, cuya relación volumétrica es de aproximadamente 1:1.7 no obstante, el perfil de mayor temperatura a lo largo de la distancia de proyección evaluada se logra con la llama oxidante producida con 4 volúmenes de oxígeno por cada volumen de acetileno alimentado a la reacción, esto es producto de la mayor longitud de la zona de reacción primaria que se produce en este tipo de llama y que es la más caliente de la reacción.

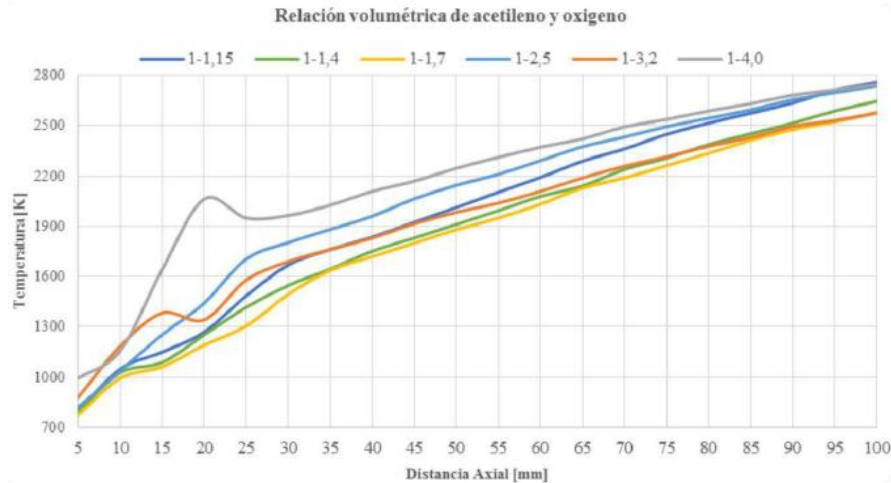


Figura 21. Perfil de temperatura de llamas oxiacetilénicas para diferentes relaciones volumétricas de acetileno y oxígeno, [38].

Respecto a la frecuencia del soplo de las llamas los investigadores encontraron que aumenta con la relación de Oxígeno en la llama y se estabiliza a partir de una relación acetileno: oxígeno de 1:1.7; el cálculo de ésta se hace con base en patrones observados en la llama a través del tiempo, ver Figura 22. Un incremento en la frecuencia implica un aumento en la turbulencia de la llama, esto puede influir en el transporte de las partículas hacia el sustrato y su permanencia dentro de la llama, efecto que puede contrarrestarse con el uso de un gas de confinamiento o “shielding gas”, que se inyecta a través de un rotojet.

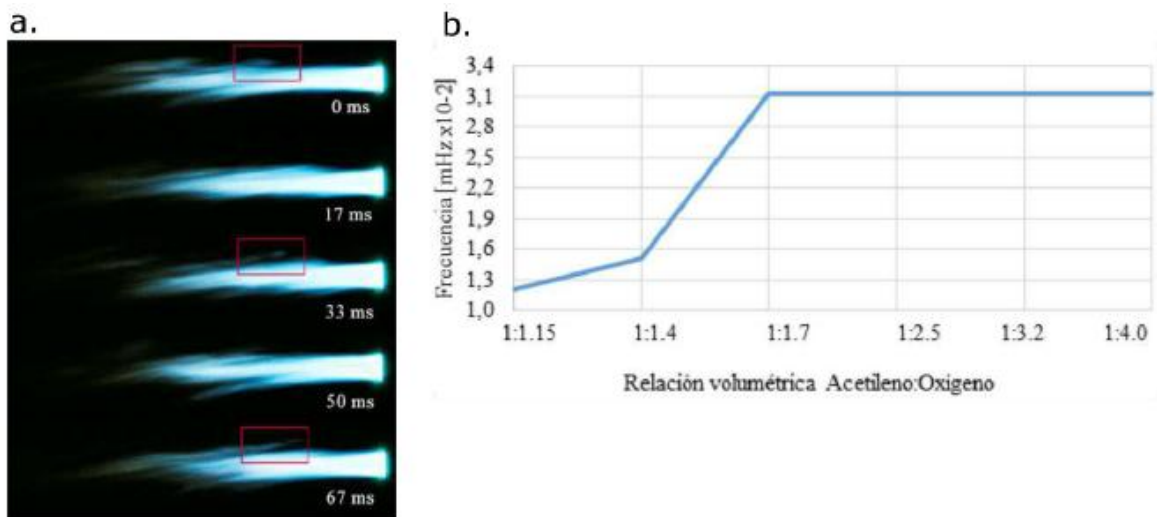


Figura 22. Periodo y frecuencia de llamas oxiacetilénicas (a) Fotogramas obtenidos por análisis de imágenes para una llama oxiacetilénica de relación volumétrica 1:3.2. (b) Efecto de la relación combustible: comburente sobre la frecuencia de soplo. [38]

En conclusión los autores determinaron que los factores determinantes en la proyección térmica para obtener recubrimientos homogéneos, con características estructurales y propiedades físicas, mecánicas y químicas óptimas, es la llama utilizada para fundir las partículas; cuya capacidad de cumplir con este propósito depende de su temperatura, longitud y frecuencia, las cuales se pueden controlar a partir de la relación de gases combustible: comburente. [38]

La longitud de la zona primaria (que es la más caliente de la llama) aumenta con el volumen de oxígeno suministrado, lo que incrementa el perfil de temperatura de la llama. La frecuencia del soplo de las llamas aumenta con la relación de oxígeno en la llama y a partir de una relación acetileno: oxígeno de 1:1.7 se estabiliza en el punto máximo. Cuando la frecuencia aumenta, aumenta la turbulencia y por ende se ve afectado el transporte de las partículas, por esto se recomienda el uso de un gas de confinamiento para asegurar la permanencia de las partículas durante todo el trayecto de la llama.

J.O. Montoya y colaboradores (2010) depositaron recubrimientos bicapa de Níquel/Alúmina-Óxido de Titanio ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$) y Níquel/Zirconia-Alúmina ($\text{Ni}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) mediante la técnica de proyección térmica por combustión oxiacetilénica con el sistema Tero Dyn 2000, sobre un acero AISI-SAE 1020, los cuales fueron sometidos a oxidación a 750°C durante 25,50 y 75 horas. El porcentaje en peso de cada una de las fases identificadas después de las pruebas de oxidación a altas temperaturas fue determinado mediante el método de Rietveld.

En las figura 23A y 23B se muestra la morfología de los dos sistemas antes del proceso de oxidación. Tanto para $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (M1/M2) como para $\text{Ni}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (M1/M3) se observa una buena homogeneidad estructural y un espesor controlado de los recubrimientos, debido al control de los parámetros en el proceso de proyección térmica.

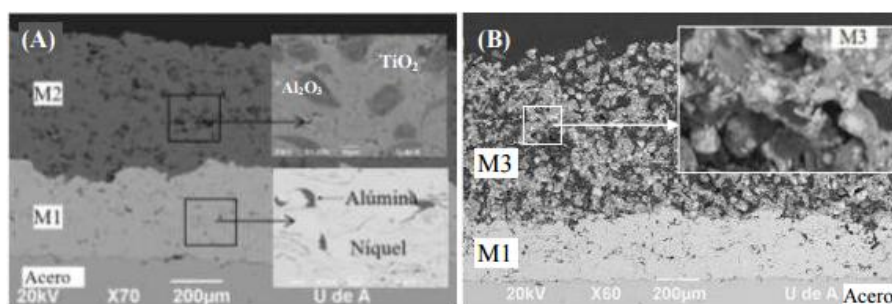


Figura 23.A) Sistema M1/M2 inicial. B) Sistema M1/M3 inicial [39].

El níquel es ampliamente utilizado como capa base o de anclaje en recubrimientos empleados como barrera térmica debido a su buena adherencia, a su excelente resistencia mecánica a alta temperatura y a la facilidad con la que se obtienen

capas compactas, lo que le permite actuar como una barrera al paso del oxígeno hacia el sustrato.

En la figura 24. Se presenta la variación de la masa de cada sistema en función del tiempo. El cambio en el peso de las muestras es debido a la cantidad de óxidos y compuestos producidos por reacciones entre el oxígeno y otros elementos, durante el ensayo de oxidación a alta temperatura. Es importante resaltar que no hubo desprendimientos y/o delaminación de los recubrimientos durante los ensayos realizados.

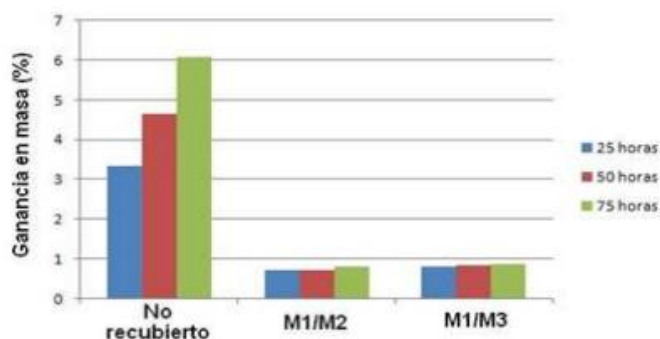


Figura 24. Variación de la masa de cada sistema en función del tiempo de exposición a 750°C [39]

Es evidente que en las muestras sin recubrir el porcentaje de ganancia en masa es elevado y que este aumento es altamente progresivo respecto al tiempo de exposición, mientras que en los sistemas M1/M2 y M1/M3 el porcentaje de ganancia de masa es mucho más bajo y su progresión no es tan notoria, lo cual indica que los recubrimientos actuaron efectivamente como una barrera para el paso del oxígeno. Es importante resaltar la importancia de la capa de níquel (M1) como mecanismo encargado de evitar el paso del oxígeno hacia el sustrato, aún a costa de su propia oxidación y del buen desempeño de la capa cerámica (M2 y M3) como barrera térmica que reduce la temperatura de la capa de níquel y del sustrato. [39]

Por medio del análisis de difracción de rayos X, se detectaron picos de difracción (Figura 25) en el recubrimiento M2 después del ensayo de oxidación a 750°C durante 75 horas, correspondientes al titanato de aluminio (Al_2TiO_5).

