



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA Y DE MATERIALES

TESIS DOCTORAL

Desarrollo y caracterización de recubrimientos cerámicos
nanoestructurados obtenidos mediante proyección
por plasma atmosférico.

Doctoranda:

Elizaveta Klyastkina

Dirigida por:

Dra. M^a Dolores Salvador Moya

Dr. E. Francisco Segovia López

Mayo 2012

A mis abuelos Yuri Ivanovich y Lilia Macarovna.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mis más sinceros agradecimientos a mis directores de tesis, la Dra. María Dolores Salvador Moya y el Dr. Emilio Francisco Segovia López por guiarme en este trabajo, por su atención y por los conocimientos que me han transferido.

Al Dr. Vicente Amigó Borrás, por haber seguido mis primeros pasos y haber proporcionado su estimable apoyo en todo momento.

Asimismo quiero agradecer al gobierno de la Generalitat Valenciana por financiar mis estudios de doctorado y el periodo de investigación, así como por la ayuda de viaje para la estancia en el centro de investigación en el extranjero.

Al Dr. Enrique Sánchez Viches y a los técnicos Emilie Bannier y Mónica Vicent del Instituto Cerámica de Castellón por la realización de los recubrimientos por ASP y por su enorme colaboración en la investigación.

Al Dr. Eduardo Martínez Tamayo y a su equipo, del instituto de materiales de la Universidad de Valencia, por haber puesto a nuestra entera disposición los medios necesarios para poder avanzar en las investigaciones necesarias para la realización de la presente tesis doctoral.

Al Dr. Gislain Montovan del Laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS-UMR n°6638) de l'Université de Limoges por permitirme hacer una estancia de investigación en su centro y por su ayuda en la interpretación de los resultados obtenidos durante la estancia. A Geoffrey Darut, doctorando del mismo laboratorio, por el apoyo recibido y los conocimientos compartidos.

A mis compañeros y amigos docentes del departamento de materiales de la Universidad Politécnica de Valencia: Alejandro, David, Jesús, Juan, Adrián, Manolo, Miguel Ángel, por los conocimientos enciclopédicos que atesoran y gozan transmitiendo y de los que me he beneficiado continuamente en nuestras repetidas incursiones en la gastronomía de campaña de esta universidad.

A los becarios y doctorandos de la Unidad de Materiales encabezados por Lissette, Vicky, Oscar, Inma, Rut, Irma, Águeda, Emilio, Lluvia, Amparo y Juanjo. A vosotros, gracias por vuestra ayuda inestimable, por constituir mi más valioso apoyo moral y en suma, por compartir los mejores momentos de estos últimos años.

A los técnicos de laboratorio: María del Carmen, Pepe, Fidel y Fátima de la Unidad del Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales sin cuya colaboración hubiera sido realmente imposible llevar a cabo esta tarea.

Al personal del Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad Politécnica de Valencia, a Manolo, José Luis, Alicia y Merche por el apoyo técnico que han prestado en la utilización de las instalaciones y equipos.

Al personal administrativo del Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales de la Universidad Politécnica de Valencia en particular a Amparo, Rosalía, Eva, Marga y Ángeles, por su gran ayuda la hora de solucionar los apuros propios del día a día.

RESUMEN

Una de las principales tareas de la ciencia de los materiales es la mejora de las propiedades mecánicas y tribológicas en las piezas de máquinas a través de la protección superficial. La utilización de los recubrimientos cerámicos en la industria permite el incremento en la fiabilidad de la maquinaria técnica existente, la reducción del coste de mantenimiento y la prolongación de su vida útil. Una de las tecnologías con mayor potencial en este campo es la proyección térmica de polvos. La disminución de la escala del tamaño de partícula de los polvos de partida para la fabricación del recubrimiento hasta niveles submicrométricos y nanométrico mejora significativamente su tenacidad, dureza y resistencia al desgaste.

Existen muchas técnicas de proyección térmica, sin embargo, por numerosas causas la proyección de suspensiones por plasma SPS es la única técnica desarrollada hasta el momento que permite proyectar directamente las partículas en suspensión. Esta es una técnica versátil, fácilmente adaptada a la industria y de menor coste económico que permite obtener recubrimientos cerámicos de diferentes composiciones.

En esta investigación se presenta un estudio de la microestructura y las propiedades mecánicas de los recubrimientos cerámicos de base alúmina-titania (87% Al_2O_3 - 13% TiO_2) obtenidos por la proyección de suspensiones por plasma atmosférico utilizando como material de partida polvos con tamaños de partícula submicrométrico y nanométrico. Se utilizaron dos métodos de proyección para obtener los recubrimientos, proyección por plasma atmosférico (APS) y proyección de suspensiones por plasma (SPS).

Se ha conseguido obtener un recubrimiento que mantiene una microestructura a escala nanométrica solamente por el método de SPS. Se ha demostrado que las propiedades de los materiales estudiados como la dureza, modulo de elasticidad y resistencia al desgaste aumentan con la disminución del tamaño de partícula del material de partida. El estudio exhaustivo de la microestructura y composición de fases de los recubrimientos nos han permitido concluir que son ellos exclusivamente los responsables de las mejoras en las propiedades mecánicas y tribológicas.

RESUM

Una de les principals tasques de la ciència dels materials és la millora de les propietats mecàniques i tribològiques en les peçes de màquines a través de la protecció superficial. La utilització dels recubriments ceràmics en la indústria permet l'increment en la fiabilitat de la maquinaria tècnica existent, la reducció del cost de manteniment i la prolongació de la seva vida útil. Una de les tecnologies amb major potencial en aquest camp és la projecció tèrmica de pols. La disminució de l'escala del tamany de partícula de la pols de partida per la fabricació del recubriment fins nivells submicromètrics i nanomètrics millora significativament la seva tenacitat, duresa i resistència al desgast.

Existeixen moltes tècniques de projecció tèrmica, tanmateix, per nombroses raons la projecció de suspensions per plasma SPS és la única tècnica desenvolupada fins el moment que permet projectar directament les partícules en suspensió. Aquesta és una tècnica versàtil, fàcilment adaptada a la indústria i de menor cost econòmic que permet obtenir recubriments ceràmics de diferents composicions.

En aquesta investigació es presenta un estudi de la microestructura i les propietats mecàniques dels recubriments ceràmics de base alumina-titania (87% Al_2O_3 -13% TiO_2) obtinguts per la projecció de suspensions per plasma atmosfèric utilitzant com material de partida pols amb tamanys de partícula submicromètric i nanomètric. Es van utilitzar dos mètodes de projecció per obtenir els recubriments, projecció per plasma atmosfèric (APS) i projecció de suspensions per plasma (SPS).

S'ha aconseguit obtenir un recubriment que manté una microestructura a escala nanomètrica solament per el mètode de SPS. S'ha demostrat que les propietats dels materials estudiats com la duresa, mòdul d'elasticitat i resistència al desgast augmenten amb la disminució del tamany de partícula del material de partida. L'estudi exhaustiu de la microestructura i composició de fases dels recubriments ens ha permès concloure que son aquestos exclusivament els responsables de les millores en las propietats mecàniques i tribològiques.

ABSTRACT

Improvement of the mechanical and tribological properties of the machinery parts using superficial protection is one of the main problems of materials science. The use of ceramic coatings in the industry increases the reliability of existing machinery techniques, reducing its maintenance cost and extending its lifetime.

One of the most powerful technologies in this field is the thermal spraying of powders. The reduction of particle size of a powder used to manufacture the coatings to the submicrometer or nanometer levels significantly improves tenacity, hardness, and wear resistance.

There are many thermal spraying techniques. However, due to a number of reasons, in many cases suspension plasma spraying (SPS) is the only technique developed up to now that allows to inject sub-micrometer to nanometer-sized particles directly by using a liquid carrier medium. It is a versatile technique easily adapted to industrial applications and possessing lower economical cost that permits to obtain ceramic coatings of different compositions.

This work shows a study of microstructural and mechanical properties of alumina- titanium ceramic coatings (87% Al_2O_3 and 13% TiO_2) obtained by SPS using submicrometer and nanometer powders as supply materials. Two spraying techniques have been used in order to obtain the coatings: atmospheric plasma spraying (APS) and suspension plasma spraying (SPS). It has been possible to obtain a coating that contains nanometer scale microstructures only by means of SPS.

It has been demonstrated that the properties of the investigated materials, such as hardness, elastic module and wear resistance, increase with the reduction of the particle size of the supply materials. The detailed study of the microstructure and phase composition of coating allows us to conclude that they are the only reasons of enhancement of the tribological and mechanical properties.

ÍNDICE

Contenido	Pag.
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Antecedentes	1
1.2. Planteamiento y Justificación	3
1.3. Objetivos	5
1.3.1. Objetivos generales	5
1.3.2. Objetivos parciales	5
1.4. APORTACIÓN DE LA TESIS	6
2. PANORAMA CIENTÍFICO	11
2.1. Materiales nanométricos	11
2.2. Protección de la superficie: Recubrimientos	13
2.2.1. Propiedades de materiales del recubrimiento	15
2.2.1.1. Alúmina	16
2.2.1.2. Titania	20
2.3. Recubrimientos nanoestructurados	22
2.4. Obtención de recubrimientos: Plasma atmosférico	25
2.4.1. Principios básicos	25
2.4.2. Parámetros del proceso	27
2.4.2.1. Inyección de partículas sólidas	27
2.4.2.1.1. Parámetros energéticos	29
2.4.2.1.2. Parámetros cinemáticos	32
2.4.2.1.3. Materia prima	33
2.4.2.2. Inyección del líquido	35
2.5. Producción de materia prima para proyección	50
2.5.1. Materia prima para proyección convencional APS.	50
2.5.1.1. Secado por atomización	50
2.5.1.2. Tratamiento térmico de densificación	54
2.5.2. Materia prima para proyección de las suspensiones SPS	55
2.5.2.1. Preparación de las suspensiones	55
2.6. Recubrimientos cerámicos obtenidos por APS y SPS	56

2.7. Comportamiento mecánico	64
2.8. Comportamiento tribológico	67
3. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN	75
3.1. Programa experimental	77
3.2. Etapas de la investigación	78
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	83
4.0. Estudio previo: Materias primas	83
4.1. Materias primas para proyección térmica	87
4.1.1. Suspensiones base alcohólica	87
4.1.1.1. Polvo de alúmina	87
4.1.1.2. Polvo de titania	90
4.1.1.3. Preparación de suspensiones	91
4.1.2. Suspensiones base acuosa	92
4.1.2.1. Suspensiones de alúmina	92
4.1.2.2. Suspensiones de titania	94
4.2. Procesamiento de los polvos:	
Obtención de los polvos nanoestructurados densificados	96
4.2.1. Secado por atomización	96
4.2.2. Tratamientos térmicos	98
4.3. Fabricación de recubrimientos	99
4.3.1. Proyección de polvo por plasma atmosférico APS	99
4.3.2. Proyección de suspensión por plasma atmosférico SPS	100
4.4. Técnicas de caracterización	102
4.4.1. Microscopía electrónica de barrido	105
4.4.2. Microscopía electrónica de barrido de alta resolución	105
4.4.3. Microscopía electrónica de transmisión	106
4.4.4. Difracción de rayos X	107
4.4.5. Determinación de la porosidad	108
4.4.5.1. Análisis de imagen	108
4.4.5.2. Porosimetría por inyección de mercurio	108
4.4.6. Determinación de la microdureza	109
4.4.7. Nanoindentación	110

4.5.8. Rugosimetría	112
4.5.9. Tribología	113
4.5.10. Ensayos de flexión asistidos por emisión acústica	114
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	117
5.0. Estudios previos	117
5.1. Procesamiento de los polvos	125
5.1.1. Reconstitución por atomización de las suspensiones	125
5.1.2. Tratamiento térmico	128
5.1.3. Conclusiones parciales acerca del procesamiento de los polvos	132
5.2. Obtención de recubrimientos	133
5.2.1. Proyección por plasma atmosférica (APS)	133
5.2.1.1. Microestructura del los recubrimientos APS	133
5.2.1.2. La estructura cristalina de los recubrimientos APS	140
5.2.2. Proyección térmica de suspensión por plasma (SPS)	142
5.2.2.0. Preparación de recubrimientos del sistema alúmina-titania	143
5.2.2.1. Microestructura del los recubrimientos SPS	
de la composición de 87% de alúmina - 13% de titania	152
5.2.2.2. Estructura cristalina del los recubrimientos SPS	161
5.2.3. Conclusiones parciales sobre la influencia de las variables	
de proceso en la microestructura de recubrimientos Al_2O_3 -13% TiO_2	165
5.3. Propiedades mecánicas de los recubrimientos	167
5.3.1. Dureza de los recubrimientos obtenidos	168
5.3.1.1. Microdureza Vickers	168
5.3.1.2. Nanoindentación	168
5.3.3. Rugosidad	174
5.3.3. Conclusiones parciales sobre las propiedades mecánicas de los	
recubrimientos	175
5.4. Comportamiento tribológico de los recubrimientos	176
5.4.1. Coeficiente de rozamiento	177
5.4.2. Desgaste	179
5.4.3. Conclusiones parciales sobre el comportamiento tribológico de los	
recubrimientos	183

6. CONCLUSIONES	185
6.1. Estudio previo. Selección y obtención de materias primas	185
6.2. Procesado de los polvos nanoestructurados	185
6.3. Influencia del proceso de fabricación de los recubrimientos	186
6.3.1. Proyección por plasma atmosférico convencional (APS)	186
6.3.2. Proyección por plasma de suspensión (SPS)	187
6.3.3. Rugosidad superficial del recubrimiento	188
6.4. Propiedades mecánicas de los recubrimientos	188
6.4.1. Dureza y módulo elástico de los recubrimientos proyectados por APS	188
6.4.2 Dureza y módulo elástico de los recubrimientos proyectados por SPS	189
6.5. Comportamiento tribológico de los recubrimientos	189
7. BIBLIOGRAFÍA	191
8. FUTURAS INVESTIGACIONES	203
ANEXO	205

1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes

Desde hace dos décadas han aparecido una gran cantidad de estudios sobre las propiedades mecánicas y tecnológicas de los recubrimientos cerámicos obtenidos por proyección térmica. La elección de estos materiales esta basada, principalmente, en el gran número de aplicaciones de estos recubrimientos con propiedades térmicas, mecánicas y tribológicas mejoradas. El destino de estas aplicaciones abarca, tanto a sectores industriales más tradicionales: metal-mecánico, cerámica, papel, textil, fabricación de bienes de equipo; como industrias de alta tecnología: automoción, energía, biotecnología, aeroespacial, etc.

En este trabajo se pretende desarrollar nuevos recubrimientos cerámicos de base alúmina-titania. Debido a sus excelentes prestaciones tribológicas, resistencia a la corrosión y erosión, esos materiales se emplean en cojinetes (superficies de cabeza imantada), correderas, juntas, instrumentos de corte, moldeo y piezas de motores de propulsión [1]. Otro sector importante que requiere este tipo de material es el sector naval, en: guardacabos, conjuntos soldados, correderas, soportes frontales y de puerta, brazos, pasadores, guías de periscopio, pistones hidráulicos, conjuntos de engranajes de reducción [2], tanto en la industria portuaria como en naves y submarinos. El empleo de recubrimientos en el sector la automoción permite reducir el peso de los componentes de los motores con una mejor eficacia de consumo de combustible. Esta reducción de peso del motor también es importante para la vida útil del vehículo.

Existe gran variedad de métodos físicos, químicos y galvánicos de protección de la superficie. La elección del método de protección y del material del recubrimiento depende de las condiciones de trabajo de la pieza a proteger. Sin embargo cabe señalar la tendencia en los países desarrollados de sustituir procesos “sucios”, como son los galvánicos, por técnicas de proyección térmica con el propósito de solucionar problemas ecológicos.

La deposición por plasma atmosférico (Atmospheric Plasma Spraying APS) es la técnica de proyección más ampliamente utilizada en aplicaciones industriales para la obtención de recubrimientos cerámicos. Sus particularidades, comparando con la proyección a la llama, son mayor temperatura y velocidad de las partículas, así como la atmósfera inerte

requerida en la proyección. Su elección se justifica por el relativamente bajo coste económico y su alto rendimiento en comparación con la técnica de proyección por llama de alta velocidad (High Velocity Oxy-Fuel HVOF) [3], además de ciertas características superiores del recubrimiento, como son la menor porosidad y la mayor resistencia al desgaste [4].