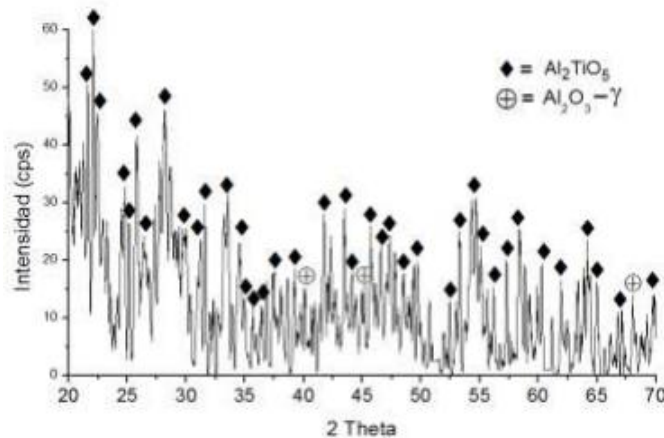


Figura 25. Espectros de difracción del recubrimiento M2 después de la exposición a alta temperatura durante 75 horas [39]

El Al_2TiO_5 le confiere a este recubrimiento un buen desempeño a alta temperatura debido a que tiene un bajo coeficiente de dilatación térmica, baja conductividad térmica y bajo módulo de elasticidad, permitiéndole a los materiales que poseen esta fase una excelente resistencia al choque térmico, por lo que son ampliamente utilizados como refractarios. Por su parte, la alúmina le confiere alta resistencia mecánica. Por esta razón el recubrimiento $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ presentó un menor deterioro estructural durante las pruebas de oxidación a alta temperatura que el del recubrimiento $\text{Ni}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, lo cual es atribuido a la mayor homogeneidad estructural, a la menor porosidad. [39]

7. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A continuación se describen los materiales, procesos y equipos empleados en la fabricación y caracterización de recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

7.1 Materiales

Los materiales precursores corresponden a polvos comerciales de Alúmina (Al_2O_3) y óxido de titanio (TiO_2) de la marca comercial CERLIKON METCO 130SF, Los polvos que consisten en alúmina y 13% de Titania (nominal) y Nickel (Ni) 99% de pureza, de la marca comercial CERLIKON METCO 480 ns. Con el objetivo de conocer su morfología, distribución y tamaño de partícula se obtuvieron micrografías SEM con un equipo Jeol neoscope 5000.

7.2 Obtención de la Mezcla Mecánica

Posteriormente se realizó una mezcla mecánica para la obtención del material precursor en un molino planetario **Molino planetario de bolas PM 400**, los parámetros del proceso se describen en la tabla 9. Utilizando cuerpos molidores de acero al carbono. Una vez obtenidas las mezclas después de la molienda, se realizaron nuevas micrografías SEM en un equipo JEOL JSM-6490, equipado con una sonda EDS Oxford Instruments INCA Penta FETx3-7573, con el fin de observar cambios en la morfología, distribución de tamaño final y formación de nuevas partículas, además de su composición elemental.

Tabla 9. parámetros de la molienda

Composición		Tiempo (Hr)	Revolución(rpm)
Ni % peso	(TiO ₂ - Al ₂ O ₃) % peso		
30	70	2	200



Figura 26. Molino Planetario

7.3 Preparación del sustrato

El sustrato utilizado para la deposición de recubrimientos fue el acero AISI 316L, cortado en forma circular con 1" de diámetro y 1/2" de espesor. Los sustratos fueron sometidos a un proceso de sandblasting, con arena de cuarzo, la cual fue sometida a su proceso de tamizado hasta obtener una granulometría de 0,5 mm el proceso se llevo acabo durante 4 minutos , obteniendo así una rugosidad

promedio de 5 μm (Tabla 12), la cual fue medida en un perfilómetro marca KLA Tencor D-120 (Figura 27) perteneciente al laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales- RDAI, superficie apta para la proyeccion de estos recubrimientos. Posteriormente se realizó una limpieza con un chorro de aire a alta presion y una ultima limpieza con alcohol isopropilico en ultrasonido, durante 15 minutos con el fin de eliminar impurezas en la superficie.

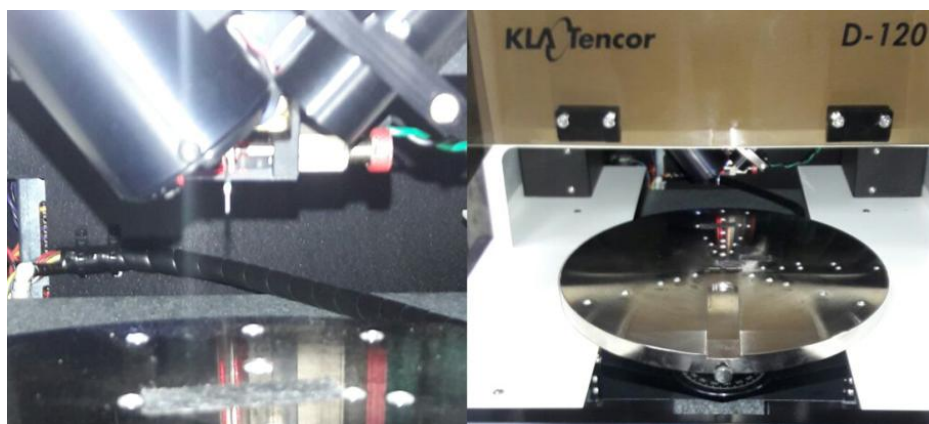


Figura 27. Perfilometro de contacto

Tabla 10. Parámetros de rugosidad del sustrato

sp (μm)	6,35
sv (μm)	27,1
Ra (μm)	5,01
Rq (μm)	6,35
Rsk (μm)	-0,0793
Rku (μm)	3,15

7.4 Sistema de proyeccion

La proyeccion de recubrimientos de se llevó a cabo utilizando la técnica de Proyección Térmica por llama oxiacetilénica en un equipo Terodyn 2000 de la marca comercial Eutectic-Castolin (Figura 27), el cual fue automatizado para obtener reproducibilidad en los recubrimientos. Este sistema pertenece al laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales- RDAI de la Escuela de Ingeniería de Materiales de la Universidad del Valle.

El sistema de proyección térmica utilizado para la fabricacion de los recubrimientos se describe) los siguientes componentes que conforman el sistema son

- A.** Dos cilindros de oxígeno y acetileno (300 SCF) los cuales son los gases precursores para obtener la llama para garantizar el funcionamiento del equipo.
- B.** Reguladores de dos etapas que regulan con exactitud la presión de ambos gases.
- C.** Compresor de aire marca SFM 18.0 UB40 HP 3.0. Bifásico, con un tanque de 200lts.
- D.** Flujómetro marca FM-1 Flowmeter, encargado de monitorear el flujo de los gases.
- e.** Antorcha marca Terodyn 2000 que como unidad de entrega, produce hasta 100,000 BTUs.
- F.** Surtidor de aire (RotoJet Model: RPA-1, RPA-2, RPA-3, RSF-1, REK-200) que incrementan la velocidad de las partículas dentro de la llama.
- g.** Boquilla (RL210) encargada de dar forma a la llama.
- H.** Dos módulos adaptadores (MicroFlo) que alimentan el material hacia el interior de la antorcha y que su elección depende del diámetro del material.



Figura 28. Equipo de proyección térmica

7.5 Condiciones de Proyección

Las condiciones para la fabricación de los recubrimientos se describen en (tabla 11)

Tabla 11. Parámetros del proceso de proyección

Tipo de llama	Presion de acetileno (psi)	Presion de oxigeno (psi)	Flujo de acetileno (SCFM)	Flujo de oxigeno (SCFM)	Presion de aire (PSI)	Distancia de proyeccion (Cm)	Velocidad de rotacion (RPM)
REDUCTORA	12	5	70	30	40	16	32
NEUTRA			40	60			
OXIDANTE			30	70			

8. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

8.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Por medio de la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) fue posible conocer en detalle la morfología superficial de los recubrimientos obtenidos con las diferentes llamas de proyección y determinar los cambios, en la morfología de los mismos. De la misma manera, se determinó la composición química de los recubrimientos a través de la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS). Las pruebas de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) Y Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS). Se realizaron en un Equipo. Zeiss Supra-40 el cual se encuentra ubicado en el cuarto limpio de la Universidad de Texas en Dallas , figura 29



Figura 29. Equipo de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)

8.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Por medio de la tecnica de espectroscopia Raman (figura 30).Se calcularon los modos vibracionales, se indexaron los picos y bandas característicos de los materiales que componen el recubrimiento, los espectros fueron tomados con un espectrómetro Thermo scientific DXR Smart Raman , el cual se encuentra ubicado en el cuarto limpio de la Universidad de Texas en Dallas, los parámetros con los cuales se realizó el ensayo se describen en la (tabla 12)



Figura 30. Equipo de Microscopia RAMAN

Tabla 12. Parámetros del equipo Microscopia RAMAN

Parametros	
Longitud de onda del ensayo (nm)	532
Potencia del Laser (mW)	10
Tiempo de exposicion (s)	4.0
Numero de exposiciones	32
Tiempo de espera enetre exposiciones (s)	2.0
Tiempo de fotobleaching (min)	3
Tpo de Corrección a fluorescencia	Polinomial de segundo orden

8.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Mediante XRD se caracterizó estructuralmente los recubrimientos, utilizando un difractómetro X'Pert Pro X-Ray Difracción System marca Panalytical. El equipo cuenta con una fuente de cobre CuK cuya longitud de onda λ es 1.5406 Å, utilizando el método de difracción de haz bragg bentano, con un ángulo de 2 grados, un barrido en 2θ de 20 a 80°, apertura del colimador primario y paralelo secundario de 3 mm, monocromador secundario de grafito con filtro de níquel. El incremento del barrido angular fue de 0.02° y la velocidad 2s/paso

Los parámetros de red de las estructuras fueron obtenidas por medio del método de Rietveld, utilizando el software Panalytical X'pert highscore Plus y la base de datos ICSD [48]. El procedimiento para obtener dicha información, inicia con la identificación de los picos de difracción e indexándolos con sus respectivos índices de Miller [50].

8.4 Pin ON Disc

Se identificó el coeficiente de fricción de los recubrimientos mediante el ensayo de PIN ON DISC, el cual esta descrito en la norma ASTM G 99 para las medidas de coeficiente de fricción y desgaste de los recubrimientos, se utilizó un tribómetro marca CSEM instruments S.A. del Laboratorio de Recubrimientos y Aplicaciones industriales RDAI de la universidad del Valle. En el (tabla 13) se describen las condiciones en las que se realizó en ensayo

Tabla 13. Parámetros del ensayo de Pin ON Disc

Contrapar	Carburo de tungsteno
Radio (mm)	5 mm
Velocidad (cm/s)	10
Numero de ciclos	50000
Humedad relativa (%)	54
Temperatura (°C)	15,5
Carga (N)	10

8.5 RUGOSIDAD

Como es de conocimiento el perfilometro determina los parámetros que describen la rugosidad de la superficie de un material. El análisis de estas características superficiales se hace por medio de un perfilómetro “KLA Tencor Alpha Step D120”. del Laboratorio de Recubrimientos y Aplicaciones industriales RDAI de la universidad del Valle. El cual posee una sonda stylus (aguja) con punta de diamante que le permite obtener perfiles con resoluciones desde 100µm hasta 10Å, Los parámetros con los cual se realizó el ensayo se describen en la (tabla 14)

Tabla 14. parámetros del ensayo de Rugosidad

Velocidad (mm/s)	0,2
Longitud (mm)	10
Perfil	Paso Arriba / abajo
Rango micrones	800 micrones
Velocidad (mm/s)	0,2
Fuerza de aguja (mg)	0,5
puntos promedio	8

8.6 POTENCIOSTATO-GALVANOSTATO

Con el fin de evaluar la resistencia a la corrosión, se halló la velocidad de corrosión en MPY (milésimas de pulgada por año) por medio de curvas Tafel, utilizando un sistema Potenciostato Galvanostato PG-TEKCORR 4.1 USB del Laboratorio de Recubrimientos y Aplicaciones industriales RDAI de la universidad del Valle, con el cual obtienen las curvas potencio dinámicas. Se aplica un potencial eléctrico variable, al electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, lo que genera el paso de una corriente entre la muestra y el contra electrodo. Mediante este ensayo se determinó el potencial de corrosión E_{corr} y la intensidad de corriente I_{corr} ; esta última variable tiene dependencia directa con la velocidad de corrosión. Para ello se realizó una extrapolación de las pendientes Tafel. De acuerdo a la norma ASTM G5 se obtuvieron las curvas de polarización potenciodinámicas. En la Tabla 15 se presentan las condiciones de este ensayo.

Tabla 15. Condiciones del ensayo de potenciostato-galvanostato

Solución	Salmuera (H ₂ O+NaCl 3.5%)
Electrodo de referencia	Ag/AgCl
Contraelectrodo	Grafito
Temperatura	ambiente
PH	7
Área (cm²)	1
Velocidad (mV/s)	1

Dirección	Catódica
Barrido de voltaje (mV)	-400 hasta 900

8.7 CICLADO TERMICO

Se realizó un ensayo de fatiga térmica o ciclado térmico para simular los cambios estructurales causados en el recubrimientos, provocada por los cambios térmicos repetitivos a los que se ven sometidos los materiales en la industria. Para ello se utilizó un Horno de sinterización del Laboratorio de Recubrimientos y Aplicaciones industriales RDAI de la universidad del Valle (figura 31), el cual cuenta con unas resistencias de tungsteno con las cuales se pueden alcanzar una temperatura de hasta 2500 °C el mismo cuenta con un sistema de enfriamiento por aire inducido con el cual se pueden alcanzar velocidades de enfriamiento de hasta 30 grados por minuto. Las condiciones del ensayo se describen en la tabla 17.



Figura 31.horno de sinterización

Tabla 16.condiciones del ensayo de ciclado termico

Ciclos Termicos	Rango de Temperatura (°C)	Tiempo (hr)
1	0 - 800	2
	800 - 30	1
2	30 - 800	2
	800 -30	1
3	30 - 800	2
	801 -30	1
4	30 - 800	2
	800 -30	1
5	30 - 800	2
	803 -30	1
6	30 - 800	2
	800 -30	1
7	30 - 800	2
	800 -30	1
8	35 - 800	2
	800 -0	1

8.8 DUREZA ROCKWELL

La dureza de los recubrimientos se midio mediante indentaciones rockwell H con carga de 150 kilos durante 10 segundos sobre la superficie, se utilizó un durómetro Wilson, se realizaron diez indentaciones separadas entre sí por cada medida de dureza. El ensayo se realizo acuerdo a la norma C633-01(2008), para tomar durezas a los recubrimientos cerámicos se hace necesario tomar durezas con indentadores redondos, esto es debido a que al tener altas rugosidades, el esfuerzo que se va generar en la indentacion será más distribuido, generando así el valor de la dureza acorde.

9. RESULTADOS Y ANALISIS

9.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS PRECURSORES

En la Figuras 32a y 32b se observan micrografías SEM del polvo comercial de TiO_2 - Al_2O_3 , los cuales presenta una morfología típica de molienda, se midió la distribución y tamaño de partícula de $(50.7 \pm 33.1 \mu\text{m})$, La cual se encuentra dentro del rango de la distribución obtenida a través de la ficha técnica $(45,5 \pm 5 \mu\text{m})$ [40]. Estas características pueden presentar inconvenientes en la alimentación del material, debido a que su morfología reduce el flujo en las recámaras del equipo. La naturaleza de este material: alta dureza, alto punto de fusión y la poca permanencia en la llama de la partícula, difícilmente se anclará al sustrato, reduciendo la probabilidad de adherirse. En la (tabla.5), se describieron las propiedades térmicas del sustrato, el cual presenta un coeficiente de expansión térmica mayor al de los materiales precursores de alúmina y Titania,

presentándose fenómenos de delaminación en los recubrimientos, como se observa en la (figura 33). Por esta razón se planteó una reducción del espesor de los recubrimientos, para disminuir la energía superficial y realizar una mezcla mecánica con Ni en una proporción del 30%, como se observa en las micrografías SEM (figura 32c, 32d).. El objetivo de agregar Níquel es obtener una reducción en las desventajas que presenta los recubrimientos de ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$), en el momento de ser proyectados

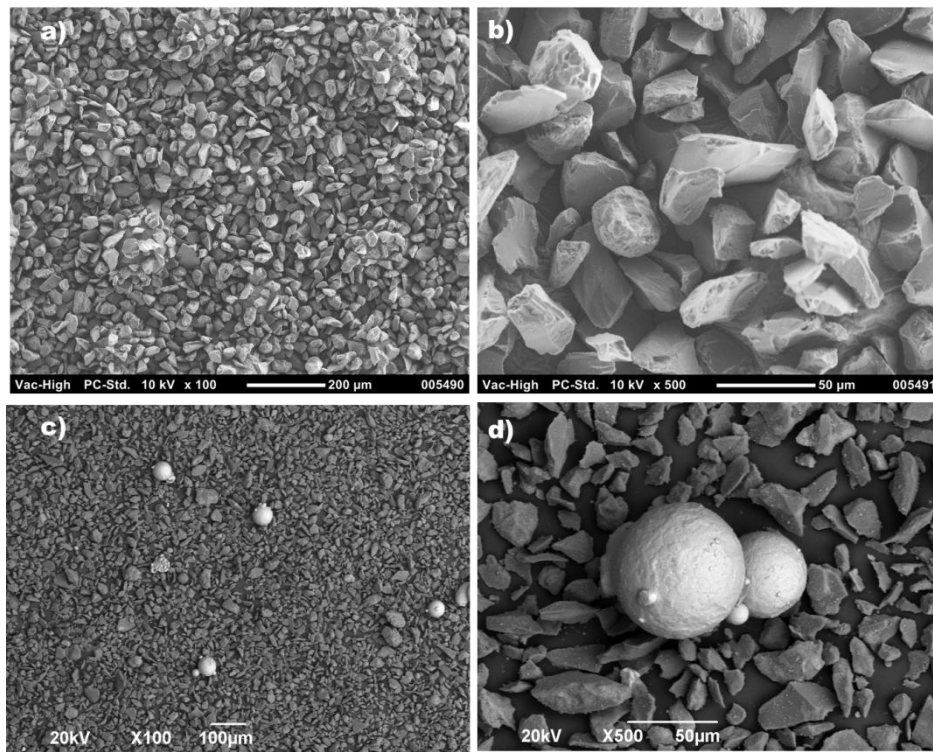


Figura 32. Micrografía SEM de polvos precursores de ($\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), a) micrografías SEM Del polvo precursor a 100x. b) micrografías SEM del polvo precursor a 500x, c) Micrografía SEM de polvos precursores de ($\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$) a 100x, d) micrografías SEM del polvo precursor a 500x



Figura 33. Fenómenos de delaminación presentados en los recubrimientos

De igual manera se realizó una caracterización microestructura por medio de difracción de rayos X (Figura 34), con el fin de observar las fases presentes en el polvo precursor. El difractograma de $(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2)$, el material presenta los picos característicos de la alúmina estable romboédrica (α -alúmina) y de la Titania fase estable de rutilo (estructura tetragonal).

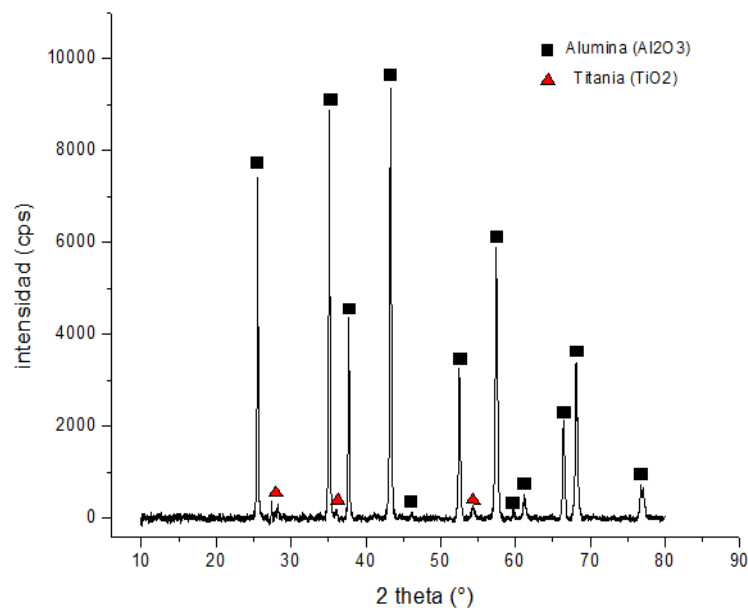


Figura 34. Patrones de difracción del polvo comercial de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

9.2 DIFRACCION DE RAYOS X (XRD)

La distribución de la temperatura axial y radial así como los cambios en la velocidad de los gases de la llama afectan significativamente la temperatura de las partículas y su comportamiento en vuelo, lo que influye en la calidad del recubrimiento; los gases calientes generados por la combustión implican una suma de eventos complejos que involucran fenómenos de transferencia de calor y masa en las capas límite de la partícula ocasionando cambios morfológico y estructurales [41]. Estos fenómenos fueron estudiados mediante la técnica de difracción de rayos x (DRX), Donde se observó la influencia de la composición de los gases de combustión en la intensidad y en las fases presentes de los recubrimientos de $(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ni})$ depositados por diferentes llamas utilizando el proceso de proyección térmica (figura 35). Un aumento del gas comburente (oxígeno), no favorece la presencia de las fases representativas del óxido de titanio, este comportamiento se puede atribuir a que un exceso de oxígeno

aumenta la zona primaria de la llama, en donde se alcanza el mayor grado de temperatura, y por lo tanto el aporte energético en el transporte de partículas en este tipo de llama tiende a ser superior en lugar de la llama neutra, debido al mayor tiempo de residencia de las partículas en la zona primaria, lo que puede favorecer la oxidación de las partículas promoviendo la formación de compuestos [42]. Se observó para el patrón de difracción de los recubrimientos obtenidos con llama oxidante la presencia de Alúmina romboédrica, se observan planos representativos del níquel cubico y del compuesto trifásico (Al_2TiO_5). Experimentalmente se ha mostrado que un aumento del 20% en volumen de oxígeno en la relación de combustible: comburente (llama oxidante), disminuye el número de partículas sin fundir y aumenta la cantidad de inclusiones de óxidos [43]. La llama más energética transfiere mayor entalpía a las partículas, sobre-fundiéndolas y favoreciendo la formación de salpicaduras cuando estas partículas impactan al sustrato este resultado será corroborado en el análisis de rugosidad.