Los materiales llamados nanoestructurados poseen granos con cristales de tamaño menor de 100 nm. Los cristales de escala nanométrica pueden contener desde unas pocas decenas hasta centenas de átomos. Los granos con cristales de tamaño nanométrico modifican propiedades de los materiales cerámicos y metálicos: las cerámicas se vuelven ligeramente más dúctiles como resultado de la capacidad de deslizamiento de los granos más pequeños entre sí. Sus propiedades ópticas, catalíticas y eléctricas también son distintas a cerámicas con cristales micrométricos. Por otro lado, los metales con estructura nanométrica se vuelven más resistentes siguiendo la ley de Hall-Petch, bien conocida en metalurgia.

El aumento de la resistencia ocurre como resultado de la disminución de la cantidad de dislocaciones en las fases nanométricas del metal. A menor tamaño de grano de una aleación, mayor la superficie ocupada por los bordes de grano, por lo que se disminuye el movimiento libre de dislocaciones. Como es conocido, el movimiento de dislocaciones disminuye la resistencia y dureza de metales y aleaciones [5].

Ante estas antecedentes nos planteamos una investigación en la que sería interesante aprovechar las propiedades únicas de los materiales nanométricos para la protección de superficies. Aunque hay que tener en cuenta las particularidades del proceso de obtención de los recubrimientos. El polvo de cerámico de partida para proyección térmica presenta una distribución típica de tamaño de partícula de entre 10 μm a 100 μm . Ésta tecnología adolece de la posibilidad de proyección directa de partículas de tamaño inferior a 5 μm porque obstruyen los tubos de alimentación. Por otro lado surgen problemas de estabilización del chorro de plasma al inyectar las partículas de este rango de tamaños dado que es necesario un alto de flujo de gas portador. Además las nanopartículas tienden a presentar niveles bajos de inercia para penetrar en las capas aplastadas del recubrimiento, lo que hace el proceso de deposición poco eficiente, mermando sus potenciales propiedades [6].

En la presente tesis, dentro de una línea de investigación en nanomateriales se han investigado dos métodos para obtener recubrimientos nanoestructurados. El primero consiste en proyectar las partículas nanométricas bajo la forma de aglomerados de tamaño

micrométrico, para que sea viable su proyección por ASP. Para preparar este polvo se recurre al proceso de aglomeración mediante secado por atomización y sinterización posterior de los aglomerados obtenidos, que permite obtener material con requisitos para ser proyectado por APS.

El segundo método es el de proyección térmica directa de una suspensión (Suspensión Plasma Spray SPS). En esta técnica el polvo nanométrico o submicrométrico se encuentra diluido en una suspensión líquida. La suspensión se inyecta en el chorro de plasma siendo el líquido, el vehículo por el que las partículas se desplazan. La utilización de este método elimina la etapa de aglomeración de las partículas requerida en el proceso en seco, simplificando la obtención del depósito. Además, se retiene en la microestructura del recubrimiento final una gran parte de las partículas de tamaño inicial, es decir, se retiene la nanoestructura en el depósito final.

El proceso de proyección de suspensión por plasma permite obtener recubrimientos con estructura fina, de forma rápida y económica, adaptando convenientemente las instalaciones estándar de APS, permitiendo obtener depósitos de gran variedad de materiales.

De este modo, las propiedades mecánicas, tribológicas y de resistencia a la corrosión de los recubrimientos obtenidos por proyección térmica pueden ser mejorados notablemente con el uso de material de partida nanoestructurado. En virtud de ello, se plantea el estudio de las posibles mejoras de las propiedades de los recubrimientos cerámicos que ofrece el empleo de partículas de tamaño nanométrico.

1.2. Planteamiento y Justificación

Se presenta un estudio de la microestructura y las propiedades de los recubrimientos cerámicos del sistema alúmina-titania (específicamente en la composición 87% Al_2O_3 - 13% TiO_2) utilizando como material de partida polvos con tamaños de partícula submicrométrico y nanométrico, dados sus características y campo de ampliación.

Para la obtención de los recubrimientos cerámicos se ha optado por dos técnicas. Una de ellas, la proyección térmica por plasma atmosférico APS una muy versátil, ampliamente utilizada en la industria y de menor coste económico, que tomaremos como técnica de referencia. La otra técnica es más novedosa e incipiente, la proyección de suspensiones por

plasma atmosférico SPS, con el objeto de conseguir recubrimientos de mejor calidad y prestaciones mecánicas a partir de la proyección directa de partículas nanométricas.

La selección de los materiales se ha basado en estudios previos sobre las propiedades mecánicas y tecnológicas de los recubrimientos cerámicos base alúmina-titania

Entre las cerámicas, la alúmina es una de las más abundantes en la Tierra y la más utilizada. Gracias a su buena resistencia al desgaste se utiliza normalmente para múltiples aplicaciones tribológicas pero tiene una importante limitación: su alto coeficiente de fricción en seco. Los principales mecanismos de desgaste en este material son la facturación y agrietamiento. Es por ello que con el fin de aumentar la ductilidad de este material se añade generalmente un 13% de titania.

Aunque los recubrimientos cerámicos son materiales ampliamente conocidos y utilizados en la industria está poco desarrollada la posibilidad de utilizar los polvos de tamaño de partícula nanométrico como materiales de partida para la fabricación de recubrimientos de esta naturaleza. Por un lado, debido a descubrimiento reciente de las propiedades superiores de materiales nanométricos y por otro dado, la complejidad de los métodos de obtención de este tipo de materiales, frente a materiales micrométricos muy conocidos y ampliamente extendidos en la mejora de propiedades superficiales y su considerable tendencia a la aglomeración.

La mayoría de los estudios sobre recubrimientos nanoestructurados centra su investigación en las propiedades tribológicas de los recubrimientos dado que es la propiedad más solicitada en aplicaciones industriales del material. La utilización de materia prima de partida nanométrico para la obtención de los recubrimientos cerámicos se lleva a cabo con el propósito de desarrollar un tipo de recubrimiento con resistencia al desgaste y al fallo muy mejoradas.

Finalmente y debido al carácter innovador de estos materiales se propone el estudio del proceso de obtención de los recubrimientos nanométricos y la evaluación de su microestructura y propiedades a micro y nano escala.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivos generales

El objetivo fundamental de esta investigación se centra en el desarrollo de recubrimientos de alúmina-titania con una mejora notable de propiedades empleando material de partida con tamaño de partícula nanométrico. Estos depósitos se obtienen mediante dos rutas de proyección: 1) Proyección por APS del material obtenido por aglomeración vía secado por atomización de suspensiones de partículas nanométricas y 2) proyección directa por SPS de las suspensiones de partículas nanométricas. Con el fin de lograr este objetivo general se plantean los siguientes objetivos específicos:

1. Obtener polvos nanoestructurados aptos para la proyección por APS a partir de una suspensión líquida por el método de secado por atomización, y caracterización del material obtenido.
2. Desarrollar los recubrimientos cerámicos a partir de polvo obtenido mediante proyección por plasma atmosférico y evaluación de las propiedades de los depósitos APS.
3. Obtener los recubrimientos cerámicos a partir de suspensiones de partículas submicrométricas y nanométricas por proyección de éstas por plasma atmosférico, SPS.
4. Evaluar la estructura, del comportamiento mecánico y tribológico de los recubrimientos obtenidos.
5. Analizar la influencia del tamaño de material de partida y del método de obtención (APS y SPS) en las propiedades finales de los recubrimientos.

1.3.2. Objetivos parciales

Para llevar a cabo la investigación propuesta se presentan además los siguientes objetivos parciales que atañen a materia prima y recubrimientos:

- Determinar las características morfológicas, de composición y cristalinas de los polvos de partida, mediante técnicas de microscopía óptica, electrónica de barrido, de transmisión, y de difracción de rayos X.
- Establecer los parámetros de proyección del plasma más adecuados para cada tipo de polvo y suspensión.

- Evaluar la microestructura de los recubrimientos depositados: morfología y distribución de fases, mediante técnicas de microscopía óptica, electrónica de barrido, de transmisión, y de difracción de rayos X.
- Estudiar la porosidad de dichos recubrimientos mediante métodos basados en el análisis de imagen y la porosimetría de mercurio.
- Analizar la dureza de los recubrimientos obtenidos mediante métodos convencionales y de nanoindentación.
- Evaluar las propiedades mecánicas, así como tribológicas de los depósitos obtenidos por ambas técnicas de proyección APS y SPS.
- Establecer las relaciones entre microestructura, propiedades mecánicas y tribológicas de los tipos de recubrimiento objeto de la presente memoria.
- Evaluar la influencia que ejerce la presencia del material de partida con tamaño de partícula nanométrico sobre la microestructura y propiedades finales de los recubrimientos.
- Valorar la bondad de la obtención de depósitos SPS en procesos industriales y sus posibilidades.

1.4. Aportación de la tesis

Los resultados obtenidos permiten en primer lugar, precisar las características de los recubrimientos cerámicos de composición 87% de alúmina y 13% de titania obtenidos a partir de material de partida del tamaño nanométrico por dos vías de proyección térmica: proyección por plasma atmosférico (APS) y proyección de suspensiones por plasma (SPS). La adaptación a la fabricación industrial de este material mediante proyección directa de la suspensión SPS puede generar importantes ventajas competitivas. Las aportaciones de estos estudios se desglosan de la siguiente manera:

Las aportaciones de estos estudios se desglosan de la siguiente manera:

- Se ha conseguido la reconstitución por atomización en seco de las suspensiones de partículas nanométricas de polvo cerámico, constituido por alúmina con 13% titania, y su posterior tratamiento térmico, estableciendo parámetros precisos para lograr un material homogéneo que pueda ser manejado en etapas posteriores conducentes a la obtención de recubrimientos.

- Se ha estudiado la relación entre los parámetros de atomización y la morfología de los polvos reconstituidos así como la influencia de la temperatura del tratamiento térmico posterior en la composición de fases y tamaño de grano del material.
- Se ha establecido la viabilidad de las suspensiones base alcohólica de las partículas submicrométricas y nanométricas para la obtención de recubrimientos cerámicos nanoestructurados, haciendo énfasis en esta técnica de proyección como la alternativa a las convencionales
- Se ha determinado que a pesar de obtener las partículas de polvo reconstituido con el mismo valor de porosidad interna que la del material comercial, apto para la proyección térmica por plasma atmosférico, este material presenta un tamaño de grano superior al micrómetro lo que rebaja el interés sobre la investigación para este trabajo. Se aplicó la misma rutina de ensayos con ese material con el fin de obtener una base de comparación de las propiedades.
- Se ha realizado un análisis comparativo de la microestructura y composición de fases de los recubrimientos obtenidos mediante las dos técnicas de proyección, APS y SPS, y del material de partida de distintas morfologías y tamaños de partícula. Asimismo se observó una estructura más fina y homogénea en los recubrimientos obtenidos por SPS a partir de la suspensión de partículas nanométricas.
- Se ha investigado la influencia de los parámetros de proceso de SPS en la calidad de recubrimientos. Nos hemos centrado en la distancia de proyección y carga de polvo en la suspensión.
 - Distancia de proyección creciente implica: a) menor cohesión en la estructura de los recubrimientos, b) capas con menor grado de aplastamiento por reducción en la velocidad del impacto de las partículas, c) mayor porosidad en el recubrimiento.
 - El aumento de la carga de polvo hasta 30% en la suspensión produce recubrimientos con una estructura poco coherente, compuesta en su mayoría por partículas del mismo tamaño y aspecto que el polvo inicial.
- Se ha establecido el efecto que tiene la reducción del tamaño de partícula del material de partida hasta la escala nanométrica en las propiedades mecánicas de los depósitos desarrollados, respecto a la dureza, módulo y rugosidad. Se observó una mejora sustancial en estas propiedades para los recubrimientos

obtenidos con proyección de suspensiones base alcohólica de partículas nanométricas.

- Por otro lado, se ha estudiado las características tecnológicas de estos materiales a partir de ensayos de rozamiento y desgaste, correlacionándolas con el afinamiento de la microestructura y aumento de la fuerza de la cohesión en ella, Los recubrimientos obtenidos por SPS de suspensiones nanométricas obtienen importantes mejoras respecto a la resistencia al desgaste. Este estudio se ha completado con el análisis de las superficies de deslizamiento mediante técnicas de microcopia electrónica de barrido.

Finalmente, estos resultados permiten establecer que los recubrimientos cerámicos nanoestructurados obtenidos mediante proyección de suspensiones por plasma, SPS, presentan mejores características que los recubrimientos micrométricos comerciales obtenidos con técnicas convencionales, APS. Los materiales desarrollados en el presente trabajo podrían reemplazar a los materiales convencionales en aplicaciones donde las solicitaciones externas requieran el uso de recubrimientos con altas características tribológicas, representados por una elevada resistencia al desgaste y bajo coeficiente de rozamiento.

Desde otra perspectiva, se deduce que existe la posibilidad de ampliar la investigación con el propósito de optimizar variable y perfeccionar el proceso de producción que se ha utilizado en esta investigación a fin de implantar su utilización a nivel comercial e industrial de forma competitiva, siendo las industrias metal-mecánicas, del automóvil y la aeroespacial algunas de las beneficiadas con esta propuesta.

Es importante mencionar la exhaustiva labor llevada a cabo para concretar esta investigación, la cual ha involucrado la utilización de métodos, equipos y herramientas de diversa índole, así como la participación de diversas instituciones nacionales e internacionales del área de la proyección térmica y de materiales, para desarrollar y evaluar las características de esos materiales.

Por ello destacamos la participación en la presente tesis del Instituto de Tecnología Cerámica (ITC) de la Universidad Jaime I de Castellón, para el desarrollo de recubrimientos

por la técnica APS dentro del marco de los proyectos de Plan Nacional de I+D MAT2006-12945 y MAT2009-14144-C03-02.

Por otro lado se destaca la labor experimental llevada a cabo en el centro de los Procedimientos Cerámicos y de Tratamiento de Superficie de Limoges (Francia), Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS), dentro del grupo del profesor G. Montavon, donde se han realizado los depósitos por la técnica SPS.

2. PANORAMA CIENTÍFICO

2. PANORAMA CIENTÍFICO

2.1. Materiales nanométricos

El desarrollo de la nanotecnología fue anunciado por Richard P. Feynman en su celebre comunicación titulada “There’s Plenty of Room at the Bottom”, presentada ante la Sociedad Americana de Física en el año 1959. Actualmente, los “nanomateriales” son el objeto de múltiples proyectos de investigación apoyados por una demanda creciente del mundo industrial. Los nanomateriales abren grandes expectativas en diversas aplicaciones de todos los sectores. Cambiando la estructura de los materiales a una escala nanométrica, sus propiedades y sus prestaciones se modifican notablemente. Algunas aplicaciones ya forman parte de nuestra vida cotidiana: circuitos integrados para computadores, sistemas electrónicos, telefonía móvil, etc. Otros están en vía desarrollo, en sectores muy distintos como el energético, del transporte, la medicina, medio ambiente o el militar.

Materiales nanométricos son los que presentan un tamaño menor de 100 nm en su dimensión más pequeña [5]. Materiales con estructura nanométrica ofrecen el potencial de perfeccionar las propiedades ingenieriles basándose en la mejora de las propiedades físicas y mecánicas como resultado de la reducción del tamaño de grano de 100 a 1000 veces. La relación empírica de Hall-Petch muestra como cambian las propiedades mecánicas del material cuando su tamaño de grano disminuye [6]. En términos del límite elástico y dureza las expresiones son las siguientes:

$$\sigma_y = \sigma_o + k d^{-1/2} \quad (2.1)$$

$$H = H_o + k' d^{-1/2} \quad (2.2)$$

Donde σ_y y H son respectivamente el límite elástico y la dureza del material, el subíndice ‘o’ se refiere al material de tamaño de grano infinito; k y k' son constantes que representan el efecto de los bordes de grano como obstáculos para la propagación de deformaciones en metales, o de grietas en cerámicas, y d es el tamaño de grano. De las ecuaciones (2.1) y (2.2) se deduce que la resistencia mecánicas de los materiales aumenta considerablemente con la reducción de tamaño de grano desde el nivel convencional, menor a 10 μm para metales o 1 μm en cerámicas, hasta el nivel nanoestructurado, inferior a 100 nm.