Por el contrario, la deficiencia de oxígeno puede dar como resultado una llama reductora o carburante en la que se liberan partículas de carbono y cuya longitud de la zona primaria es la más corta de todos los tipos de llama, su temperatura es más baja y en consecuencia el aporte energético a las partículas es menor [42]. Al observar el patrón de difracción de los recubrimientos obtenidos mediante este tipo de llama (figura 35), se evidencia un aumento en el polimorfismo del material con una mayor presencia de compuestos trifásicos de (Al_2TiO_5), se observan la aparición de picos representativos de la alúmina cubica, y se conservan los picos de alúmina romboédrica y níquel cubico. Este comportamiento es similar al encontrado en la llama Neutra donde no se encuentran cambios representativos con respecto a la llama carburante,

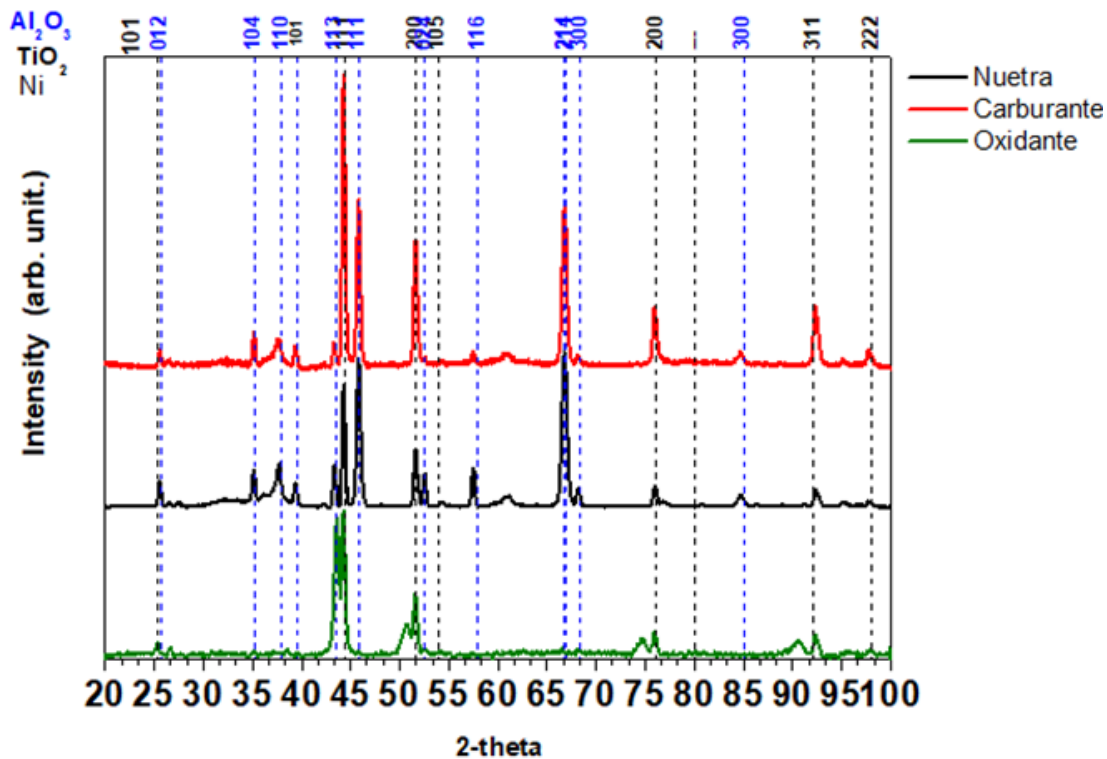


Figura 35. Patrón de difracción de los recubrimientos de ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ni}$) proyectados con diferentes llamas de proyección

9.3 ANÁLISIS DE MICROSCOPIA RAMAN

Se han realizado medidas de espectroscopia Raman a los recubrimientos obtenidos con las diferentes llamas de proyección, como se puede observar en la (figura 36). La relación de gases de proyección no tiene ninguna influencia en el espectro obtenido, debido a que no se presentan ningún cambio en la banda de vibración

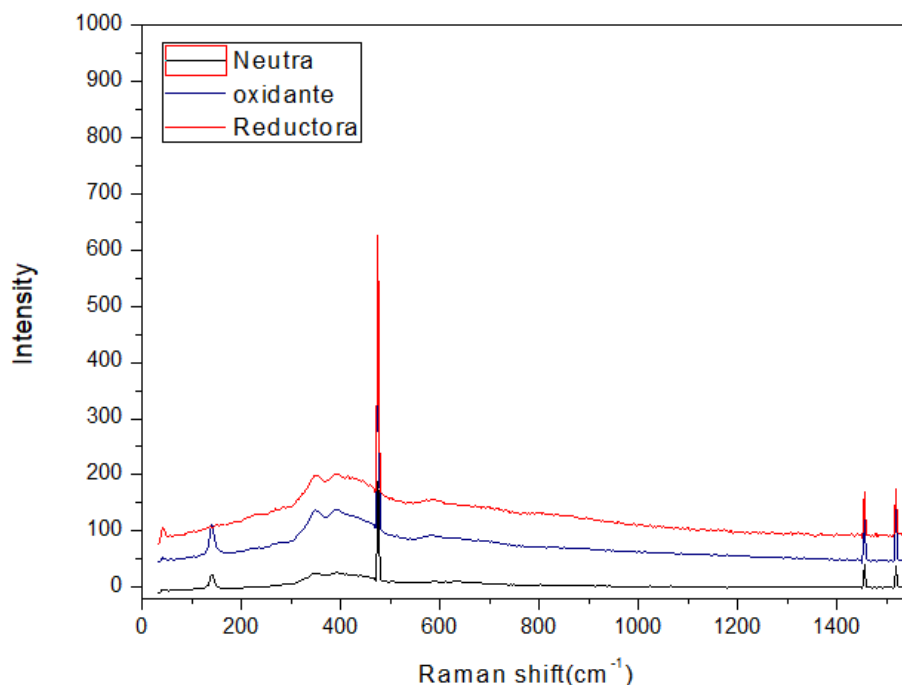


Figura 36. Espectros RAMAN de los recubrimientos (TiO₂ -Al₂O₃-Ni), proyectos con diferentes llamas

En los espectros teóricos de muestra de TiO₂ en sus diferentes fases (anatasa), (rutilo), Según la bibliografía, los modos B_{1g}, A_{1g} y E_g de la anatasa aparecen a 300, 518 y 639 cm⁻¹ respectivamente [44]. Y Los modos E_g, A_{1g}, B_{1g} y B_{2g} del rutilo tienen bandas asignadas a 447, 612, 143 y 826 cm⁻¹ respectivamente [45]. Al observar la (figura 1), se puede determinar que los resultados obtenidos no muestran bandas de vibración que correspondan al TiO₂. Este resultado junto con los obtenidos mediante la técnica de difracción, confirman que el TiO₂, se encuentra disperso sobre todo el recubrimiento, y al estar en una concentración de 13 % en peso, en la mezcla de los polvos precursores, dificulta la determinación de sus compuestos o fases.

Por el contrario, Se puede observar en los espectros Raman Figura 1. Pertenecen a la alúmina (Al₂O₃), a la fase α-alúmina, bandas características a 180, 355, 400, 502, cm⁻¹, que se asignan a los dos modos A_{1g} y E_g activos de la α-alúmina y a tres de los modos [46], la (fase γ) presenta bandas, características en 1450 y 1520 lo que está de acuerdo con lo que se observa en la bibliografía [47].

9.4 ANÁLISIS RUGOSIDAD

En los procesos de proyección térmica uno de los parámetros más importantes es la rugosidad, debido a que nos permite llevar un control sobre la calidad y la eficiencia en el proceso de fabricación de los recubrimientos. A través de la

medición de rugosidad es posible estimar la calidad superficial de los recubrimientos de igual forma, realizar una comparación entre este parámetro y las variables del proceso, además estudiar la influencia inicial que tiene este parámetro en el comportamiento frente a la corrosión y a la fricción, dado que la presencia de imperfecciones, asperezas o una morfología irregular pueden permitir el paso del electrolito hacia la interface sustrato-recubrimiento [46]; causando una disminución de la resistencia a la corrosión y por ende un menor desempeño frente a un determinado medio.

En la (tabla 17), se muestran los valores de rugosidad promedio (**Ra**) y rugosidad cuadrática media (**Rq**), en el cual se evidencia efecto de los gases de proyección sobre la rugosidad, se observa que los recubrimientos presentan una mayor rugosidad son los producidos por la combustión neutra, esto debe a que esta llama presenta una distribución menor de la temperatura a lo largo de la longitud de la llama en comparación a la llama carburante, pero una mayor energía y frecuencia de proyección. Por consecuencia las partículas del material precursor son proyectadas a una alta velocidad, pero no alcanzan a obtener la temperatura de reblandecimiento, e impactan sobre el sustrato formando splats no completos que se funden parcialmente sobre la superficie [49] [50];

Con los recubrimientos obtenidos mediante la llama oxidante se evidencia una disminución en la rugosidad promedio (**Ra**) como En la desviación cuadrática media (**Rq**) en comparación con la llama neutra, este comportamiento se le puede atribuir a la longitud que se obtiene en el proceso de proyección, lo cual no permite que las partículas gruesas permanezcan en la llama el tiempo suficiente para impactar en el sustrato y su dirección es afectada por la gravedad y geometría, lo que conlleva que las partículas más finas que componen el material precursor, son las que se proyectan sobre la superficie, obteniendo unos recubrimientos con una menor rugosidad. [50] [51];

En la (tabla17) Se muestran los valores de la simetría en la distribución de picos (**Rsk**) y la curtosis o forma de la distribución de los picos (**Rku**), el sesgo o parámetro (**Rsk**) es una medida de tercer orden, que nos muestra la asimetría de una superficie o perfil respecto a su nivel medio, por lo tanto al tener un signo positivo, indica que el recubrimiento estará formado por protuberancias, un signo negativo significa que estará formado por valles o agujeros. Al observar los valores en la (tabla 17), se observa que los resultados de la llama carburante son muy cercanos a cero y presentan una baja desviación, lo cual indica que los recubrimientos obtenidos por esta llama presentan una superficie con pequeñas protuberancias, esto se corrobora a través de las imágenes SEM, donde se evidencia una mayor formación de splats en la superficie, dando lugar a un recubrimiento más denso y compacto. En la llama oxidante se observa que el valor del parámetro (**Rsk**) tiene un valor negativo lo cual nos indica que la mayor parte del recubrimiento se encuentra formado por valles o agujeros, la desviación encontrada nos indica la irregularidad de la superficie. [51] [52].

Tabla 17. Valores de la rugosidad para los recubrimientos obtenidos mediante tres llamas de proyección

<i>Tipo de llama</i>	<i>Parámetro de Rugosidad</i>	<i>valor</i>	<i>desviación</i>
Reductora	Ra	6,49	1,27
	Rq	7,99	1,20
	RSk	0,02	0,22
	Rku	2,61	0,33
Neutra	Ra	9,90	0,84
	Rq	12,28	1,12
	RSk	0,21	0,24
	Rku	2,85	0,31
Oxidante	Ra	3,15	0,52
	Rq	4,08	0,74
	RSk	-0,22	0,60
	Rku	3,60	0,84

En la (tabla17). Se muestran los valores de la curtosis o forma de la distribución de los picos (**Rku**), La curtosis es una medida estadística de la superficie la cual nos indica el perfil de alturas de una superficie. Una superficie con una distribución gaussiana de alturas tomaría un valor de tres, sin embargo cuando la superficie está compuesta por un gran número de agujeros o protuberancias toma valores mayores de 3, en la (tabla 17), se observa que la llama oxidante presenta un valor de curtosis mayor de tres, esto confirma la gran desviación encontrada en esta muestra que está conformada por muchos valles, aumentando las zonas anódicas, reduciendo la resistencia de este tipo de recubrimiento en ambientes agresivos, lo cual valida los resultados obtenidos mediante las curvas tafel [52]

9. 5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Se realizó un análisis morfológico de los recubrimientos obtenidos con las diferentes llamas de proyección, el cual permitió establecer que su superficie es rugosa e irregular característica de los recubrimientos fabricados por la técnica de proyección térmica, tal como se observa en la (Figura 37), las diferentes tipos de llamas generan un recubrimiento donde las partículas con temperatura y velocidad son deformadas en la superficie del sustrato. En la llama oxidante se puede observar un menor número de partículas sin fundir

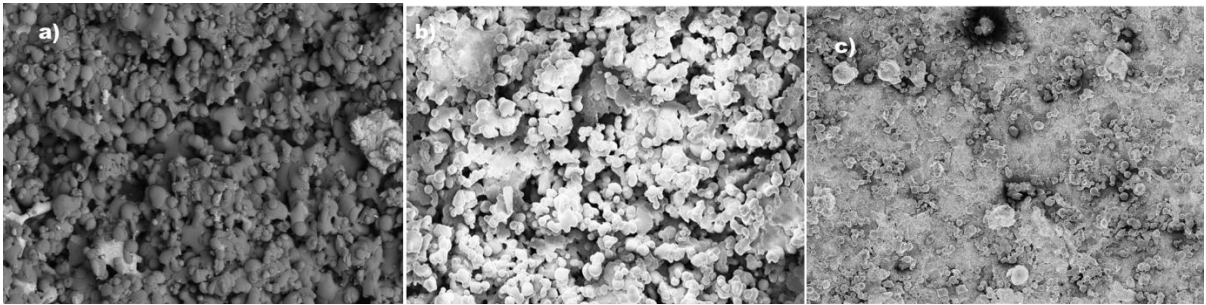


Figura 37. Micrografías (SEM) realizada a los recubrimientos de Al_2O_3 - TiO_2 -Ni a 100x. a) muestra de la superficie de proyección de un recubrimiento con llama Carburante. b) muestra de la superficie de proyección de un recubrimiento con llama Neutra. c) muestra de la superficie de proyección de un recubrimiento con llama Oxidante

Como se observa en (figura 38) ,la relación de combustión con exceso de oxígeno (micrografía c) permitió obtener recubrimientos más densos, se observa la disminución de las partículas sin fundir, este resultado corrobora los valores encontrados de la rugosidad, donde se evidencia un menor valor con respecto a la relación de combustión neutra, debido a la acción diluyente que tiene el exceso de oxígeno sobre los productos de la combustión, lo cual a pesar de reducir la entalpía de reacción del proceso de proyección, aumenta la longitud de la zona donde se concentra la mayor energía del penacho, permitiendo a las partículas aumentar el tiempo de permanencia en la zona de mayor temperatura de la llama y así aumentar su grado de ablandamiento, [53].

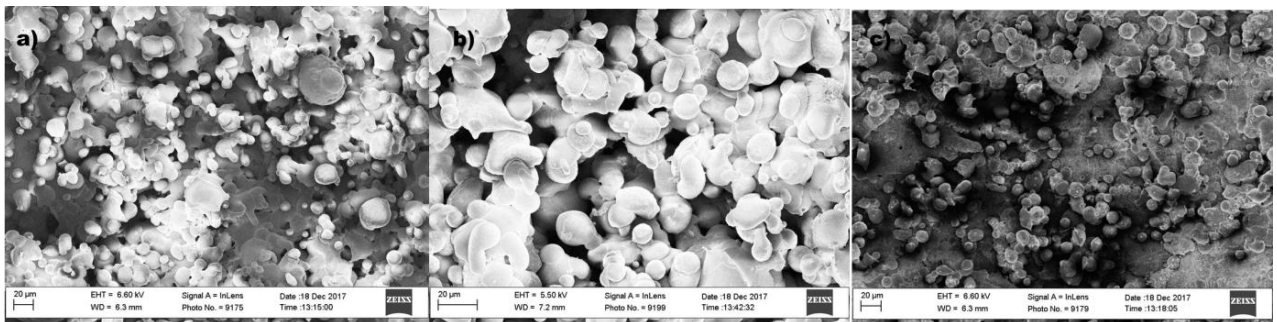


Figura 38. Micrografías (SEM) realizada a los recubrimientos de $(\text{Al}_2\text{O}_3 -\text{TiO}_2 -\text{Ni})$ a 20x. a) muestra de la superficie de proyección de un recubrimiento con llama Carburante. b) muestra de la superficie de proyección de un recubrimiento con llama Neutra. c) muestra de la superficie de proyección de un recubrimiento con llama Oxidante

Una mayor longitud en el penacho o pluma de la llama conlleva a una disminución en la rugosidad de la superficie. Esto se debe a que las partículas tienen un mayor tiempo de permanencia en la pluma antes de impactar el sustrato, lo que permite que estas absorban una mayor cantidad de energía, alcancen un mayor grado de

ablandamiento y se formen una mayor cantidad de splats [53], como se observa en la (figura 39),

Posterior se realizó un mapeo químico utilizando la técnica de SEM –EDS, para corroborar la presencia de estos elementos y su ubicación en la superficie de los recubrimientos, como se puede observar en la (figura 42)

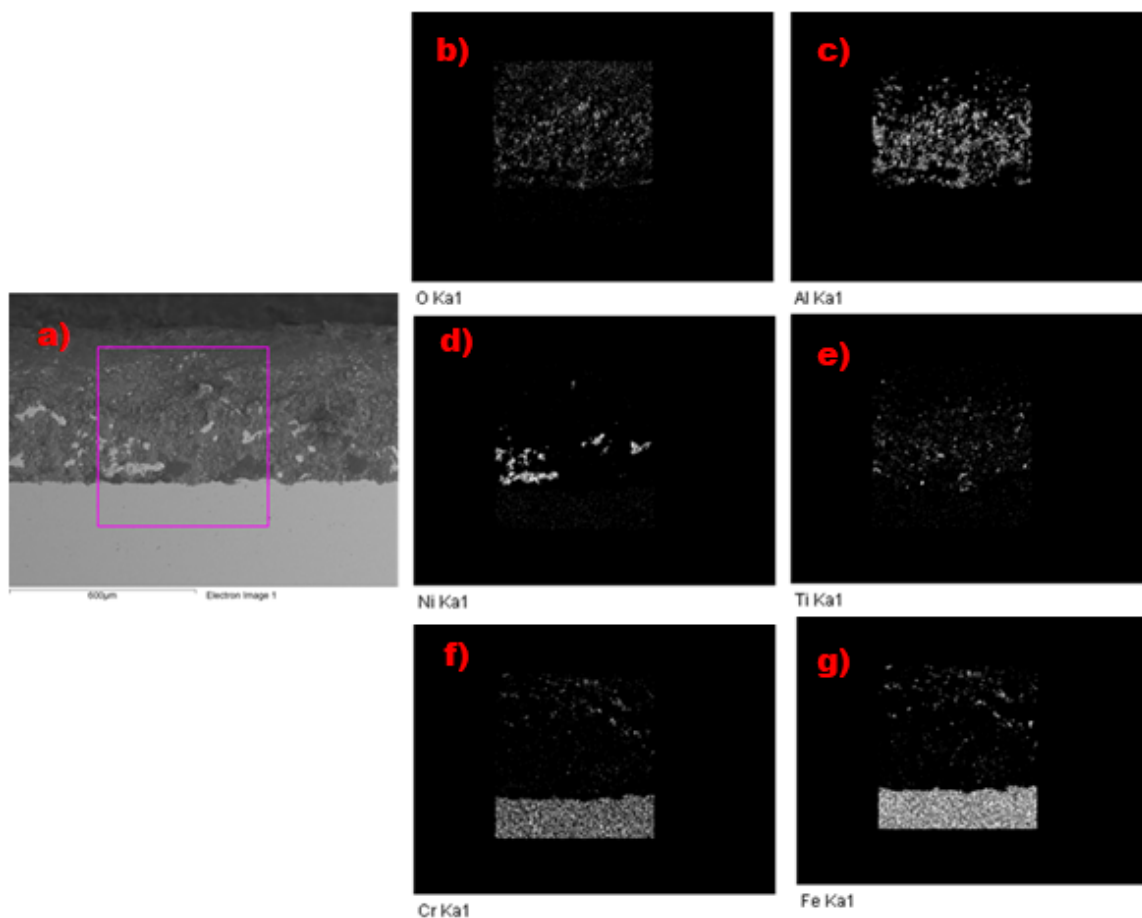


Figura 39 Mapeo químico realizado mediante la técnica (EDS) a los recubrimientos de TiO_2 - Al_2O_3 -Ni a 100x durante 30 minutos. a) corte transversal donde se realiza el mapeo químico. b), mapeo químico realizado para determinar el oxígeno .c), mapeo químico realizado para determinar el Aluminio. d) mapeo químico realizado para determinar el níquel. e), mapeo químico realizado para determinar el Titanio. f), mapeo químico realizado para determinar el cromo. g), mapeo químico realizado para determinar el hierro

Se puede observar en las imágenes del mapeo químico (figura 42) que los elementos del polvo precursor se encuentran homogéneamente dispersos en el recubrimiento ,lo cual es un indicio que la mezcla mecánica se realizó de manera adecuada , se puede observar que la alúmina se encuentra en la parte media del

recubrimiento, por el contrario la Titania se encuentra homogénea y dispersa sobre toda la superficie del recubrimiento que el níquel se encuentra agrupado en la zona media baja ayudando al anclaje entre las partículas y el sustrato ,en las (micrografías f y g), se realiza un mapeo de los elementos del acero para diferenciar los elementos del acero y el recubrimiento

9.6 ANÁLISIS DE DUREZA

Los recubrimientos aplicados por proyección térmica, son formados por sucesivas capas de gotas líquidas que se apilan y solidifican, resultando en una microestructura conocida como lenticular o laminar [54] .Una de las mediciones más importantes que se pueden realizar sobre una superficie recubrimientos es la evaluación de la dureza, que es una medida de la capacidad de una superficie para resistir la deformación plástica. La distribución de tensiones por debajo de un indentador depende de su forma, pero la dureza es esencialmente una medida de la tensión de fluencia [55]. Debido a la morfología de la superficie de los recubrimientos. Se tomaron durezas rockwell H, de la superficiales de los recubrimientos de (TiO_2 - Al_2O_3 - Ni) el procedimiento de los datos se llevó a cabo de acuerdo a la norma Tomado ASTM E 18, los valores obtenidos mediante el ensayo se describen en la (figura 40); los valores se emplearon como medio comparativo entre las propiedades mecánicas de los elementos analizados [56]