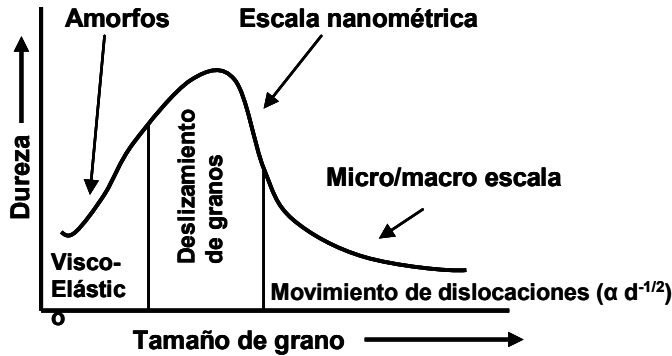








Figura 2.1. Esquema de la evolución de la dureza con el tamaño de grano [7]

Un ejemplo de la evolución de la dureza de un material en función del tamaño de grano se representa en la Figura 2.1. La densidad de defectos en los materiales nanométricos es muy alta, pero no tanto como en los materiales amorfos. Cuando el tamaño de grano del material es de alrededor de 100 nm, el mecanismo de deformación cambia, las dislocaciones se controlan mediante el deslizamiento del borde de grano y el aumento de la plasticidad al mismo tiempo. Cuando el tamaño de grano se acerca al tamaño de los amorfos el material se comporta de modo visco-elástico. Para materiales de tamaño de grano nanométrico el máximo en la curva es lo que proporciona el aumento global de propiedades como dureza, límite elástico, tenacidad, ductilidad, aislamiento térmico. La conductividad térmica de los materiales de escala nanométrica es mucho menor que la de algunos sistemas metálicos, como por ejemplo el aluminio, obteniendo una baja transmisión de calor causada por una alta densidad de defectos [3].

Dichas propiedades derivan en los materiales nanocristalinos de la gran cantidad de átomos en los bordes de grano al comparar con la cantidad de átomos dentro del grano [7]. En un sólido nanocristalino, una gran parte de los átomos, sobre el 49%, son los átomos de borde de grano. La Tabla 2.1 representa la relación entre el número de átomos en la rejilla y el porcentaje de átomos superficiales. Esta estructura de interfase juega un papel importante en la determinación de las propiedades físicas y mecánicas de los materiales nanocristalinos. En general, los materiales nanocristalinos tienen un mayor límite elástico y un menor alargamiento de rotura que sus homólogos.

Tabla 2.1. Relación entre el número de átomos en volumen y en la superficie [8]

Nº de capas en los bloques de átomos con superficie completa (full shell cluster)		Numero total de átomos	Átomos en la superficie
Uno		13	92
Dos		55	76
Tres		147	63
Cuatro		309	52
Cinco		561	45
Siete		1415	35

La dureza y el límite elástico aumentan con la disminución del tamaño de grano de cristal hasta el valor crítico de 20 nm. A partir de este valor la resistencia disminuye con la disminución del tamaño de grano. Apenas existen fuentes de dislocaciones en el interior de los granos, lo que implica que no hay interacción entre ellas. En este estado, la relación de Hall-Petch no es válida para los materiales convencionales. Una de las características más críticas de las nanopartículas es una relación superficie-volumen muy alta, con una gran proporción de átomos superficiales, ver Tabla 2.1. La gran superficie específica les proporciona propiedades excepcionales y aprovechables para las aplicaciones industriales [7]. De este modo, si se obtienen un recubrimiento donde se retenga nanoestructura podría obtener una mejora importante en sus propiedades tecnológicas y alargar su vida en servicio.

2.2. Protección de la superficie: Recubrimientos

El proceso de deposición de recubrimientos persigue 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.

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:

- 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 sus baja conductividad térmica y su elevada temperatura de fusión.
- 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.
- Recubrimientos resistentes a la erosión. La resistencia a la erosión es la propiedad de del material de no destruirse bajo la acción de flujos de gas, líquido o partículas sólidas, así como el fenómeno de la cavitación y bajo las descargas eléctricas. Para este tipo de protección se suele emplear recubrimientos densos de base carburos de wolframio y cromo, obtenidas por el método de HVOF.
- 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 Babbit. Para el desgaste en seco, a temperaturas inferiores a 500 °C, se emplea la combinación de materiales duros con ligantes dúctiles, como carburo de wolframio con cobalto o níquel. Hasta temperaturas de 900 °C 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.

- Recubrimientos resistentes a la corrosión La destrucción de los metales por corrosión está provocada por procesos químicos y electroquímicos que ocurren en la superficie del metal. La resistencia a la corrosión se determina por la velocidad de corrosión, es decir la masa de material por unidad de tiempo convertida en producto de corrosión, así como por el espesor de la superficie dañada (mm/año), o bien, masa de material perdida en la unidad de tiempo y superficie ($\text{mg}/\text{dm}^2\text{-día}$ o mdd). Se distinguen la corrosión por la atmósfera o el medio agresivo: en agua de mar, corrosión en capas freáticas, ácido, alcalino, oxidante. También se clasifica por tipo de daño: ataque por picaduras, corrosión por fricción, bajo corriente eléctrica, etc. En el caso de protección de aceros se utilizan materiales de tipo anódico, con un potencial más negativo que el del hierro; como magnesio, zinc, aluminio. Como protectores de tipo catódico se emplean metales resistentes a la corrosión como plomo, estaño, cromo, cobre y titanio. La principal exigencia es la ausencia de porosidad que impida la penetración de líquidos electrolíticos entre el recubrimiento y el sustrato.

2.2.1. Propiedades de los materiales de un 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 2.2.

Tabla 2.2. Propiedades de los materiales cerámicos [1]

Propiedad/Material	Alúmina	Titania
Densidad, 10^3 kgm^{-3}	3.96	4.25
Microdureza Knoop, MPa	20.4 (2100)*	10.8 (1100)*
Módulo de Young, GPa	390	280
Coefficiente 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 K_{IC} , $\text{MPam}^{1/2}$	4.9	-
Conductividad térmica $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	35	8.3
Calor específico, $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$	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

(*) El valor de la dureza medida en la dirección 60° del cristal de alúmina (zafiro) es de 3000 kg mm^{-2} y en la dirección de 0 a 90° es de 2000 kg mm^{-2}

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.

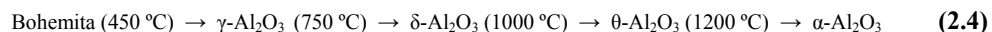
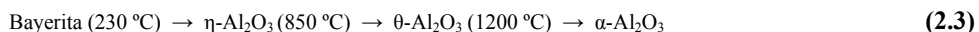
2.2.1.1. Alúmina

El óxido de aluminio Al_2O_3 pertenece al sistema trigonal y presenta siguientes modificaciones polimorfas [9, 15]:

- 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, $\text{Al}(\text{OH})_3$, se obtiene corindón en la forma que indica la ruta (2.3) [10]. Para obtención de corindón partiendo de la bohemita (AlOOH) se establece la siguiente cadena de transformación de fases (2.4) [12].



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 .

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ o corindón es la única modificación polimorfa estable y libre en la naturaleza. Todas las demás se transforman en ella al calentar hasta 1200 °C. No es higroscópico, muy estable químicamente, y reacciona muy lentamente con ácidos y álcalis, incluso a bajas temperaturas.

El corindón cristaliza en el sistema hexagonal, según los cuatro ejes cristalográficos característicos: tres de los cuales se encuentran en el plano horizontal basal, separados cada uno a 120°, y el cuarto perpendicular a este plano. De tal forma que las aristas del plano basal de la celda unidad son iguales y de menor longitud que las paralelas al eje vertical.

El hábito cristalino es el aspecto externo característico de un cristal que refleja su forma predominante. Éste presenta una forma tubular y los planos cristalinos no tienen

cohesión. La celda elemental contiene 4 iones Al^{3+} y 6 iones O^{2-} , lo que corresponde a 2 moléculas de Al_2O_3 . Las constantes de la red cristalina son: $a = 0.496 \text{ nm}$, $b = 1.299 \text{ nm}$, $c = 0.513 \text{ nm}$, $\alpha = 55^\circ 16'$; $z = 0,200 \text{ nm}$. La estructura cristalina α - Al_2O_3 está representada en la Figura 2. 2.

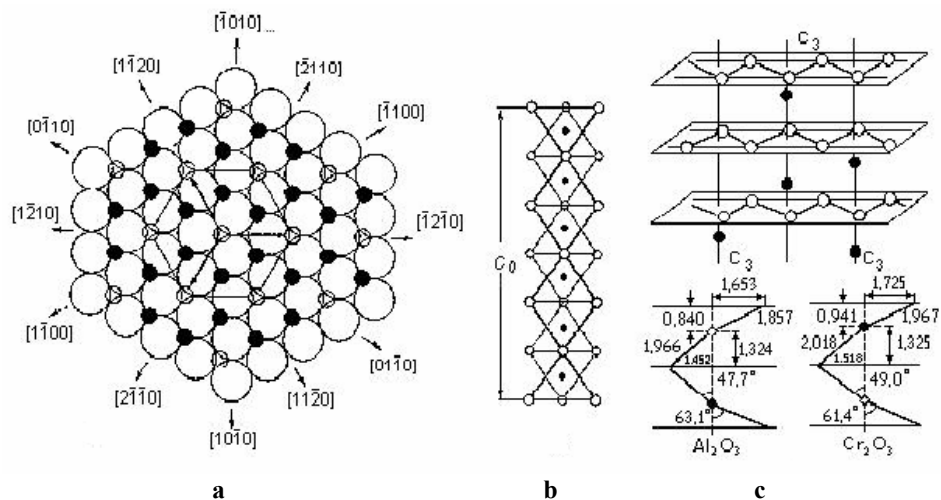


Figura 2. 2. Estructura cristalina de la variedad α - Al_2O_3 : (a) proyección en el eje c , (b) proyección perpendicular al eje, (c) coordenados de átomos [13]

La variedad γ - Al_2O_3 cristaliza en el sistema cúbico. Presenta una analogía estructural de espinela. La celda elemental tiene 32 iones de oxígeno en posiciones especiales o posiciones de Wyckoff, a las cuales corresponden 21 y 1/3 de iones de metal. En el caso de espinela del tipo $\text{Me}^{2+}\text{Me}^{3+}\text{O}_4$, a estas posiciones corresponden a 24 iones de metal. Este hecho se justifica en el caso de γ - Al_2O_3 debido a que el ión Al^{3+} juega el papel de los cationes Me^{2+} y Me^{3+} . Los iones Al^{3+} están distribuidos estáticamente en 8 posiciones tetraédricas, con ocupación 1, y 16 octaédricas, con la ocupación de 2/3 del total posible.

Esta modificación es muy hidrófila, se disuelve bien en medios ácidos y alcalinos. La temperatura del cambio polimorfo $\gamma \rightarrow \alpha$ depende de la naturaleza del óxido estabilizador. En presencia de H_2O el intervalo de temperaturas es de 850 a 1050 °C. La existencia de Li_2O provoca el cambio a temperatura superior a 1500 °C [13]. Las propiedades cristalográficas de las modificaciones polimórficas α y γ del Al_2O_3 están reflejadas en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Propiedades cristalográficas de la alúmina [14]

Variedad polimórficas	α - Al ₂ O ₃	γ - Al ₂ O ₃
Sistema cristalino	Hexagonal	Cúbica
Grupo espacial	R3c	Fd3m
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 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Átomos de Al ³⁺ en la celda unidad	12	63
Átomos de O ²⁻ en la celda unidad	18	32

La modificación polimorfa θ es simetría monoclinica, correspondiente al grupo espacial C2/m. Esta estructura contiene 20 iones por celda unidad. Todos los iones se localizan en las cuatro posiciones de Wyckoff. Los cationes Al³⁺ están en las cuatro posiciones octaédricas y tetraédricas, entremetidos en la subred cristalina de oxígeno con la ocupación 1. Las constantes de la celda elemental son: a = 1.181 nm; b = 0.290 nm, c = 0.561 nm.

La variedad δ -Al₂O₃ posee una estructura de superestructurada, similar a la γ -Al₂O₃. La celda de unidad contiene 160 iones con 8 ordenados cationes vacantes. Las dos celdas unidades, tetragonal ($a_\delta = a_\gamma$; $c_\delta = 3a_\gamma$) y ortorrómbica ($a_\delta = a_\gamma$; $b_\delta = 2a_\gamma$; $c_\delta = 1.5a_\gamma$), están repartidas en δ -Al₂O₃. En todos los estudios en los que se ha observado la celda tetragonal δ -Al₂O₃ ha sido obtenida esta partiendo de la bohemita (AlOOH). La celda unidad ortorrómbica de δ -Al₂O₃ se obtiene con el precursor de fase por enfriamiento rápido del material fundido o por oxidación térmica. La estructura atómica en ambas fases es desconocida. Dos grupos espaciales P2₁2₁2 y P2₁2₁2₁ son propuestos en la literatura para la δ -Al₂O₃ ortorrómbica [15].

En general, las propiedades físicas de γ -Al₂O₃ son inferiores a las de α -Al₂O₃, por lo que es muy importante poder controlar la estructura cristalina del recubrimiento. El recubrimiento de alúmina proyectado por plasma atmosférico consiste en su mayor parte de la fase γ y una menor cantidad de fase estable α -Al₂O₃. En la Tabla 2. 3 se detallan las propiedades de las modificaciones polimorfas de γ -Al₂O₃ y α -Al₂O₃

Tabla 2. 3. Propiedades de las modificaciones polimorfas de γ -Al₂O₃ y α -Al₂O₃ [1]

Variedad polimórficas	α - Al ₂ O ₃	γ - Al ₂ O ₃
Densidad	3,9-4,0	3,77
Punto de fusión, °C	2050	Se transforma en α - Al ₂ O ₃
Coefficiente de expansión térmica, 10 ⁻⁶ K	7,2-8,6	-
Conductividad térmica, W/m·K	26-35	-

Según McPherson [11] la fase γ -Al₂O₃ tiene tendencia a formarse cuando la distancia de proyección es elevada, a baja intensidad de corriente y alta presión del flujo de gas. Si se reduce la distancia, la presión y al mismo tiempo aumenta la intensidad de corriente se forma fase δ -Al₂O₃ y aumenta proporción de α -Al₂O₃, lo que se explica por el calentamiento excesivo del sustrato. Desde el punto de vista de la cinética de nucleación, la fase γ suele formarse a partir de un material fundido con preferencia a la fase α si la velocidad de enfriamiento es elevada, como en el caso de la proyección por plasma. Este fenómeno sucede porque la fase γ tiene la energía interfacial entre líquido y cristal más baja que la fase α .

La aparición de la fase δ solo es posible si se da el precalentamiento del sustrato a 900 °C. Al subir la temperatura, el grado del enfriamiento baja hasta 10⁴ K/s. El enfriamiento lento permite un menor grado de reorganización de los iones de a Al³⁺, lo que da lugar a la formación de fase δ [11].

2.2.1.2. Titania

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/mmm. 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 [16, 17].

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 2.5.

Tabla 2.4. Propiedades cristalográficas del óxido de titanio

Variedad polimórficas	Rutilo	Anatasa	Brookita
Sistema cristalino	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrónica
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 [16, 17]. 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 2. 5.

Tabla 2. 5. Propiedades físicas y térmicas de las variedades polimórficas de TiO₂ [19]

Variedad polimórficas	Rutilo	Anatasa	Brookita
Densidad, g/cm ³	4,25	3,89	4,14
Punto de fusión, °C	1855	Se transforman en rutilo	
Coefficiente de expansión térmica, 10 ⁻⁶ K	7,14	10,2	11,0
Conductividad térmica, W/m·K	10,4	-	-
Reflectancia			
A 400°C	47-50	88-90	-
A 500 °C	95-96	94-95	

La anatasa con un tamaño de grano inferior a 14 nm es más estable que el rutilo, lo que explica que la anatasa se sintetice con tamaño de grano nanométrico como en el caso de la γ -Al₂O₃, que es habitualmente nanocristalina. Al contrario, la variedad α -Al₂O₃ se forma con el tamaño de grano micrométrico. La fase anatasa es menos estable que la brookita cuando ésta última tiene el tamaño de grano menor a 11 nm. Se sugiere que pueda ocurrir la transformación de fase de brookita a anatasa. Es más frecuente que en la agregación de TiO₂

nanocristalina suceda la transición entre anatasa y brookita a que presente simplemente una de las dos fases, anatasa o brookita. La titania nanocristalina es normalmente una mezcla de dos fases: anatasa y brookita, o incluso de tres, anatasa, brookita y rutilo [18].

2.3. Recubrimientos nanoestructurados

En la bibliografía aparecen numerosas referencias demostrando que los recubrimientos nanoestructurados pueden exhibir mejores propiedades que los recubrimientos convencionales con la misma composición debido a la gran fracción de volumen de la interfaz interna de los primeros [19,20,21]. La utilización del polvo de tamaño nanométrico para obtener un recubrimiento nanoestructurado supone nuevas ventajas y posibles inconvenientes. Es de vital importancia mantener la microestructura en una escala nanométrica durante la obtención de los materiales sólidos. Las nanopartículas muestran una alta reactividad y una tendencia a la aglomeración debido a su gran área específica. Sobre todo, el rápido crecimiento de grano que ocurre en los procesos a alta temperatura.

Los investigadores han estado trabajando durante más de dos décadas con recubrimientos nanoestructurados obtenidos por el método de deposición química en fase de vapor, CVD, deposición química en fase de vapor mejorada por plasma o láser, PECVD, y deposición por bombardeo iónico [2, 19]. Estas técnicas permiten formar capas finas entre 50 nm y 10 μm de espesor. Sin embargo, son muy costosas dado la necesidad de trabajar al vacío y a la baja tasa de crecimiento del recubrimiento, del orden de $\mu\text{m}/\text{h}$. Otro problema en actualidad es la dificultad de integrar estos procesos, largos y costosos, al nivel industrial.

La proyección por plasma a presión atmosférica permite obtener recubrimientos rápidos a un coste de producción competitivo. Esta técnica permite sintetizar y consolidar el material en una sola etapa. Sin embargo, en el caso de la proyección por plasma, donde las partículas se funden completamente, producir granos de tamaño nanométrico no es sencillo. En la proyección de plasma convencional, las partículas de 10 a 100 μm se inyectan radialmente en el chorro de plasma por la acción del gas portador. El espesor de esos recubrimientos pueden ser de entre 50 μm y unos pocos mm, con numerosos defectos de tamaño micrométrico: fisuras, partículas no fundidas, porosidad.

Para obtener un recubrimiento con la estructura nanométrica es necesario utilizar materia prima del mismo rango. Si la granulometría del polvo disminuye, entre 10 nm y 1 μm , aparece un problema: la velocidad que debe ser transmitida a las partículas para llegar el sustrato cambiará en una relación $1/3r$, lo que induce un caudal de gas portador elevado, superior a 8-10 L/min, utilizando un inyector de 1,8 mm de diámetro. Este caudal de gas frío perturbará fuertemente el chorro de plasma, y por ende, el tratamiento de las partículas. Entonces resulta imposible inyectar las partículas de tamaño nanométrico o submicrométrico en un plasma de proyección convencional. Por ello se proponen tres tipos de solución en la bibliografía:

- **Polvo aglomerado.** Las partículas individuales se reconstituyen en gránulos esféricos micrométricos, Figura 2.3. Las nanopartículas, obtenidas por molienda de alta energía, se aglomeran con una distribución de tamaños convencional, por ejemplo, de 22 a 45 μm , y se proyectan de modo que sólo se funde la capa exterior de la partícula [2, 20, 21]. Los aglomerados también pueden fabricarse a partir de materiales con diferentes puntos de fusión como TiO_2 y Al_2O_3 .

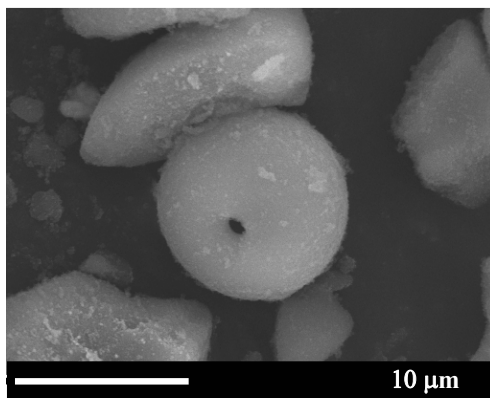


Figura 2.3. Imagen MEB de la partícula típica del polvoaglomerado

La ventaja de la utilización del polvo nanoestructurado aglomerado consiste en el hecho que durante la proyección se funde solo la capa superficial del aglomerado y se mantiene la estructura nanométrica dentro del aglomerado. Las partículas aglomerados pueden llegar al sustrato en alguna de estas tres formas: completamente fundidas, parcialmente fundidas, o completamente sólidas. Cabe esperar que las propiedades mecánicas de este tipo de recubrimientos muestren una distribución bimodal.

La temperatura de las partículas y su velocidad dependen del tamaño, más precisamente, de su energía cinética. La distribución de partículas en el material de partida es bastante amplia en la mayoría de casos. Las partículas más grandes alcanzan mayor velocidad y temperatura, se funden en vuelo y al chocar con el sustrato forman una estructura de tipo salpicaduras. Las partículas de menor tamaño no alcanzan suficiente temperatura y se proyectan parcialmente fundidas, e incluso sólidas. Las partículas de tamaño nanométrico no alcanzan la velocidad suficiente para llegar hasta el sustrato ni la temperatura para fundirse completamente. Durante la proyección son arrastradas por el material fundido y aparecen como partículas parcialmente fundidas en la microestructura del recubrimiento [22].

- **Vidrio metálico.** En esta técnica se suele aplicar para proyectar partículas de acero con muchos componentes. Se utiliza una temperatura de enfriamiento más baja que la temperatura de transición vítrea. El vidrio metálico que se obtiene presenta una baja densidad de defectos como microfisuras y poros. A continuación se calienta el recubrimiento para crear una estructura formada por granos de cristal desde 2 hasta 75 nm. Este recubrimiento de acero tiene una dureza similar a carburos de wolframio [23, 24].
- **Proyección por líquido.** Dos posibilidades. a) Con una solución como precursor. Se han proyectado por llama o por plasma muchos diferentes tipos de líquidos precursores: nitratos, isopropóxidos, butóxidos etc., disueltos en isopropanol y en n-butanol [25, 26]. El líquido se evapora y las nanopartículas sólidas se sinterizan. Sin embargo, los recubrimientos suelen ser relativamente porosos y deben ser densificados (por sinterización, por ejemplo), pero a costa de experimentar el crecimiento de grano. b) Con suspensión. Se inyecta en el chorro de plasma una suspensión de nanopartículas entre 10 y 30 nm.

A su vez, dos variantes de este método son posibles: gas y atomización mecánica. La primera ha sido utilizada con plasma generado por radio frecuencia para la preparación de polvos de hidroxiapatita, espinela de cobalto, y aleación Al-Ni-Mo [25]; o para proyectar circonia estabilizada con ceria [27]. En la segunda se aplica una llama de plasma generada por radiofrecuencia con una pistola supersónica con el fin de obtener un recubrimiento lo mas denso posible.

En el caso de plasma generado por corriente directa, la suspensión se inyecta mecánicamente, o bien como gotas de gran tamaño, entorno a 300 μm , o bien en forma de chorro líquido 300 μm de diámetro. El momento de plasma se utiliza para romper el chorro o las gotas grandes en pequeñas [28-34]. Para zircona y alúmina se aplica etanol como vehículo disolvente. Las gotas grandes se fragmentan en pequeñas gotas de diámetro entre 1 y 5 μm en menos de 1 μs [29]. La simetría del chorro de plasma se destruye con la formación de las gotitas debido a su evaporación pero se recupera en los primeros 10-15 mm de proyección. La energía consumida para la evaporación oscila alrededor del 10-20 % del total de la energía del plasma. De este modo mantiene energía suficiente para fundir y acelerar los aglomerados de partículas, que representan entre 7 y 27% del peso de la suspensión.

2.4. Obtención de recubrimientos: Plasma atmosférico

2.4.1. Principios básicos

La proyección térmica por plasma atmosférico es un proceso usual de deposición de polvo de tamaño micrométrico. Consiste en proyectar un material fundido o reblandecido sobre la superficie de un sustrato para conseguir un recubrimiento. La proyección por plasma atmosférico se realiza con el chorro de plasma. Podemos definir un plasma como cualquier volumen de gas con parte de sus moléculas o átomos ionizados y coexistiendo a alta temperatura, 8000 °C, en una suspensión de iones, electrones, átomos neutros y átomos excitados. El núcleo del chorro de plasma se caracteriza por una temperatura en el rango de $2 \cdot 10^4$ a $3 \cdot 10^4$ K y una velocidad que varía de 300 a 2000 m/s. La generación del plasma se consigue sometiendo el flujo de gas, que se conoce como gas plasmógeno, a la acción de un arco eléctrico de corriente continua C.C. o por descarga en el rango de las radiofrecuencias R.F. El parque de pistolas para esta última modalidad de generación de plasma representa solo 3 - 4%.

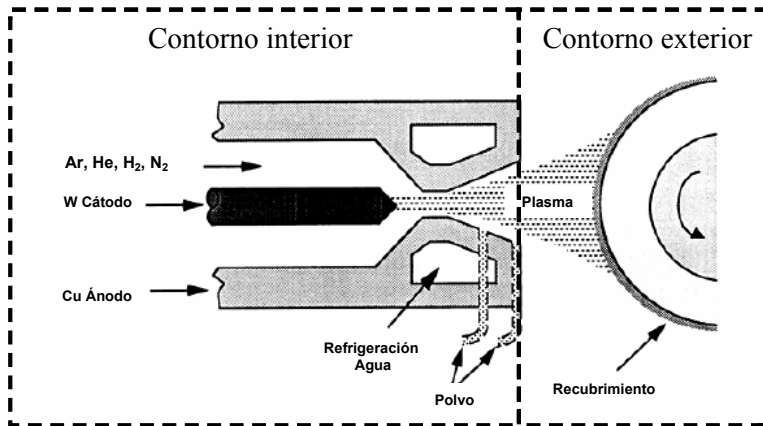


Figura 2.4. Esquema del proceso de proyección por plasma

El proceso de proyección por plasma atmosférico cuenta con tres elementos principales: una pistola de plasma como fuente de calor, un inyector de partículas cerámicas para aportación de materia prima, y un sustrato donde se forma el recubrimiento. El esquema principal se presenta en la Figura 2.4. Durante el proceso un arco eléctrico se genera entre el cátodo de W-2%Th, y el ánodo de cobre de alta pureza y libre de oxígeno, ambos se refrigeran por agua.

El gas, que puede ser nitrógeno, H₂, He o Ar, lo más habitual; se sopla entre los electrodos. Éste se calienta por efecto Joule a la entrada en contacto con el arco, se acelera, ioniza parcialmente y sale de la boquilla en forma de plasma. Dependiendo de las condiciones de proyección, la temperatura del chorro de plasma puede ser regulada en el intervalo $12 \cdot 10^3$ a $15 \cdot 10^3$ K, mientras su velocidad alcanza valores entre 200 y $3 \cdot 10^3$ m/s [29]. La velocidad del chorro no debe confundirse con la velocidad de las partículas.

Un inyector externo o interno permite introducir partículas sólidas en el chorro de plasma por el medio de gas portador. Las partículas de un tamaño medio comprendido entre 10 y 100 μm son aceleradas y fundidas en el chorro de plasma antes de impactar sobre la superficie del sustrato que se encuentra a una distancia de 100 a 120 mm de la salida del plasma. Así pues, el recubrimiento se forma por apilamiento de partículas aplastadas, de estructura laminar conocidas como “splats”, solidificadas sobre el sustrato, ver Figura 2.5

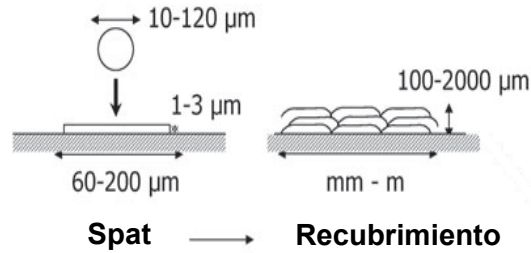


Figura 2.5. Esquema de la formación del recubrimiento [30]

Este proceso puede ser dividido en varias etapas: i) la generación de la fuente térmica, ii) inyección de las partículas, iii) transferencia térmica y dinámica del plasma hasta las partículas, y iv) la formación del recubrimiento sobre el sustrato. El diseño de la boquilla y los parámetros críticos del proceso determinan la temperatura y la velocidad que consiguen las partículas de polvo a lo largo de las etapas de la proyección. Variando los parámetros de proyección se puede cambiar las propiedades de los recubrimientos en un rango bastante amplio.

2.4.2. Parámetros del proceso

2.4.2.1. Inyección de partículas sólidas

Los parámetros críticos que influyen en el proceso de proyección, calidad del recubrimiento y sus propiedades, pueden ser divididos en dos grandes grupos que corresponden a dos contornos señalados en el esquema de la Figura 2.4. El contorno interior incluye los parámetros como:

- Potencia del arco eléctrico
- Caudal, presión y composición de los gases plasmógenos
- Caudal y presión del gas portador
- Caudal de alimentación del polvo
- Tamaño de las partículas del polvo, su morfología y propiedades térmicas
- Diseño de la boquilla.

El contorno exterior hace referencia a la posición del robot de proyección, calidad del sustrato y medio de proyección. Se distinguen los siguientes parámetros:

- La distancia de proyección desde la boquilla hasta el sustrato
- El ángulo de deposición
- La velocidad del robot

continuación se detalla el efecto de cada uno de los parámetros de proyección en la calidad del recubrimiento.

2.4.2.1.1. Parámetros energéticos

Potencia del arco eléctrico. La intensidad de la corriente eléctrica y el voltaje influyen en el estado térmico y en la dinámica de las partículas del polvo, controlando su microestructura y composición de fases en el recubrimiento cerámico. La entalpía de los gases que forman el chorro de plasma mejora con el incremento de la intensidad. A consecuencia de esto, aumenta la temperatura y velocidad, así como el impulso e intercambio térmico entre las partículas de polvo y el chorro de plasma. Por ejemplo, la temperatura de evaporación de la titania es más baja que la de alúmina, 2500 °C y 3320 °C respectivamente, lo que provoca la evaporación de la titania con el aumento excesivo de la temperatura. Al evaporarse la titania crece el porcentaje de la alúmina en el total de la microestructura del recubrimiento [35].

En general, elevadas velocidades de partícula en vuelo y temperaturas por encima del punto de fusión sin excesivo sobrecalentamiento permiten obtener un recubrimiento de alta densidad y buena adherencia. Ésta es debida a que una temperatura elevada en aplastamiento del material fundido por choque contra el sustrato disminuye las tensiones superficiales entre las partículas y aumenta la mojabilidad del material fundido.

Flujo total de gases plasmógenos. El gas plasmógeno incluye generalmente dos gases. El primero es un gas pesado que da movimiento a las partículas. La elección se limita al argón o al nitrógeno, de respectivas masas moleculares 40 y 28 g/mol. La tensión útil del chorro de plasma está relacionada con la columna del arco de plasma. El campo eléctrico está afectado por las pérdidas en la columna del arco. Las pérdidas dependen principalmente del diámetro interno de la pistola de plasma y de la conductividad térmica del gas plasmógeno la que para el argón es muy baja, Figura 2.7.