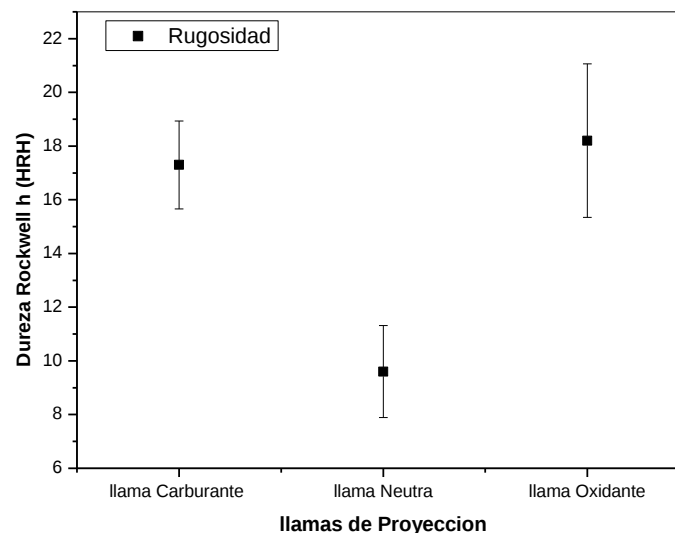


Figura 40. Valores de la rugosidad obtenida a partir de las llamas de proyección

Como se puede observar en la (figura 40). Los recubrimientos que se obtuvieron a partir de la llama neutra presentan una dureza promedio ($9,60 \pm 1,7$ HRh) este

comportamiento, se le puede atribuir principalmente, a la morfología de la superficie que se obtiene con este tipo de llama en la cual se observa un gran número de partículas sin fundir, por lo cual se genera una alta porosidad, lo cual ocasiona que los valores de dureza cuando se realiza la medición se consideren bajos, debido que el recubrimiento es poco denso, Caso contrario ocurre con los recubrimientos obtenidos con la llama oxidante, ($18,2 \pm 2,9$, HRh)

Debido a lo corto del penacho de la llama y a la alta energía y frecuencia de proyección, se observa que en la superficie del recubrimiento está compuesto de splats pequeños y partículas sin fundir de un diámetro menor lo que Ocasiona un recubrimiento denso, la desviación que se observa en estos recubrimientos. Es debido a que las propiedades de la película cambian por la heterogeneidad que se obtienen con este tipo de técnicas y dependerán de la composición del punto donde se esté realizando la medida

9.7 ANÁLISIS DE TRIBOLOGÍA (Pin On Disc)

La rugosidad de la superficie es en general el parámetro más crítico, siendo determinante en las propiedades de fricción y desgaste. En la (figura 41) se observan los coeficientes de fricción obtenidos para el sustrato de acero 316L y los recubrimientos sometidos a diferentes llamas proyección, en el caso del acero 316L presenta un coeficiente de fricción más elevado que los recubrimientos, esto se puede ser atribuido a la alta deformación elasto- plástica que presenta este acero, por lo cual se generan partículas, las cuales se deforman plásticamente y generan rayado en la superficie aumentando el coeficiente de fricción , como se puede observar en la (figura 42 a). En general los recubrimientos presentan un menor coeficiente de fricción en comparación con el sustrato, este comportamiento se le puede atribuir a la morfología de los recubrimientos los cuales son de naturaleza cerámica y debido al proceso de proyección adquieren una alta porosidad y un gran número de polvos cerámico sin fundir sobre la superficie.

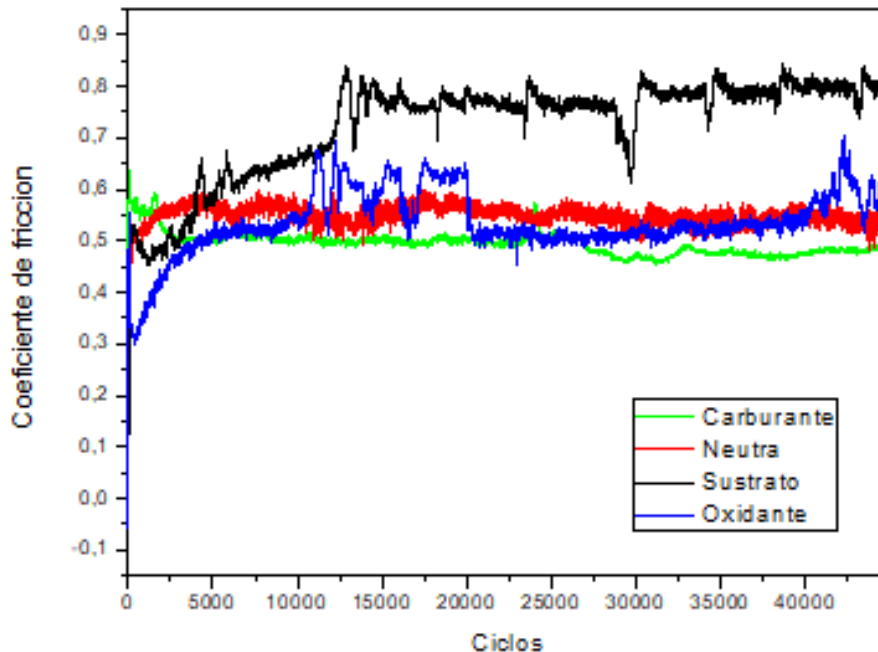


Figura 41. Coeficiente de fricción de los recubrimientos de proyección y el sustrato 316L

En las Micrografías tomadas de las pistas de desgaste a los recubrimientos y sustrato (Figura 42 b ,c y d), se logra evidenciar que a medida que aumenta el flujo de gas carburante, se presenta una mayor deformación plástica en la superficie, donde se evidencia un comportamiento adhesivo del desgaste sobre la pistas. Es posible determinar que el recubrimiento se mantiene íntegro cuando es sometido a ciclos tan altos de deformación. Este resultado confirma el análisis realizado en rugosidad en donde se puede evidencia una mayor rugosidad en los recubrimientos obtenidos mediante la llama carburante y neutra, esta porosidad y mayor número de partículas semifundidas las cuales actuando como partículas de rodadura deformándose plásticamente y disminuyendo el coeficiente de fricción, manteniendo la integridad del sustrato

En el caso de los recubrimientos que se obtuvieron a partir de la llama oxidante, se puede observar una variación en el coeficiente de fricción en los primeros 20000 ciclos de la prueba, este comportamiento se debe a la alta densidad que se logra con este recubrimiento, lo cual confirma el resultado encontrado en las micrografías de SEM. Al observar la (figura 42d) se observa la formación de rayado sobre la superficie, donde se evidencia un comportamiento abrasivo en la superficie del recubrimiento. Es posible determinar que el recubrimiento se mantiene íntegro cuando es sometido a ciclos más altos disminuyendo el

coeficiente de fricción adquiriendo el comportamiento de los recubrimientos que se obtuvo mediante la llama Neutra y carburante.

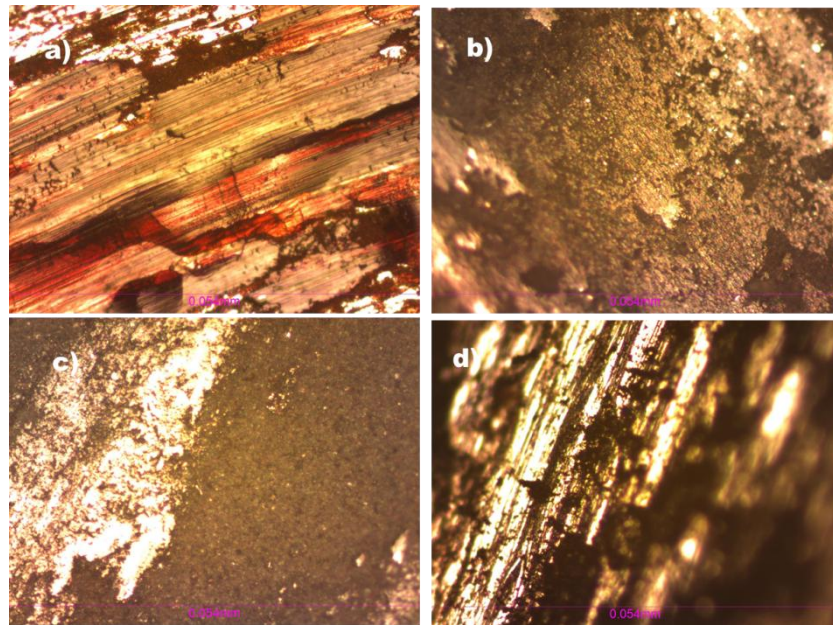


Figura 42. Micrografías a 100x durante realizada a las pistas del desgaste. de. a) pista de desgaste del acero 316L. b) pistas de desgaste del recubrimiento proyectado mediante la llama carburante. c) pistas de desgaste del recubrimiento proyectado mediante la

9.8 ANÁLISIS DE TAFEL

En la (figura 43) se observan las curvas tafel para el sustrato AISI SAE 316L y el recubrimiento de (Al₂O₃-TiO₂-Ni), en un electrolito de NaCl a 3,5%. Se logra evidenciar que, en general, los recubrimientos presentan una disminución en el potencial de corrosión, E_{corr}, ya que tienden a valores más negativos [54]; aunque el recubrimiento que se obtuvo mediante la combustión Neutra presenta un valor más noble en comparación a los obtenidos mediante las otras llamas este es menor que el del acero, lo cual puede ser atribuido a la alta porosidad que éstos poseen actúa como rutas de acceso para que el electrolito viaje al interior de ellos y se originen fenómenos de corrosión galvánica, debido a la diferencia de potencial entre el recubrimiento y el acero. Sin embargo, a pesar de que el recubrimiento que se obtuvo mediante la llama carburante es el menos noble de todos, es quien presenta una menor velocidad de corrosión; este comportamiento ratifica el análisis de la rugosidad de la superficie, donde se determinó que la curtosis o parámetro (Rku) de la llama carburante, asimilaba un comportamiento gaussiano del recubrimiento, con una distribución estadística de picos y valles, lo

cual genera menos zonas de concentración de electrolito ,permitiéndole disminuir la velocidad de corrosión .

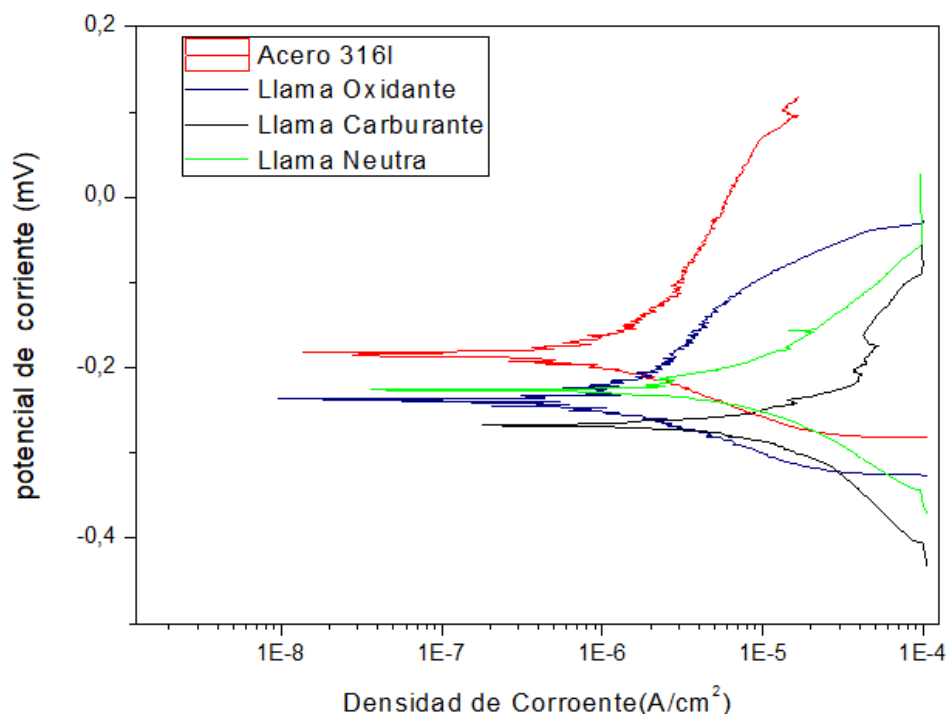


Figura 43. Curvas de polarización- Tafel

En la tabla 18. Se describen los valores experimentales del ensayo de corrosión, mediante la técnica de pendientes Tafel .