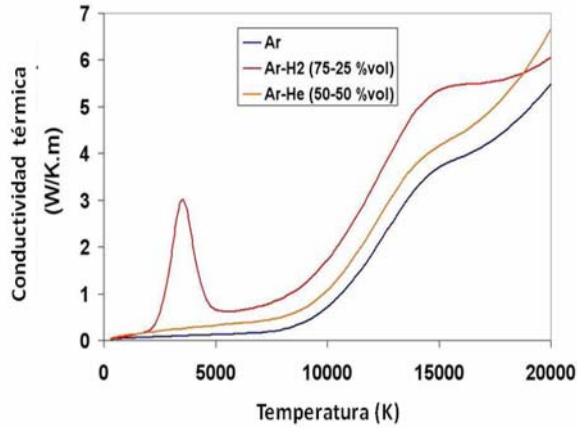


Figura 2.7. Conductividad térmica de los gases plasmógenos [38]

La tensión útil se limitará a 10-15 V si se utiliza solo argón. Por esa razón se emplean siempre las mezclas de gases Ar-H₂ o Ar-He, cada una con sus ventajas e inconvenientes. La tensión media de arco es para Ar puro 30 V, Ar-He 40 V y Ar-H₂ 60 V. En el último caso, la corriente se limita a 600-650 A. Corrientes más altas provocan desgaste excesivo del cátodo. Por contra, utilizando Ar puro o mezcla de Ar-He se puede elevar la intensidad entre 900 y 1000 A. La utilización del He rebaja la viscosidad de la mezcla de gases a partir de 10⁴ K, Figura 2.8, lo que permite obtener un chorro de plasma algo más ancho y largo para misma velocidad.

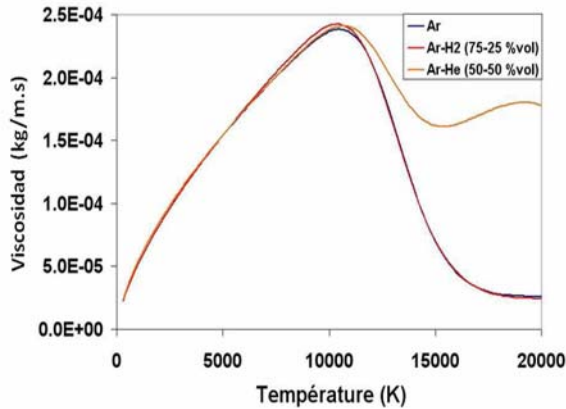


Figura 2.8. Viscosidad de los gases plasmógenos [37]

La entalpía del gas plasmógeno también aporta una información valiosa sobre el comportamiento del chorro de plasma. Como se aprecia en la Figura 2.9 la entalpía crece desde Ar puro hasta Ar-He. En las curvas se observa un punto de inflexión a partir de 10³ K.

En el que el grado de ionización aumenta con la temperatura y la entalpía. Por ejemplo, un incremento de la temperatura hasta 2000 K dobla el valor de la entalpía.

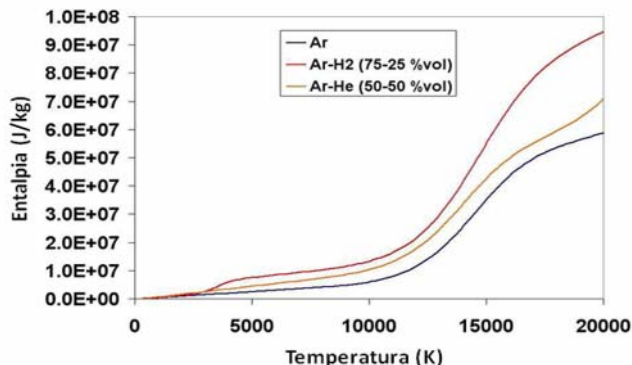


Figura 2.9. Las curvas de ionización-disociación de los gases plasmógenos [37]

La ionización se comporta como un volante de inercia: un gran incremento de la entalpía provoca un crecimiento de la temperatura relativamente bajo, pero la velocidad si aumenta fuertemente. Se trata del parámetro más eficaz para controlar la temperatura y la velocidad de las partículas, así como la microestructura y las propiedades del recubrimiento [35-37].

El polvo a proyectar no se calienta de forma uniforme porque los perfiles de temperatura y de velocidad del chorro de plasma no son homogéneos. Las partículas que se encuentran en la periferia del chorro del plasma se calientan hasta temperaturas relativamente bajas y su introducción en el recubrimiento puede bajar la calidad del último. Por eso, controlar el flujo total de los gases es de vital importancia. Al aumentar el flujo se incrementa la velocidad de chorro de plasma y disminuye el diámetro del arco eléctrico. Como consecuencia la región central del chorro del plasma donde la temperatura es más elevada se hace más estrecha. Las partículas no se calientan suficientemente y tienen poca probabilidad de alcanzar el corazón del plasma. Además, la alta velocidad de las partículas reduce su tiempo de permanencia en el chorro de plasma y así su temperatura.

Caudal gas portador. El caudal, es otro factor importante que influye en la velocidad de inyección y en la trayectoria de las partículas. La velocidad del gas debe ser suficiente para obtener una viscosidad determinada del plasma pero no excesiva para no permitir que las partículas salgan del chorro de plasma [38].

Las partículas del polvo se inyectan en el chorro de plasma por un tubo metálico de diámetro interior entre 1.5 y 1.8 mm. El inyector se posiciona en perpendicular al eje de la antorcha y las partículas se transportan por medio de gas portador. Su caudal condiciona la cantidad de movimientos de las partículas antes de su entrada en el plasma. Para un inyector en particular, las partículas exhiben vectores de velocidad no todos paralelos al eje del inyector en su salida. Éstos dependen del choque con las paredes del inyector o entre sí, además de la distribución de tamaño de las partículas y del flujo del gas portador. Esta divergencia aumenta cuando el tamaño medio de partícula disminuye, especialmente por debajo de 20 μm de diámetro.

El inyector no puede ser posicionado muy cerca al flujo de plasma para evitar su obstrucción, aún estando refrigerado con agua. Así, en el caso del plasma formado por arco eléctrico, una parte de las partículas inyectadas no entra en el chorro de plasma, debido al efecto de barrera del agua, y por lo tanto no se calientan. Incluso en función de sus trayectorias y masas, no necesariamente todas las partículas que penetren en el plasma se fundirán. Con una misma velocidad de inyección, las partículas grandes atravesarán el chorro de plasma mientras que las pequeñas no penetrarán en él [29]. Un gran caudal de flujo de polvo puede disminuir la eficacia del plasma, debido principalmente a la disminución de la temperatura y la velocidad de las partículas. La consecuencia más probable es el incremento del nivel de porosidad.

2.4.2.1.2. Parámetros cinemáticos

Los parámetros de proyección que incluye el contorno exterior de Figura 2.5 tienen gran influencia en las propiedades del recubrimiento proyectado. A continuación se especifica el papel de los más importantes:

Distancia de proyección. Es la distancia entre el sustrato y la boquilla. Es un parámetro que tiene vital importancia para la calidad del recubrimiento. Afecta a la trayectoria de las partículas. Con una distancia adecuada se consigue suficiente calentamiento y aceleración de las partículas para la formación de un buen recubrimiento. En el caso que la distancia sea insuficiente, el polvo se enfriará y perderá velocidad ya que el flujo de gas sufrirá una expansión, enfriamiento y ralentización [39].

Velocidad del movimiento del robot. Determina la cantidad de partículas de la periferia del chorro de plasma que llega al sustrato. La adhesión al sustrato depende fuertemente de la primera capa proyectada, por lo que hay que procurar aumentar la velocidad del robot al principio de la proyección, dado que se evitará la formación de una primera capa las partículas poco calientes. La temperatura del sustrato y del recubrimiento durante la proyección térmica está relacionada con la distribución de tensiones residuales y es muy importante de controlar estos parámetros. Éstos dependen del tipo de pistola, composición de los gases plasmógenos, sistema de refrigeración y desplazamiento relativo del robot. Este desplazamiento relativo, forma de la proyección, y velocidad de la pistola respecto al sustrato no solamente controla el tiempo de permanencia del chorro de plasma en un sitio dado, calentamiento y espesor de las capas del recubrimiento. También el ángulo de impacto de las partículas, que debe de ser perpendicular al sustrato o lo más cercano posible a 90°.

2.4.2.1.3. Materia prima

Tamaño y morfología de las partículas. Influyen fuertemente en su grado de calentamiento y aceleración, y por tanto en el rendimiento de deposición y la calidad del recubrimiento. Con frecuencia, uno de los factores que inciden en el alto precio del polvo es la estrecha distribución del tamaño de partículas pero se ve compensado por una mejor eficacia en la deposición. Los polvos obtenidos por molienda o por los procesos de atomización poseen un amplio rango de distribución del tamaño de partículas. Una distribución muy favorable para el proceso convencional de proyección corresponde a un rango entre 22 y 45 μm de diámetro. Pero incluso una relación de 2 implica una relación de masas de 8, lo que significa que el comportamiento de las partículas durante la fusión será bastante diferente.

La situación descrita anteriormente es favorable en el caso de recubrimientos porosos, donde solo una parte de las partículas es fundida completamente formando un “cemento” y el resto son partículas parcialmente fundidas o pastosas, un comportamiento durante la fusión tan dispar es mucho más favorable. En la elaboración de recubrimientos cerámicos aplicados para barrera térmica, como son los de circonia parcialmente estabilizada, se proyecta polvo con una distribución del tamaños entre 11 y 125 μm [29].

Sustrato. De la preparación del sustrato depende fuertemente la adhesión del recubrimiento. Las condiciones que influyen en su calidad son la temperatura de precalentamiento, morfología y composición de la capa de óxido que se forma en la superficie del sustrato metálico. La rugosidad del sustrato tiene que ser del mismo orden que el espesor de las capas aplastadas que forman la microestructura del recubrimiento. Por eso en la proyección térmica de material convencional los sustratos son granallados por chorro de arena a una presión aproximada entre 200 MPa y 300 MPa.

La superficie activa después del granallado es tres veces mayor que la inicial. El aumento de la adhesión se consigue con el incremento del área de contacto del sustrato con las partículas fundidas. Una rugosidad superficial es, en la mayoría de casos, requerida porque el material fundido aprovecha las imperfecciones de la superficie para anclarse al sustrato ya que la adhesión se basa en la contracción de las salpicaduras alrededor de los picos del sustrato granallado.

En el caso de la deposición de material nanométrico, las capas que se forman son del espesor de unos micrómetros, así que las imperfecciones de la superficie tienen que ser de misma orden para la buena adhesión. Por tanto, la superficie se pule previamente hasta la rugosidad de 1 micrómetro para proyección de partículas nanométricas. La adhesión química es posible solo si la efusividad de la partícula es más alta que la del sustrato, por ejemplo, Mo impactado en sustrato base hierro o aluminio. Por regla general se recomienda que la superficie preparada se recubra tan pronto como sea posible después de la preparación para evitar la posibilidad de contaminación o de oxidación de la superficie.

El precalentamiento del sustrato permite activarlo para llevar a cabo el proceso de proyección en condiciones óptimas en las que sucede la interacción química intensa entre el material del sustrato y recubrimiento. La temperatura de precalentamiento tiene fuerte influencia en la calidad del aplastamiento de partículas [40], y como consecuencia, en la microestructura del recubrimiento [41, 42]. Cuando el sustrato es de acero inoxidable, se calienta por encima de la temperatura de transición, mejorando la adherencia del recubrimiento. La primera explicación de este fenómeno es la presencia de absorbentes y condensados en la superficie que se eliminan en el momento del precalentamiento. La otra explicación procede de la naturaleza y la morfología del óxido que se forma en la superficie del acero inoxidable. Este óxido modifica la mojabilidad de las partículas sobre el sustrato.

Así que la temperatura del sustrato debe ser superior a la de transición y la velocidad de las partículas debe ser controlada para asegurar un apilamiento correctamente. Resumiendo, se puede decir que las temperaturas del sustrato y del recubrimiento controlan los siguientes parámetros:

- El contacto interlaminar, que mejora si la temperatura del sustrato T_s es más alta que la de transición T_t . El contacto aumenta si T_s crece más allá de T_t , a condición de que la oxidación del sustrato sea limitada. En la década de los 70, McPherson [10] subrayó la importancia del contacto interlaminar para las propiedades del recubrimiento.
- Las tensiones residuales en el recubrimiento, que cambian fuertemente con la temperatura del sustrato.
- La temperatura de pasada. Si es alta producirá la adhesión de partículas pequeñas obtenidas a partir de la condensación de la fase vaporizada de material proyectado, lo que producirá perturbaciones entre pasadas [29].

Se suele utilizar una capa de anclaje, proyectada previamente sobre el sustrato, en el caso de la proyección de un material con propiedades muy distintas a las del material base, como puede ser una cerámica sobre un sustrato metálico, o dos metales con coeficientes de expansión térmica muy distintos, se suele utilizar capas de anclaje, proyectada previamente sobre el sustrato.

Para la proyección de recubrimientos cerámicos sobre sustratos de metales se emplean capas de anclaje fabricadas en aleaciones base níquel. La capa de anclaje tiene que garantizar la reducción de los óxidos en la superficie para no servir de obstáculo a las partículas que se chocan con ella. Debe tener bajo punto de fusión, poco espesor y no mostrar una influencia no adecuada en la zona de contacto durante el tiempo de explotación del recubrimiento.

2.4.2.2. Inyección del líquido

Una de las soluciones para obtener recubrimientos nanométricos consiste en inyectar una suspensión o líquido portador de partículas nanométricas. Los pioneros en la inyección de suspensiones al plasma han sido Bouyer y Gitzhofer [6]. El proceso de proyección por plasma de suspensiones permite crear recubrimientos de estructura sub-micrométrica o/y nanométrica

de manera rápida y económica, utilizando las instalaciones convencionales del proceso de proyección por plasma atmosférica (APS).

El proceso de proyección por plasma de suspensiones (SPS) consiste en inyectar mecánicamente una suspensión en el chorro de plasma, fragmentándose en gotas de tamaño micrométrico que se aceleran mientras el solvente se evapora. Las partículas sólidas obtenidas en estas dos etapas, fragmentación y evaporación, se calientan y aceleran hasta llegar al sustrato precalentado. Se aplastan sobre él en un estado fundido o semifundido formando el recubrimiento [44]. El uso de polvo de granulometría submicrométrica o nanométrica limita los espesores a 20 μm .

Se debe tener en cuenta que la inyección de un líquido en el chorro de plasma es bastante diferente a la de un gas portador en lo que se refiere a los fenómenos de fragmentación y evaporación, más propios de la suspensión. La estructura de los recubrimientos obtenidos dependerá en gran medida de las características del líquido. El tratamiento de las partículas está relacionado con la localización de la fragmentación: en el corazón del plasma o en la periferia.

Las propiedades de los recubrimientos son muy sensibles a los parámetros del proceso: las fluctuaciones de tensión en la antorcha de plasma, el tamaño de las gotas inyectadas, su fragmentación, la evaporación del solvente, la aceleración de las partículas, y el flujo térmico dentro del plasma [30].

La relación entre los parámetros de proceso y su influencia en las propiedades del recubrimiento se representan en el esquema de la Figura 2.10.

A continuación se describen los parámetros de proceso más importantes que diferencian la proyección por plasma de suspensión de la proyección convencional, y su influencia en la calidad del recubrimiento.

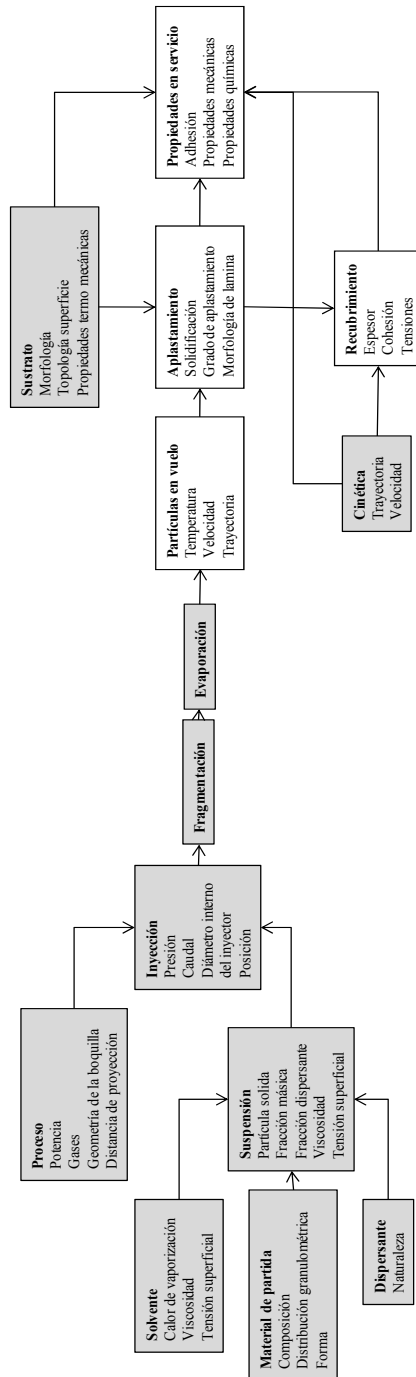


Figura 2.10. Variables existentes en el proceso de proyección por plasma de la suspensión [47]

Sistema de inyección. La suspensión se almacena en un recipiente presurizado conectado al inyector por un sistema de tuberías. La presión en los recipientes se puede variar con el fin de regular la velocidad de inyección de la suspensión y su cantidad de movimiento. Esta última aumenta con la presión en los recipientes. Para la inyección de suspensiones es preferible la inyección mecánica porque permite tener un chorro de gotas del mismo tamaño y con las mismas velocidades, de esa manera éstas serán mejor tratadas en el plasma [48].

El inyector está posicionado a una elevada distancia del eje de la salida del tubo y de manera que el líquido o las gotas lleguen al eje de la salida del tubo sin contactar con el plasma. La suspensión se inyecta al plasma a contra corriente, con un ángulo dado según el plano vertical de la salida del tubo. El objetivo es fragmentar el chorro del líquido en cuestión de μs . Las gotas inyectadas en el chorro de plasma reducen su tamaño hasta μm de diámetro. Así que el líquido es inyectado allí donde las gotas encuentren al plasma con mayor cantidad de movimiento.

El inyector está equipado con un diafragma de diámetro interno entre 20 y 300 μm . A la salida de éste el chorro del líquido tiene un diámetro doble que el del inyector. La velocidad de inyección de la suspensión v_L aumenta con la disminución de este diámetro [49]. Se calcula a partir de la ecuación 2.5:

$$v_L = q_L / A_N \rho_L \quad (2.5)$$

Donde q_L es el caudal de la suspensión, ρ_L su densidad y A_N la sección del inyector. En la práctica, la velocidad se modifica ajustando la presión en el recipiente y el diámetro del inyector. Consiguiendo de esta forma que la presión dinámica del líquido sea superior a la del plasma en el momento de penetración en el chorro de plasma [5]. El caudal másico del líquido m_L , sin tener en cuenta las pérdidas de presión en el inyector, se expresa:

$$m_L = \pi r_N^2 \rho_L v_L \quad (2.6)$$

Donde ρ_L y v_L son respectivamente la masa específica y la velocidad del líquido a la salida del inyector, y $2r_N$ su diámetro interno.

A causa de la fragmentación y la evaporación del solvente, la cantidad de movimiento de la suspensión tiene que ser superior a la del plasma. Pero la relación entre los dos valores que permiten una buena penetración aún no está bien identificada. Además, la cantidad de movimiento de la suspensión disminuye a medida que está se acerca al eje del plasma y las tensiones de cizallamiento creadas por plasma aumentan considerablemente.

Inestabilidades de tipo Rayleigh-Taylor aparecen a una cierta distancia, generándose las gotas. De ese modo, se hace posible la inyección del chorro líquido o de las gotas en el seno del flujo de plasma. La velocidad inicial de la suspensión se mantiene constante a lo largo del eje de inyección después de su penetración en el plasma. La inyección puede ser controlada por medio de las cámaras CCD [6].

La introducción de la suspensión en el plasma provoca la separación del chorro plasmógeno en dos partes, a la altura de la inyección. Se generan dos máximos de temperatura fuera del eje de la antorcha y luego se juntan de nuevo unos milímetros más lejos. La evaporación del solvente consume una parte de energía del plasma pero queda suficiente para fundir las partículas sólidas dispersas en las gotas fragmentadas [30].

La elección del inyector determina la trayectoria y el historial térmico de las partículas finas en el chorro de plasma. Estas variables determinan a su vez la calidad del recubrimiento. Principalmente son posibles dos tipos de inyectores: el inyector de nebulización neumática y el inyector mecánico. Los inyectores neumáticos son a menudo rechazados porque producen gotas con amplia distribución de tamaños y velocidades, divergencia del chorro de gotas, y perturbación del chorro de plasma por parte de gas de atomización.

La utilización del inyector mecánico permite tener un chorro cilíndrico direccional. El chorro del líquido que se fragmenta en gotas a partir de una distancia definida. En función de la distancia entre la salida del inyector y el eje de la antorcha de proyección, es posible inyectar un chorro continuo de líquido [31] o de gotas [32]. La inyección del chorro continuo tiene la ventaja de formar las gotas de tamaño uniforme, de un diámetro equivalente al de la salida del inyector.

Penetración de la suspensión en el plasma

Las investigaciones sobre el mecanismo de formación del recubrimiento han demostrado que la tecnología SPS tiene dos importantes dificultades: la inyección y penetración de la suspensión en el flujo de gas plasmógeno fluctuante, y el comportamiento heterogéneo de las gotas en el centro y en la zona periférica del plasma. Se pueden encontrar los mismos problemas en la proyección convencional pero en el caso de inyección de un líquido son más graves debido a la baja densidad específica de las gotas. Lo que hace muy sensibles a las fluctuaciones del chorro de plasma. Además, el hecho de la fragmentación de las gotas en gotas aun más pequeñas puede llevar a su evaporación [115].

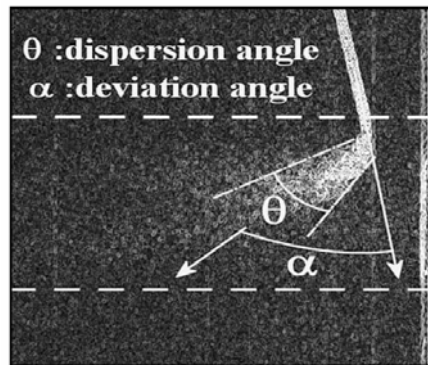


Figura 2.11. Definición del ángulo de dispersión y desviación [6]

La penetración de la suspensión en el corazón de plasma se caracteriza por el ángulo de desviación α y el ángulo de dispersión θ , Figura 2.11. El primero representa el grado de penetración de la suspensión en el corazón del plasma y es proporcional a la diferencia de cantidad de movimiento entre el plasma y el líquido. El segundo es responsable de la homogeneidad del tratamiento de las partículas. Cuando este ángulo es grande, el porcentaje de partículas que viajan en la periferia del plasma es grande y su tratamiento térmico es bajo. Varios son los parámetros que controlan estos ángulos: a) fluctuaciones de tensión, b) velocidad de la inyección y c) carga de polvo en la suspensión.

En primer lugar, las **fluctuaciones de tensión**. Las inestabilidades del arco eléctrico en una antorcha de corriente continua implican grandes y rápidas fluctuaciones de corriente eléctrica que dan lugar a fluctuaciones de potencia. Provocará a su vez cambios continuos en su longitud y posición del chorro de plasma, con grandes variaciones de velocidad. Así que la

suspensión inyectada en el plasma va sufrir fuertes cambios en las transferencias cinéticas y térmicas, comparadas con las habidas en la proyección convencional, donde las fluctuaciones del arco ya manifiestan influencia sobre la velocidad y la temperatura de las partículas. Esta influencia es más importante todavía en el caso de las suspensiones ya que las fluctuaciones actúan sobre la penetración del chorro de líquido, su fragmentación, y la velocidad, temperatura y trayectoria de las partículas.

En realidad, las propiedades del plasma, como velocidad, entalpía, etc., están variando continuamente a lo largo del chorro de éste y durante la penetración de la suspensión en su interior. Si la penetración de la suspensión en el chorro de plasma es baja, entonces la fragmentación es débil y las partículas de la suspensión sufren pocas transferencias térmicas y cinéticas. Lo que implica un estado cuasi fundido del material en el momento de impacto sobre el sustrato, aumentando la porosidad del recubrimiento [52].

La elección del gas plasmógeno también tiene su influencia. Un plasma creado por Ar-He es cuasi estacionario. El coeficiente entre las fluctuaciones de tensión respecto a la tensión media V_m están limitadas al valor 0.3, correspondiente al llamado modo “takeover”. La mezcla Ar-H₂ se caracteriza por un plasma fluctuante, por lo que dicho coeficiente toma el valor 1, y responde al modo “restrike” [10, 56]. Esas diferentes combinaciones de gases plasmógenos implican reacciones diferentes de la suspensión con el plasma:

- Con mezcla Ar-H₂, las fluctuaciones del chorro de plasma provocan grandes variaciones del cono de dispersión, donde las partículas muestran transferencias cinéticas y térmicas muy diferentes según sus trayectorias. El valor del ángulo de desviación no cambia con la tensión del arco.
- En la mezcla Ar-He, el ángulo de dispersión se reduce considerablemente. La penetración del chorro de suspensión en el del plasma mejora. No se fragmenta en la región fría, al borde del chorro de plasma. Así que las partículas se calientan y se aceleran de forma más homogénea. La penetración del chorro de suspensión en el plasma se hace más profunda y se mejora la aceleración de las partículas [52].
- El ángulo de dispersión varía intensamente con la naturaleza de la mezcla plasmógena. Es muy superior para la mezcla Ar-H₂ que para la Ar-He [10].

El segundo lugar, la **Velocidad de la inyección**. El aumento de la velocidad provoca una disminución del cono de dispersión en la mezcla Ar-H₂, fluctuante con una tensión de

arco baja, pero no se ve afectada en caso de una tensión de arco alta [53]. Para una mezcla menos fluctuante, Ar-He, la velocidad no influye sobre el cono de dispersión ni sobre el ángulo de desviación [52].

Por último, la *Carga de polvo en la suspensión*. El incremento de la carga de polvo en la suspensión aumenta su viscosidad, estabilizándola y disminuyendo así el cono de dispersión. Pero se necesita mucha más energía para tratar térmicamente las partículas [54].

La modelización numérica en 3D confirma estos resultados. Marchand *et al* [57] han demostrado para un tamaño de partículas dado que una gran frecuencia de fluctuaciones en la tensión del arco y una fluctuación de esa misma tensión de baja amplitud de conducen a una dispersión del chorro de plasma más débil y un tratamiento térmico más homogéneo. Las fluctuaciones implican que cada partícula tiene su propio historial térmico que depende del instante de penetración en el plasma y de su trayectoria en la periferia o en el corazón del plasma [53]. Así que para obtener un tratamiento óptimo de las partículas, el plasma debe tener fluctuaciones leves. Para eso, los gases biatómicos son preferibles. La otra solución consiste en utilizar una antorcha Triplex[®] que permite obtener una relación inferior a 0.1 entre la variación de tensión y la tensión media.

Fragmentación de la suspensión. Los mecanismos de fragmentación del chorro de líquido en el proceso de proyección por plasma de la suspensión no son identificados claramente a causa de la inestabilidad del chorro de plasma y de de los gradientes de sus propiedades: velocidad, entalpía, masa volumétrica, etc. La inestabilidad del arco induce fuertes variaciones de la potencia disipada en la antorcha provocando al mismo tiempo variaciones importantes en la entalpía y en la velocidad del chorro de plasma. La relación entre el tiempo de residencia de la partícula en el choro de plasma y el período de las fluctuaciones tiene una fuerte influencia en la trayectoria de las partículas.

La teoría de la fragmentación es un fenómeno complejo que depende del número de Weber, W_e , que representa la relación entre la fuerza aerodinámica y la tensión superficial del líquido. Se admite en general que la fragmentación es posible si $W_e > 14$ [50]. Los mecanismos de fragmentación de las gotas están clasificados en función del valor que adquiere el número de Weber. Liu y Reitz han propuesto tres categorías que aparecen detalladas en la figura 2.12 [4, 53].

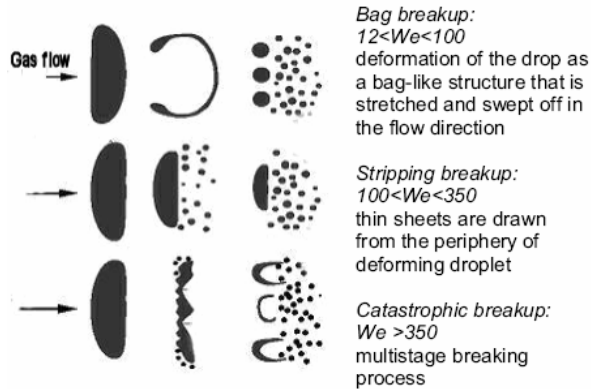


Figura 2.12. Tipos de fragmentación de las gotas. [53]

La fragmentación de las gotas en el chorro de plasma juega un papel clave en su futuro tratamiento térmico. Este último depende por una parte del tiempo de evaporación del solvente, que varía con el cuadrado de diámetro de la gota. Por otra, de la trayectoria de las gotas en el corazón del plasma o en su parte periférica. Con una antorcha de corriente continua las partículas son dispersadas según su tamaño y tensión superficial, sin importar que la inyección sea radial o axial. Uno de los problemas con la inyección radial es que la fragmentación empieza en la periferia del plasma lo que implica la formación de gotitas en la zona donde la temperatura es más baja. Así que las partículas del recubrimiento son fundidas parcialmente o no son fundidas.

La fragmentación del líquido depende también de las propiedades de la suspensión y de la calidad de inyección. El comportamiento reológico del líquido cambia durante su penetración en el plasma a causa de la variación continua de sus propiedades. La dificultad de cizallamiento del plasma aumenta cuando se acerca al eje de la antorcha. Es entonces cuando la viscosidad y el diámetro de las gotas fragmentadas disminuyen.

La tensión superficial del solvente también juega un papel importante en la fragmentación de las gotas. Una tensión superficial alta retrasa la fragmentación en la periferia del plasma pero el solvente consume mucha más energía para vaporizarse. La tensión superficial puede ser controlada eligiendo un tipo de solvente como agua, etanol, mezcla de los dos; añadiendo un dispersante, modificando la carga de polvo y el tamaño de las partículas en suspensión.

Si el tamaño de las partículas disminuye y/o aumenta la tensión superficial del líquido la fragmentación, la dispersión y el calentamiento de las gotas se reduce en la zona periférica del chorro [6]. Si se prefiere utilizar agua en vez de etanol hay que tener en cuenta que el calor específico y latente de evaporación del solvente acuoso sería superior al del solvente orgánico. El agua aumenta la tensión superficial de las gotas pero después de la evaporación de las gotas reduce la energía necesaria para la fusión de las partículas [6]. Además, las partículas finas son más sensibles a las inestabilidades del plasma [55].

Evaporación del solvente. Los cálculos han demostrado que el tiempo de fragmentación de las gotas es 2 órdenes de magnitud menor que el de su evaporación [52]. Las gotas de la suspensión inyectada son fragmentadas en gotas de diámetro entorno a micrómetros en 10^{-6} s. A su vez, estas gotas de menor tamaño son evaporadas en tiempos del orden de decenas de μ s. Al mismo tiempo, el vapor se transforma en plasma instantáneamente [52].

La evaporación del solvente depende del calor latente, calor específico, y de la temperatura de evaporación. El agua necesita mucha más energía que el etanol para ser fragmentada y evaporada. Así pues, el etanol es más favorable pero contiene carbono que podría contaminar el recubrimiento, aunque no se ha reportado hasta ahora ningún caso [30].