Tabla 18. Resultados de la prueba Tafel

Muestras	Ecorr (mV)	Icorr (μA)	Vcorr (MPY)
Llama Carburante	-265,79	1,81	930,38
Llama Neutra	-228,01	1,1	566,83
Llama Oxidante	-235,11	426*10 ⁻³	218,85
sustrato	-185,21	390*10 ⁻³	195,71

En la Figura 44 se observa la superficie de cada uno de los sistemas, por medio de fotografías, después de realizado el ensayo de corrosión. En el acero (A) no se evidencian cambios en la superficie, posiblemente al alto grado de elemento aleantes que contiene este acero lo cual lo hacen muy resistente a ambientes químicos agresivos. Por otro lado, en los recubrimientos obtenidos por medio de la

llama neutra y oxidante (figura 44 B y C) se observan zonas más afectadas debido a la posible formación de un par galvánico entre el recubrimiento y el acero, lo cual genera mayor ataque corrosivo en ambos sistemas, este comportamiento se puede atribuir a dos factores. Primero a que estos recubrimientos están formados en su mayoría por valles, lo cual genera que el electrolito se concentre y se generen pares galvánicos aumentando la corrosión. Segundo a que en la superficie de estos recubrimientos se depositó una mayor cantidad de níquel metálico, generando un mayor reactividad en la superficie [55].; sin embargo, el recubrimiento obtenido mediante el proceso de proyección neutro, no se aprecia un cambio en la superficie del material, este comportamiento confirma el análisis realizado en rugosidad en donde se puede evidencia una mayor rugosidad superficial y por lo tanto una menor concentración del electrolito en la superficie del material por lo tanto una afectación superficial en menor grado

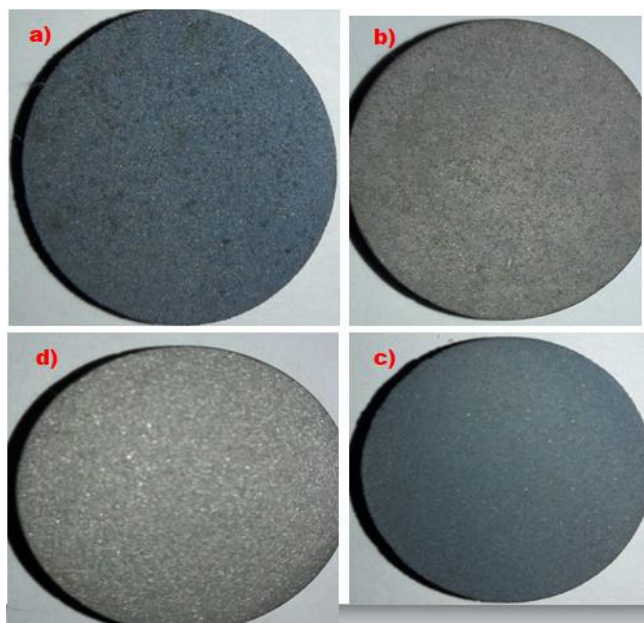


Figura 44. Micrografías después del ensayo de corrosión: a) imágenes De la superficie de proyección de un recubrimiento con llama Carburante posterior al ensayo de corrosión. b) muestra de la superficie de proyección de un recubrimiento con llama Oxidante posterior al ensayo de corrosión c) imágenes de la superficie de proyección de un recubrimiento con llama Neutra posterior al ensayo de corrosión. d) imágenes de la superficie del sustrato posterior al ensayo de corrosión

9.9 ANÁLISIS DE CICLADO TÉRMICO

El efecto repetitivo de la deformación de la variación dimensional de los materiales, por acción de contracciones y dilataciones sistemáticas, es la que provoca la fatiga estructural de los mismos, acompañado de un cambio en la microestructura con la consecuencia de una disminución de la resistencia a las condiciones de uso. Del conocimiento exhaustivo del comportamiento de los productos, dependerá la determinación de la fiabilidad de los mismos y de su vida útil. Se puede observar en el patrón de difracción en la figura 45. Se muestra los patrones de difracción de los recubrimientos proyectados con diferentes llamas de proyección, se puede observar que no se encuentran cambios, representativos de las fases presentes en comparación a los patrones del recubrimiento inicial, lo cual indica la estabilidad del recubrimiento a temperaturas de hasta 800 grados centígrado. En la observación visual (figura 46), no se observan fisuras o fenómenos de delaminación de la superficie lo cual es un indicio para general, de la estabilidad del material a cambios extremos de temperatura.

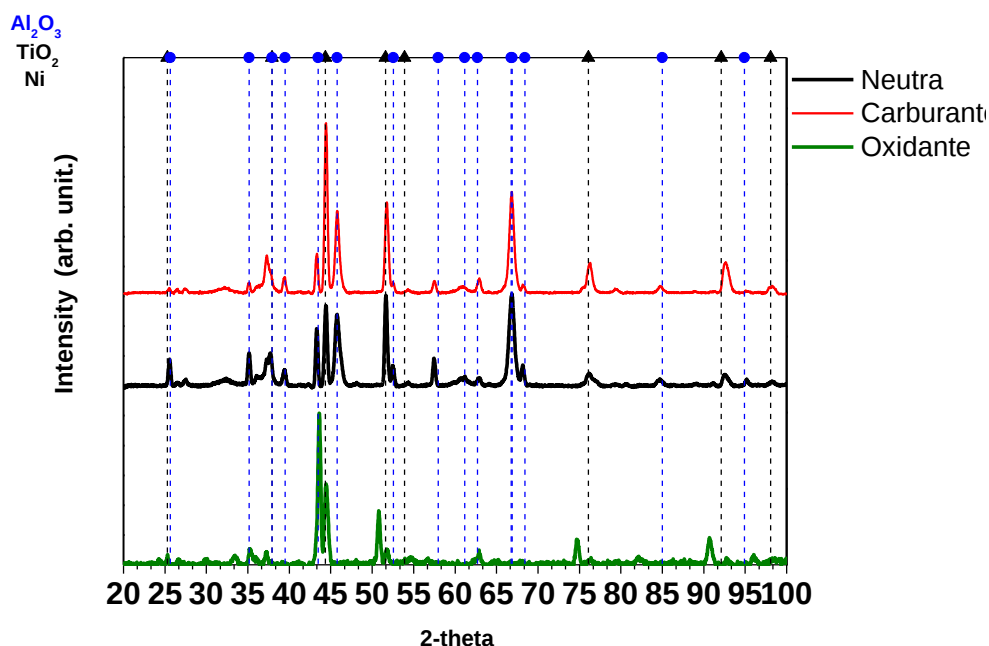


Figura 45. Patrón de difracción de los recubrimientos de (Al_2O_3 - TiO_2 - Ni) proyectados con diferentes llamas de proyección



Figura 46. Fotografía de la superficie de los recubrimientos después del ensayo de Ciclado Térmico

10. CONCLUSIONES

La más baja porosidad lograda por la llama oxidante se debe a que a recorridos más largos las partículas que habían sido fundidas por la llama empiezan a perder calor a causa de su paso por una zona de la llama más fría, que se encarga de absorber parte de la energía que habían adquirido las partículas y por lo tanto, cuando éstas impactan con el sustrato no tienen la fluidez necesaria para lograr un buen empaquetamiento y con ello una estructura más compacta.

Los resultados ponen de manifiesto la gran influencia que tiene el tipo de llama en la microestructura del recubrimiento y su comportamiento ante ambientes corrosivos o fenómenos de desgaste. El tipo de llama elegida, (carburante, neutra u oxidante), condiciona el grado de porosidad, la unión entre las partículas parcialmente fundidas y solidificadas y la formación de fases frágiles. Así, como los parámetros microestructurales que determinan la dureza y tenacidad de los recubrimientos y, en consecuencia, su resistencia al desgaste. Los resultados obtenidos muestran un mejor comportamiento para la llama carburante,

Uno de los factores determinantes en la proyección térmica para obtener recubrimientos homogéneos, con características estructurales y propiedades físicas, mecánicas y químicas óptimas, es la llama utilizada para fundir las partículas; cuya capacidad de cumplir con este propósito depende de su temperatura, longitud y frecuencia, las cuales se pueden controlar a partir de la relación de gases combustible: comburente.

En el análisis de DRX, se determinó que no los recubrimientos de ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ni}$) Proyectados con diferentes llamas de proyección .no presenta cambios aparentes en las direcciones cristalográficas y que posee un comportamiento similar en términos de su estructura cristalina, al ser sometidos al ciclado térmico.

Las pistas de desgaste para los ensayos de pin sobre disco mostraron que el mecanismo de desgaste más frecuente en los recubrimientos fue de tipo adhesivo. En general los recubrimientos presentan un menor coeficiente de fricción que el acero. El recubrimiento producido mediante el proceso de proyección carburante, presenta el menor coeficiente de fricción.

La automatización y parametrización de la antorcha Terodyn 2000, permitió fabricar recubrimientos con capacidad de reproducibilidad, obteniendo así recubrimientos de ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ni}$) que mostraron buena adhesión, sin necesidad de usar capa semilla,

REFERENCIAS

- [1] “*Resumen Ejecutivo del Sector de Energías Eléctrica Colombiano*”, Ministerio de Minas- Colombia, 2011, (página web disponible en: http://www.minminas.gov.co/minminas/downloads/UserFiles/File/Memorias/Memorias_2011/05-ENERGIA.pdf), Consultada el 15 de Marzo de 2014.
- [2] A. Söderberg, N. Söderber, (2014). “*Desgastes usuales en turbinas hidráulicas, para pequeñas centrales hidroeléctricas*” (PCH’s). Resumen ejecutivo- Universidad Centroamericana “José Simeón Cañas”, El Salvador.
- [3] Solutions Flash, Thermal Spray, PVD and IONIT OX Processes Are Excellent Alternatives to Hard Chrome Plating, SF-0009.3 –Agosto 2013 Sulzer-Metco.
- [4] L. Pawlowski (1995). “*The science and engineering of thermal spray coatings*”. John Wiley & Sons Ltd, ISBN 0-471-95253-2
- [5] A.J. Vázquez, J.J. de Damborenea (2001). “*Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos*”. Editorial CSIC, ISBN: 84-00-07920-5
- [6] O. Knoteck, W. Münx, T. Leyendecker (1987). “*Industrial deposition binary, ternary, and quaternary nitrides of titanium, zirconium, and aluminum*”. Journal of Vacuum Science & Technology, Pp. 2173–2179.
- [7]. S. C. Tjong, Chen, H. “Nanocrystalline materials and coatings”, Materials Science and Engineering R: Reports 45 (2004) 88
- [8] “Desarrollo y caracterización de recubrimientos cerámicos nanoestructurados obtenidos mediante proyección por plasma atmosférico”. Elizaveta Klyastkina (2012). Pp. 12-15.
- [10] Itzel Deynny Morán García, David Ramírez Pérez (2010) “caracterización del proceso de rociado térmico de acero inoxidable sobre aceros de bajo contenido de carbono” Pp. 1-10
- [11] F.E. García, J.M. Cuetos (2001). “*Recubrimientos de proyección por plasma. Departamento de Construcción e Ingeniería de Fabricación*”. Universidad de Oviedo, España. Congreso de tribología.