El proceso de evaporación del solvente enfría rápidamente el plasma y la distancia de proyección tiene que ser reducida hasta 30-50 mm, en lugar de mantenerla entre 100 y 120 mm como para la proyección APS convencional [6, 10]. Cuando el solvente es evaporado, el tratamiento de las partículas contenidas en las gotas va depender de su distribución y morfología. La entalpía y composición de los gases del plasma tienen que ser adaptados en función de la distribución de tamaño de las partículas. La transferencia de masa y calor entre plasma y partículas se reduce sobre todo por el efecto Knudsen [6]. La suspensión en el plasma pasa por los siguientes estados:

- Evaporación del líquido y la aglomeración de partículas.
- Calentamiento de las partículas hasta la temperatura de fusión.
- Fusión de las partículas.
- Calentamiento de la partícula líquida hasta la temperatura de la evaporación.
- Evaporación de las partículas.

El cambio de estado requiere una cantidad de energía suma de la definida para llegar a la temperatura de transformación de fase y la propia para dicha transformación. Esta energía proviene del plasma por radiación y convección. Así pues, los parámetros cruciales que controlan el cambio de estado son el flujo de energía, la trayectoria de las partículas y su tiempo de residencia en el plasma. La energía se controla a través de la temperatura de plasma, la mezcla de gases plasmógenos y la cantidad de partículas presentes en ella. En cuanto al tiempo de residencia se ve influenciado por la distancia de proyección, la velocidad y viscosidad del plasma [58].

Antorcha de plasma

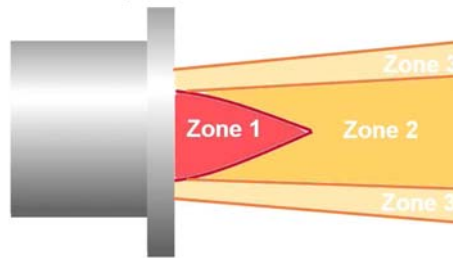


Figura 2.13. Localización de las zonas de tratamiento en el plasma [63]

Es evidente que las partículas están mejor fundidas y la tasa de deposición es superior en un plasma de mayor energía. La suspensión penetra en las regiones calientes o frías del plasma dependiendo de la presión de inyección. Aunque la temperatura del plasma sea superior a $1.5 \cdot 10^4$ K en las regiones más cercanas al eje del chorro, esta temperatura disminuye rápidamente cuando nos alejamos del eje. Tres zonas son identificadas en el plasma según la distribución de temperaturas, Figura 2.13:

- El corazón del chorro de plasma, donde el líquido encuentra mayor transferencia de calor y movimiento debido a temperaturas mayores a 8000 K.
- La pluma del plasma: zona intermedia de temperatura entre 3000 y 6000 K.
- Zona exterior o periferia, en la que la cantidad de movimiento es suficiente para fragmentar el líquido pero la cantidad de calor es insuficiente para asegurar un tratamiento térmico de las partículas.

Es muy importante inyectar el líquido lo más cerca posible de la salida de la pistola. Hacerlo penetrar en el corazón del plasma, no en la periferia [10]. La temperatura y la velocidad de las partículas disminuyen considerablemente a baja presión de inyección.

Además, siempre para la misma mezcla de gases plasmógenos, el aumento de la potencia del plasma proporciona un plasma más rápido a causa de una más importante velocidad de expansión de éste. Sin embargo, el tiempo de residencia de las partículas no se verá influido por este parámetro [58].

Formación de partículas. Las partículas sólidas contenidas en cada gota y su comportamiento en el plasma dependen en gran parte de su capacidad de aglomerarse o agregarse. El comportamiento de esos aglomerados no es previsible ya que pueden estallar durante la evaporación del solvente o conservar su estructura.

Como el tamaño de las partículas debe ser adaptado a la transferencia térmica del plasma, la explosión de esos aglomerados crea partículas más finas que a su vez pueden ser evaporadas y crear defectos durante la formación del recubrimiento al condensarse en la superficie. Para poder formar un buen recubrimiento, las partículas finas tienen que seguir el flujo del plasma y sus velocidades deben ser grandes.

Por otra parte las partículas finas, tienen una superficie específica mayor que la de las partículas grandes y necesitan menos energía para ser fundidas. La velocidad óptima para partículas de tamaño entre 0.1 y 1 μm es alcanzada con mayor rapidez que con las de 5 μm , que necesitan más tiempo a causa de su mayor inercia, como se aprecia en la Figura 2.14 [55].

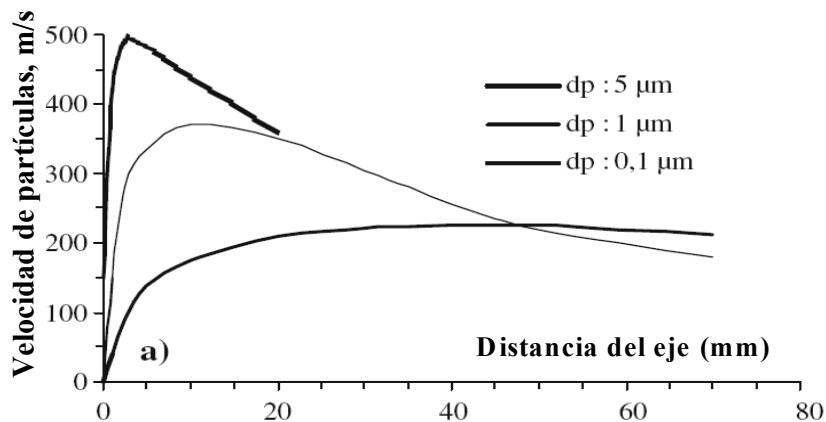


Figura 2.14. Velocidad de las partículas según su tamaño a la salida [58]

La morfología del precursor juega un papel importante en el tratamiento de las partículas. Con un polvo de distribución granulométrica ancho, las partículas finas se evaporan. Si las partículas están aglomeradas, el tratamiento uniforme no es posible dada la explosión de aglomerados previos y reaglomeración de partículas finas. Una molienda del polvo en un molino de tipo “attritor” permite estrechar la distribución y evitar la aglomeración durante la proyección [61].

Las variables que afectan directamente a la temperatura y a la velocidad de las partículas ejercen una mayor influencia en la estructura del recubrimiento. Los parámetros de mayor importancia relacionados con la temperatura son el flujo total de gases plasmógenos y su composición. El He es conocido por aumentar la estabilidad del plasma a causa de su gran viscosidad a alta temperatura. Si el H₂ se sustituye por He resulta que la temperatura media de las partículas aumenta pero su velocidad disminuye.

El aumento de potencia del plasma incrementa la velocidad de las partículas. A igualdad de potencia, la velocidad de una partícula proyectada con He es mayor que con H₂ [62]. El aumento de la intensidad de corriente eléctrica permite aumentar la potencia del plasma lo que implica un incremento de la cantidad de partículas correctamente fundidas [63]. Además, la temperatura de las partículas está condicionada por la carga de polvo en la suspensión y el tamaño de las mismas [62].

Tres casos son posibles cuando la velocidad de inyección cambia en el rango de 0.7 a 28 m/s [63]:

- Las partículas tienen dificultad para llegar al corazón del plasma y adquirir la cantidad de movimiento necesaria para una buena inyección dentro de plasma. Como resultado aparecen muchas partículas no fundidas.
- La cantidad de partículas fundidas es equivalente a las no fundidas.
- La mayoría de las partículas llega al corazón del plasma con la cantidad de movimiento necesario.

A bajas velocidades de inyección, un importante número de partículas no alcanzan la temperatura de fusión y al impactar sobre el sustrato conservan su tamaño y morfología originales. De hecho, las partículas están principalmente aceleradas por las fuerzas de arrastre viscosas del plasma. Esta aceleración es proporcional a la diferencia entre la velocidad del

plasma y la de las partículas. La viscosidad del plasma varía con la inversa del número de Reynolds y depende de la composición de la mezcla plasmógena, Ar y He (el H₂ tiene una viscosidad muy baja comparado con los demás).

Las pequeñas partículas son fuertemente aceleradas muy pronto después de la inyección, en las regiones exteriores del plasma. Así que ellas son llevados por el plasma sin poder penetrar más profundamente en el. Cuando la velocidad de inyección aumenta, reduciendo así la fuerza del arrastre, las partículas penetran más en el plasma. Mientras el argón no está ionizado su viscosidad aumenta con la temperatura [63]. La viscosidad del plasma puede ser aumentada también sustituyendo H₂ por He, y como resultado mejorando el arrastre de partículas y sus velocidades de esta forma los splats son más pequeñas y mejor aplastados [64].

Gas plasmógeno Dependiendo de los gases utilizados, los procesos de fragmentación y evaporación son diferentes y las partículas no reciben los mismos tratamientos térmicos. En primer lugar, la influencia en la microestructura no está definida. La mezcla de Ar-H₂ permite obtener un recubrimiento de alúmina más denso que la utilización del Ar-He [66], lo que se podría ser explicado por una mejor transferencia térmica en este caso, mientras que otros trabajos demuestran el efecto contrario [31]. Para ese último caso, explicación está en la fluctuación del plasma, a la cual son sensibles los fenómenos de penetración y de fragmentación del líquido, haciendo variar el chorro de plasma en su longitud, posición y velocidad. De esta manera cada gota o partícula posee su propia historia temporal y térmica mientras atraviesa el plasma.

El líquido penetra más o menos en el corazón del plasma. En el caso de una escasa penetración, las partículas que impactan sobre el sustrato manifiestan un estado no fundido o semi-fundido, conduciendo a la aparición de una elevada porosidad. Otra explicación a la formación de recubrimientos porosos es el hecho de que las partículas finas no tienen suficiente inercia y salen del chorro de plasma. Así pues según su tamaño, su velocidad no puede ser mantenida hasta el impacto y va disminuir en el punto de estancamiento del flujo cerca del sustrato. El impacto y el aplastamiento de las partículas son limitados generando porosidad [30].

Hay que tener en cuenta que la composición del plasma debe ser adaptada a la transferencia de calor de las partículas. Los plasmas con una fuerte tasa de H₂, (20-25% en volumen) tienen tendencia a evaporar las partículas de tamaño inferior a 0.3-0.5 μm, el vapor se re-condensa sobre sustrato creando defectos. La distribución del tamaño del polvo debe ser la más pequeña posible.

El aumento del flujo de gases y la concentración del Ar aumenta la velocidad de las partículas [38]. Eso permite tener una velocidad de impacto más elevada y un mejor aplastamiento de partículas. Una estructura fina con la porosidad abierta se ha observado a baja velocidad de partículas. La densificación y un mejor rendimiento del recubrimiento de alúmina han sido obtenidos aumentando esta velocidad y así mejorando el aplastamiento de los splats. Aumentando la velocidad y como consecuencia el rendimiento pero la porosidad abierta incrementa más a causa de la solidificación en vuelo de las finas partículas. Aminorar este fenómeno implica temperaturas superiores. Con el fin de evitar las fluctuaciones del plasma, el aporte de energía introducido por H₂ puede ser compensado aumentando la intensidad de corriente, lo que mejorará el tratamiento de las partículas que llegaran al sustrato en estado fundido [64].

Parámetros cinemáticos del proceso. En la proyección de suspensiones, las partículas formadas después de la evaporación del líquido son de tamaño submicrométrico (10 nm - 1 μm). Teniendo en cuenta su baja inercia térmica, la distancia de proyección con una antorcha de proyección clásica debe ser reducida al intervalo de entre 40 y 60 mm (en comparación con la proyección convencional). Lo que significa que los flujos de calor transmitidos al sustrato son del orden de 5 a 20 MW/m² dependiendo del tipo de plasma y antorcha.

El efecto de la distancia de proyección en la estructura de los recubrimientos es evidente. Aumentando la distancia de proyección, el número de partículas impactadas sobre sustrato disminuye [65] reduciendo la tasa de deposición [63]. Además, el recubrimiento obtenido es cada vez menos cohesivo [65-67]. En efecto, estudiando el espesor de los recubrimientos, se observa su disminución con la distancia de proyección, lo que también corresponde a la caída del rendimiento de proceso [68].

Por otra parte, un precalentamiento del sustrato permite mejorar la adhesión y aplastamiento de las partículas [69] mientras que su rugosidad parece tener escasa influencia sobre la estructura del recubrimiento [62].

La velocidad de proyección no debe ser ni excesivamente elevada ni muy baja [67] aunque disminuyendo la velocidad relativa de la antorcha/sustrato, la densidad del recubrimiento aumenta [65]. Por el contrario, si se eleva el número de pasadas la cohesión entre láminas disminuye, y la rugosidad de la superficie y porosidad aumentan [70].

2.5. Producción de materia prima para proyección

2.5.1. Materia prima para proyección convencional APS

El polvo cerámico de partida típico para la proyección térmica tiene una distribución de tamaño de partículas entre 5 y 100 μm . Las partículas finas de tamaño inferior a 100 nm no pueden ser proyectadas directamente utilizando las tolvas de alimentación convencionales para proyección térmica. Un polvo tan extremadamente fino puede obstruir los tubos de alimentación y verse imposibilitado para llegar hasta la antorcha de la pistola de plasma. Para inyectar partículas individuales en el chorro de plasma se necesita un alto nivel de flujo del gas portador, lo que puede producir desestabilización del chorro de plasma.

Las nanopartículas individuales tienden a presentar unos niveles bajos de inercia a la hora de penetrar las capas estancadas en el sustrato, lo que hace el proceso de deposición poco eficiente. De lo expuesto se incide que para, poder proyectar polvo nanométrico utilizando tolvas de alimentación convencionales deben ser aglomerado en partículas de tamaño micrométrico, uno de los métodos más habitual es vía secado por atomización y luego sometidas a un tratamiento térmico. A continuación se describen los dos procesos:

2.5.1.1. Secado por atomización

El proceso de secado por atomización, *spray-drying*, es un proceso en el que el flujo del material de partida se transforma en polvo seco por proyección de este material en medio caliente. El material de partida puede ser una suspensión acuosa con aire como gas de secado, o una suspensión en disolvente orgánico, normalmente etanol, con nitrógeno como gas de

secado [74]. Son cinco factores que influyen en las características del polvo obtenido por secado por atomización: el tipo de atomizador, composición de la suspensión, relación de flujo o concentración, temperatura de secado y presión de atomización. A continuación se describe la influencia de cada uno de ellos.

Los aparatos se clasifican por el tipo de flujo de aire y por tipo de atomizador. Las tres configuraciones más comunes son por flujo paralelo, flujo opuesto y flujo mezclado, describiendo la relación entre dirección del flujo del aire y el del producto a través de la cámara de secado. Los tres atomizadores más corrientes son el rotatorio, que forma las gotas utilizando los discos que giran rápido; el de presión en el cual el líquido se bombea a alta presión por una boquilla; y el neumático o de “dos flujos”, donde el chorro de aire a alta presión desintegra la corriente de líquido bombeada a baja presión.

La formación de una partícula durante el secado por atomización es un proceso complejo. En la Figura 2.15 se propone un mecanismo simplificado del proceso que consta de cuatro pasos ilustrados [75]:

- Formación de gota.
- Evaporación y movimiento aerostático.
- Explosión.
- Formación de partícula.

El gas de secado se introduce por el techo en la cámara de secado. Cuando la suspensión está dentro de la cámara de secado se separa en pequeñas gotas por la presión de gas de alimentación. Durante un periodo muy breve, necesario para que las gotas equilibren su temperatura con la del aire. Después las gotas se encogen tras la evaporación del disolvente.

El líquido se mueve desde el interior hacia el exterior de la gota durante este proceso y las partículas sólidas siguen la misma trayectoria. Se produce un vacío dentro de la gota cuando la tasa de evaporación en el interior de la gota es más alta que la tasa de difusión en la superficie de ésta. Su explosión es inevitable si la presión dentro de la gota supera un cierto límite. Después de un punto crítico, la tasa de secado decrece así como la interfase líquido-

vapor retrocede dentro del material poroso hasta que todo líquido desaparece. Este fenómeno viene referido como contracción del corazón húmedo.