- [12] Teresa Martínez Creixenti (2014). “estudio y análisis de los recubrimientos de barrera térmica en motores diesel”. Tesis de la Universidad politécnica de cataluña, españa.pp 14-16
- [13] Handbook of THERMAL SPRAY TECHNOLOGY, virtual pp. 43-67.
- [14] TREVISAN, R. LIMA, C. ASPERSAO TÉRMICA FUNDAMENTOS E APLICACOES Artliber. Sao Paulo – Brasil. 2002,pp 10 -15
- [15]. R.S. Lima, A. Kucuk y C.C. Brenndt. Evaluation of microhardness and elastic modulus of thermally sprayed nanostructured zirconia coating. Surface and Coatings Technology, Volumen 135.
- [16] M. Fukumoto, E. Nishioka, T. Matsubara, (2002). “*Effect of interface wetting on flattening of freely fallen metal droplet onto flat substrate surface*”, J. Therm. Spray Technol., 11, Pp. 69–74.
- [17] V. Pershin, S. Lufitha, S. Chandra, J. Mostaghimi (2003). “*Effect of substrate temperature on adhesion strength of plasma-sprayed nickel coatings*”, J. Therm. Spray Technol., 12, Pp. 370–376
- [18] R. McPherson, Journal of Materials Science V.15 (1980) 3141-3149
- [19] L. L. Shaw, D. Goberman, R. Ren, M. Gell, S. Jiang, Y. Wang, T. D. Xiao, P. R.Strutt, “The dependency of microstructure and properties of nanostructured coatings on plasma spray conditions” Surface and Coatings Technology 130 (2000) 1-8
- [20] M. Uma Devi “On the nature of phases in Al₂O₃ and Al₂O₃–SiC thermal spray coatings”, Ceramics International 30 (2004) 555-565
- [21] I. Levin, L. A. Bendersky, D. G. Brandon, M. Ruhle “Cubic to monoclinic phase transformations in alumina”, Acta Materialia 45 (1997) 3659-3669
- [22]S. K. Hazra, S. R. Tripathy, I. Alessandri, L. E. Depero, S. Basu, “*Characterizations of porous titania thin films produced by electrochemical etching*” Materials Science and Engineering: B 131 (2006) 135-141
- [23] Y. Hu, H. L. Tsai, C. L. Huang, “Effect of brookite phase on the anatase–rutile transition intitania nanoparticles”, Journal of the European Ceramic Society 23 (2003) 691-696
- [24] A. Larsson, S. Ruppi, “Microstructure and properties of CVD γ -Al₂O₃ coatings” International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 19 (2001) 515-522

[25] Sorrivas de Lozano, Viviana. Alfonsina Morales. María Julia Yañez Principios y práctica de la Microscopía Electrónica". 1ra. Edición SBN:978-987-43-4752-7 pp 71-85

[26] espectros de energía dispersiva (EDS). Recurso en formato virtual consultado (26-08-1217) en el siguiente enlace virtual
http://www.mty.itesm.mx/dia/deptos/im/m00-862/Lecturas/SEM_ICP.pdf

[25] propiedades del acero inoxidable. Recurso en formato virtual consultado (26-08-1217) en el siguiente enlace virtual
<https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099.1/3319/55868-4.pdf?sequence=4>

[25] Estudio de las propiedades tribológicas y de corrosión de la multicapa rM/Cr/S obtenida por la técnica de magnetron sputtering reactivo, Ángel Paladinez, 2010, Universidad del Valle

[26] D.R. Askeland (2003). "*Ciencia e Ingeniería de los Materiales*". International Thomson, cuarta edición, ISBN: 970-686-361-3 pg 65-68.

[27] E. Forlerer (2001). "*Tribología y recubrimientos*". 4° Curso Latinoamericano Procesamiento de Materiales por Plasma. Buenos Aires (Argentina).

[28] OLIVER. Warren and PHARR. George. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. In: Materials Research innovation. Vol. 7 1992, p.1564

[29] ALBELLA, José. Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones. Editorial CSIC - CSIC Press, 2003.

[30]

[31] Departamento de bioquímica de CASE WESTERN RESERVE UNIVERSITY
<https://case.edu/med/biochemistry/faculty/carey.html>

[32] G. Abadias, A. Michel, C. Tromas, "stress, interfacial effects and mechanical properties of nanoscale multilayered coatings", Surface and Coatings Technology, Vol. 202, pp. 844-853, 2007.

[33] M. Stueber, H. Holleck, H. Leiste, "Concepts for the design of advanced nanoscale PVD multilayer protective thin films", Journal of Alloys and Compounds 483, pp. 321-333, 2009.

- [34] G. Parreira, J. Carvalho, A. Cavaleiro, "Synthesis, structural and mechanical characterization of sputtered tungsten oxide coatings", *Thin Solid Films*, Vol. 510, pp. 191-196, July 2006.
- [34] ORTEGA, Carolina. Síntesis de capas delgadas de WS₂/Ti por medio de Magentrón sputtering, utilizadas para protección al desgaste en sistemas reductores e hidraulicos. Universidad del Valle, 2012, p. 54.
- [35] REIVE, R. W. Corrosion and Corrosion Control: An introduction to corrosion science and engineering. In: John Wiley & Sons, 4th ed., vol. 7, 2008, p. 66.
- [36] 87 AVNER, Sídney. Introducción a la Metalurgia física. 2nd ed. Ed. del Castillo, 1981, p. 559.
- [37] Fuente: ROBERGE, Pierre. Corrosion Engineering, Principles and practice. Nueva York: Mc Graw Hill Professional, 2008, p.67.
- [38] Edwin Cadavid Iglesias, Carolina Parra Velásquez, Fabio Vargas Galvis, ESTUDIO DE LLAMAS OXIACETILÉNICAS USADAS EN LA PROYECCIÓN TÉRMICA, REVISTA COLOMBIANA DE MATERIALES, ISSN 2256-1013, No 9, pp. 15-26, 2016.
- [39] J. O. Montoya, A.G. González, M.E. López y F. Vargas (2010), Estudio de la morfología y de la composición química de recubrimientos de zirconia-alúmina y alumina-óxido de titanio aplicados por protección térmica sometidos a oxidación a alta temperatura. Departamento de Ingeniería de Materiales, Grupo GIPIMME, Universidad de Antioquia
- [40] Material Product Data Sheet: Aluminum Oxide 13 % Titanium Dioxide *Thermal Spray Powders. oerlikon- metco*
- [41] Djebali, R., Pateyron, B., ElGanaoui, M., "Scrutiny of plasma spraying complexities with case study on the optimized conditions toward coating process control", *Case Studies in Thermal Engineering*, vol. 6, pp. 171–181, 2015.
- [42] Soto, D., Parra, C., López, M. E., et al., "Elaboración de recubrimientos base cobre sobre un sustrato de porcelana mediante proyección térmica con llama oxiacetilénica", *Tecno Lógicas*, vol. 18, no. 35, pp. 83–91, 2015.
- [43] Redjdal, O., Zaid, B., Tabti, M. S., et al., "Characterization of thermal flame sprayed coatings prepared from fecr mechanically milled powder", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 213, no. 5, pp. 779–790, 2013.
- [44] S. P. S. Porto, P. A. Fleury and T. C. Damen., "Raman spectra of TiO₂, MgF₂, ZnF₂ and MnF₂." *Phys. Rev.*, 1967, Vol. 154, pág. 522.

- [45] M. S. P. Francisco and V. R. Mastelaro, "Inhibition of the Anatase-Rutile Phase Transformation with Addition of CeO₂ to CuO-TiO₂ System: Raman Spectroscopy, Xray Diffraction, and Textural Studies." *Chem. Mater.*, 2002, Vol. 14, págs. 2514.
- [46] W. Ma, Z. Lu and M. Zhang., "Investigation of structural transformations in nanophase titanium dioxide by Raman spectroscopy." *Appl. Phys. A*, 1998, Vol. 66, págs. 621-627.
- [47] S. P. S. Porto and R. S. Krishnan, "Raman Effect of Corundum." *J. Chem. Phys.*, 1967, Vol. 47, págs. 1009-1012.
- [48] G. Boilelli, V. Cannillo, L. Lusvarghi, T. Manfredini. "Wear behaviour of thermally sprayed ceramic oxide coatings", *Wear*. Vol. 261, pp. 1298-1315, Dic. 2006.
- [49] J. Rodríguez, A. Martín, R. Fernández and J. E. Fernández. "An experimental study of the wear performance of NiCrBSi thermal spray coatings", *Wear*, Volume 255, pp. 950-955, August-September 2003.
- [50] R. González, M.A. García, I. Peñuelas, M. Cadenas, Ma. Del Rocío Fernández, A. Hernández Battez and D. Felgueroso. "Microstructural study of NiCrBSi coatings obtained by different processes", *Wear*, Available online 26 March 2007 in: www.sciencedirect.com
- [51] JOSE M ALBELLA Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones. Vol 1, pp. 340-350, Dic. 2001.
- [52] López, J. fernando, Rodríguez, E., Vargas, F., López, E., & Restrepo, E. (2013). Mejoramiento de la estructura de los recubrimientos de Al₂O₃ + 43%TiO₂ elaborados mediante la técnica de aspersión por llama oxiacetilénica a partir de los parátros de proyeccion. *Revista Colombiana de Materiales*, 5, 120–126.
- [53] Yusoff, N. H. N., Ghazali, M. J., Isa, M. C., Daud, a. R., Muchtar, a., & Forghani, S. M. (2012). Optimization of plasma spray parameters on the mechanical properties of agglomerated Al₂O₃–13%TiO₂ coated mild steel. *Materials & Design*, 39, 504–508. <http://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.03.019>
- [54] J.E. Valadez (2014). "Ataque corrosivo por vidrio fundido en refractarios AZS producidos con materias primas alternas dopados con nanopartículas de ZrO₂ Y SiO₂". Tesis de maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolas de los Garza, México.

[55] N. Nasiri, N. Patra, N. Ni (2016), "*Oxidation behaviour of SiC/SiC ceramic matrix composites in air*". Journal of the European Ceramic Society, Volume 36, Issue 14, Pages 3293-3302.

[56] N. Beigi Khosroshahi, R. Azari Khosroshahi, R. Taherzadeh Mousavian, D. Brabazon (2014). Effect of electroless coating parameters and ceramic particle size on fabrication of a uniform Ni-P coating on SiC particles. *Ceramics International* 40 (2014) 12149- 12159.