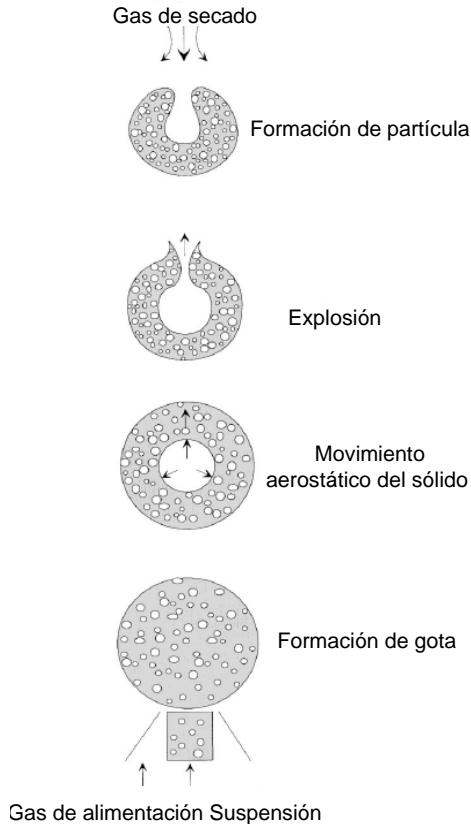


Figura 2.15. Secado por atomización de la suspensión de partículas cerámicas

El punto crítico para la mayoría de los tipos de procesos húmedos de sistemas cerámicos se considera cuando las partículas llegan a contactar y la contracción se detiene. En condiciones de secado muy rápido la superficie de la gota llega al punto crítico mientras las partículas en el interior permanecen separadas por el líquido. El punto crítico para gotas que contienen dispersos sólidos aparece en el momento en que los sólidos emergen a la superficie y dando lugar a formas de concha. La velocidad de secado disminuye porque la concha tiene baja permeabilidad. Si en la suspensión están presentes las aglomeraciones de sólidos, el punto crítico será más bajo de lo definido porque las conchas que limitan la tasa de secado pueden formarse antes de que las partículas en el interior de la gota se pongan en contacto.

La temperatura de las gotas de suspensiones en líquidos puros durante el período donde la tasa de secado se mantiene constante es igual a la temperatura del foco húmedo. Si existen sólidos disueltos la temperatura aumenta ligeramente porque aumenta la presión del vapor. Durante el tiempo en que la ratio de secado crece la temperatura de la superficie se incrementa porque obstaculiza el transporte de masa. La presión interna puede aumentar cuando la temperatura interna se eleva por encima del punto de ebullición del líquido. La gota puede expandirse o romperse dependiendo de la naturaleza de la capa superficial [75].

En el paso cuatro las partículas se plastifican por la pérdida de solvente y gracias al ligante orgánico. Las gotas plastificadas encogen continuamente debido al efecto de tensiones superficiales hasta que se secan completamente. El tamaño de las partículas de polvo se puede determinar prácticamente en el tercer paso del proceso cuando la mayor parte del disolvente se ha evaporado y la carcasa blanda de la gota está formada.

Los gránulos ideales deben ser esferas sólidas uniformes para la mayoría de los sistemas cerámicos. La coalescencia de las gotas secadas puede producir gránulos con formas irregulares o aglomeración de granos pequeños. Cuando las gotas se rompen libremente desde chorro de alimentación, la forma oscila antes de que la forma estable se genere. La formación de la capa de superficie rígida antes de que la forma se establezca puede conducir a la aparición de los gránulos alargados, anillos a modo de rosquillas conocidas como “donuts”. Si la capa de la superficie rígida aparece antes de que la atomización sea completa pueden aparecer granos tipo “nido”.

Varios autores [76,77] proponen cuatro mecanismos que dirigen la formación de los granos huecos:

- Formación de globos, donde la presión interna causa la expansión de la gota.
- Cuando la tasa de evaporación es más alta que la de difusión del sólido, dentro de la gota, se producen vacíos de aire.
- Cuando sólido en suspensión que emerge a la superficie de la gota el líquido migra a causa de fuerza de capilaridad.
- Aire retenido en el flujo del material hace que persiste en vacío.

La formación de vacíos parciales internos puede ser eliminada por el tercer mecanismo. Estos vacíos parciales provocan el colapso de los granos y aparición de irregularidades en algunos materiales. La existencia de globos puede ocurrir en las formas huecas de paredes finas si son más largos que las gotas originales.

Uno de los problemas comunes para los barros cerámicos, sin tener en cuenta el tipo de atomización, es la presencia de grandes cráteres en los gránulos. Según Reed [76], los cráteres son huecos o globos originados por la liberación de la presión interna, muy probablemente formados cuando la temperatura del aire es alta, el contenido de ligante o peso molecular es alto y contenido en sólidos es bajo. Shaw [77] atribuye los cráteres al colapso hacia dentro de los gránulos conchas porque el vacío parcial mueve el material hacia la superficie durante tercer mecanismo. Sugiere que el colapso ocurre en el lado de la senda de la gota porque ese lado está menos expuesto a los gases calientes.

2.5.1.2. Tratamiento térmico de densificación

El polvo obtenido en el secado por atomización tiene normalmente una morfología esférica y buena fluidez, lo que permite su utilización como polvo de alimentación en proyección por plasma. Sin embargo, no todos los polvos obtenidos durante el secado por atomización son apropiados para su proyección. Los dos parámetros críticos para la calidad del recubrimiento son el tamaño de partícula y su densidad. El polvo tiene que ser bastante denso y con una distribución de tamaño apropiado. Si el polvo es muy fino o de baja densidad, puede salir del centro del chorro de plasma y flotar en la superficie de la llama o ser evaporado por sobrecalentamiento antes de llegar al sustrato, dando como resultado una baja eficiencia de deposición y una baja adhesión del recubrimiento. La densidad del polvo para su proyección tiene que ser superior a 1700 kg/m^3 . El tamaño de partícula superior a $20 \text{ }\mu\text{m}$ puede ser proyectado directamente sin densificación [78].

El tratamiento de densificación del polvo obtenido en el secado por atomización consiste en un tratamiento térmico de clasificación. Las condiciones de este tratamiento mencionadas en la bibliografía son para polvos con tamaño nanométrico $900 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora, con el fin de evitar excesivo crecimiento de grano [79]. Las temperaturas oscilan en el rango 650 a $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ en el caso de material micrométrico convencional [80].

2.5.2. Materia prima para proyección de las suspensiones SPS

2.5.2.1. Preparación de las suspensiones

La composición de una suspensión consta por regla general de partículas con material de partida de tamaño micrométrico o nanométrico, de un solvente orgánico o acuoso que permite su transporte, y de un agente dispersante que asegura la estabilidad de la suspensión. Los polvos finos que se utilizan para preparar la suspensión pueden ser adquiridos en casas comerciales u obtenidos por molienda de un polvo más grueso.

El precursor se disuelve en el solvente que puede ser orgánico, el más utilizado es el etanol, o acuoso. La energía disponible para el tratamiento de las partículas después de la evaporación del solvente será superior en el caso del etanol dado que la requerida para su evaporación es tres veces menor. De la misma manera, la combustión del etanol aporta una importante cantidad de calor que puede compensar la energía perdida por evaporación.

Con el fin de evitar el apelmazamiento o aglomeración de las partículas finas del precursor, y en particular para los óxidos, se añade un agente dispersante y estabilizante. Las fuerzas repulsivas que introduce su presencia desarrolla impide la agregación de partículas asegurando su estabilización. La fracción másica adecuada del dispersante a añadir esta estrictamente relacionada con la superficie específica del polvo [10].

La suspensión debe tener baja viscosidad, ser estable y homogénea [30]. Para comprobar estas características se realizan ensayos de sedimentación. La viscosidad de la suspensión tiene que ser apropiada para evitar su fragmentación en la periferia del chorro de plasma durante la proyección [54]. La viscosidad de la suspensión aumenta con la carga de polvo pero ese efecto puede ser compensado con una dosificación adecuada del dispersante [49].

El aumento de la cantidad del polvo en la suspensión disminuye la velocidad y la temperatura de las partículas pero incrementa la tasa de deposición por pasada. La disminución de la temperatura de las partículas da lugar a la formación de splats de mayor espesor, a causa de mayor viscosidad de suspensión y menor velocidad en el chorro de

plasma. De esa manera se induce una cantidad de movimiento menor para la deformación reduciendo el aplastamiento de las partículas [81].

La disminución de la carga de polvo en la suspensión implica por el contrario una reducción de la cantidad de partículas impactadas sobre el sustrato, pero a su vez mejora su aplastamiento. Aunque la entalpía necesaria para su tratamiento es muy escasa, el efecto más importante que produce es la mejora de la transferencia térmica y el aumento de la cantidad de movimiento [82].

Así que la carga en polvo no tiene que ser ni demasiado grande ni muy pequeña, con el fin de tener una desviación de la fragmentación lo más baja posible y un suficiente tratamiento de las partículas [83].

La velocidad de la inyección de la suspensión, su tensión superficial y el diámetro del inyector son los parámetros principales que controlan la fragmentación del precursor líquido en el chorro de plasma. El tamaño de capas aplastadas o splats aumenta cuando la tensión superficial se eleva y la velocidad de inyección decrece [84]. El espesor de los recubrimientos aumenta al incrementar la carga de polvo en la suspensión pero el rendimiento y la densidad disminuyen [82,49].

Para suspensiones de alúmina con 20% de carga en polvo, el recubrimiento se deslaminaba debido a la existencia de una gran fracción de partículas deficientemente tratadas térmicamente en el interior de las capas del recubrimiento [85].

2.6. Recubrimientos cerámicos obtenidos por APS y SPS

La relación entre la estructura y las propiedades macroscópicas del material es el aspecto fundamental a la hora de valorar la calidad del producto obtenido. La estructura puede ser importante a diferentes niveles. Por ejemplo, en el nivel atómico, la estructura determina la resistencia en los bordes de granos. A mayor escala, extendida a muchos granos, la estructura influye en fenómenos más complejos como son el contacto en superficie o propiedades ópticas.

Para los recubrimientos, las relaciones estructura-propiedades son todavía más complejas debido al hecho de que la microestructura del recubrimiento es generalmente muy anisótropa, y presenta concentraciones de defectos que pueden variar de grano a grano o en el mismo recubrimiento, como es el caso del recubrimiento por plasma. Claramente, la caracterización microestructural del recubrimiento es necesaria para entender sus propiedades y comportamiento en muchas aplicaciones industriales.

El proceso de proyección térmica está intrínsecamente asociado con la fusión de partículas. Sin ella es extremadamente difícil obtener un recubrimiento por proyección térmica, en particular con materiales cerámicos. Siempre es necesario un cierto grado de fusión para alcanzar un nivel suficiente de adhesión y cohesión entre las partículas que forman el recubrimiento. Éste es el desafío de la proyección térmica de polvos nanoestructurados. Si todas las partículas se funden completamente en el chorro de plasma, las características de la nanoestructura del polvo desaparecen y el recubrimiento producido no va tener ninguna característica asociada a esa nanoestructura. Para superar este desafío, se necesita un control cuidadoso de la temperatura de las partículas en el chorro de plasma. La estructura de las partículas del polvo puede ser mantenida si su temperatura no supera significativamente la temperatura del punto de fusión del material.

En particular las partículas pueden ser proyectados en condiciones en las que polvo de partida será embebido en la microestructura del recubrimiento. Así pues, el polvo de partida nanoestructurado es muy sensible a los parámetros de proyección. El polvo nanoestructurado puede ser proyectado a temperaturas muy superiores a la de su punto de fusión si se compensa con alta velocidad de las partículas, por ejemplo como en HVOF y bajo tiempo de permanencia de las partículas del polvo en el chorro de plasma, lo que impedirá la fusión completa de las partículas.

La microestructura del recubrimiento nanoestructurado obtenido mediante proyección por plasma atmosférica consiste en partículas parcialmente fundidas de material de partida que se distribuyen en la microestructura, envueltas por partículas completamente fundidas que actúan como ligante y mantiene la integridad del recubrimiento. Algunos autores llaman “bimodal” a este tipo de microestructura [86]. Un esquema de la formación de la microestructura bimodal se muestra en la Figura 2.16

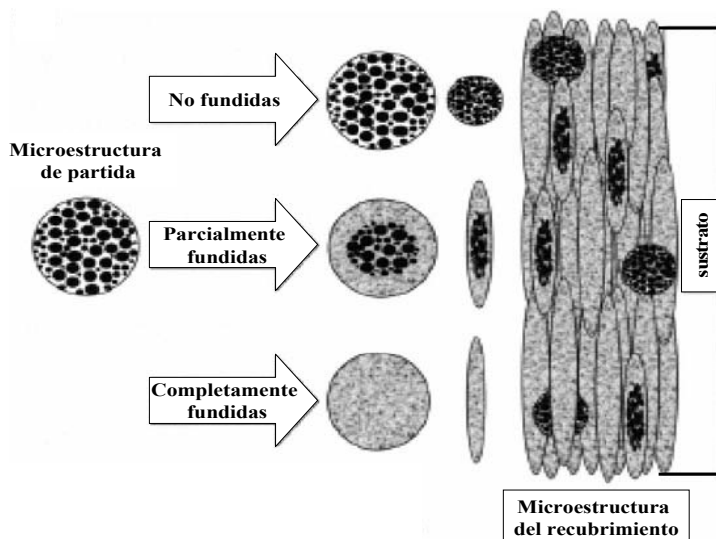


Figura 2.16. Microestructura del recubrimiento nanoestructurado APS [86]

Es importante destacar que si se controla tamaño, forma y morfología de la distribución bimodal es posible fabricar el recubrimiento con sensibles deferencias en la microestructura y en las propiedades mecánicas [2,12,90]. El parámetro clave es la densidad de las zonas nanoestructuradas. Dependiendo del procesado térmico, condiciones de proyección y características del material de partida, como el diámetro de partícula, las zonas nanoestructuradas pueden ser porosas, como el polvo inicial, o más densas.

Las zonas nanoestructuras porosas pueden formarse cuando la parte fundida del aglomerado de partículas semi-fundidas no se ha infiltrado completamente en el núcleo de la parte no fundida durante la proyección térmica. Por otra parte, las zonas densas de dimensión nanométrica aparecen cuando una parte del aglomerado de partículas semi-fundidas o casi por completo se ha infiltrado dentro de pequeños capilares del núcleo no fundido, sea en el chorro de plasma o al impactar con el sustrato [40]. Dependiendo de la aplicación deseada el espesor del recubrimiento proyectado por APS puede variar de 10 μm a 10 mm. El tamaño de las capas aplastadas que lo forman será del orden del las partículas del polvo de partida, es decir, entre 10 y 50 μm .

Según diversos estudios bibliográficos los recubrimientos de alúmina-titania convencionales poseen una estructura laminar característica para los recubrimientos obtenidos

por la proyección térmica por plasma atmosférica. Las capas aplastadas están formados de granos nanocristalinos columnares de fase γ – Al_2O_3 y los granos de color más claro perpendiculares al borde de grano corresponden a la fase de rutilo [2,12,90]. Respecto a las fases cristalinas presentes en la microestructura, la alta velocidad de solidificación del óxido de alúmina lleva a la formación de la fase metaestable γ que posee propiedades mecánicas inferiores a la de la estable α [91].

El óxido de titanio se encuentra en el recubrimiento principalmente en su modificación polimorfa de rutilo. Además, en curso de la proyección de las partículas cerámicas de alúmina y titanio se forman nuevas nanopartículas durante la solidificación de material proyectado. Este mecanismo de formación es típico para las mezclas que tienen dos o más fases inmiscibles, como es el caso de Al_2O_3 y TiO_2 , y que se obtienen como resultado de la descomposición en estado sólido de una fase única metaestable formada por solidificación rápida durante el impacto. La fase metaestable que forman Al_2O_3 y TiO_2 es una espinela con un alto nivel defectológico llamada tialita, de fórmula química de Al_2TiO_5 [92,93].

La microestructura de los recubrimientos nanoestructurados obtenidos por el SPS es similar a la de los convencionales obtenidos por APS. La única diferencia radica en el tamaño de las partículas fundidas y las capas aplastadas. Las primeras serán de una dimensión entre 0.1 y 3 μm . Las capas resultarán en consecuencia de un diámetro entre 0.2 y 6 μm , formando un recubrimiento con el espesor total de 20 a 300 nm. Sabiendo que en la proyección convencional por APS el espesor de una lámina o capa aplastada es aproximadamente 1 μm con un diámetro de 100 μm , los estudios experimentales permiten comprender la influencia de diferentes parámetros sobre el aplastamiento y la formación de las láminas.

La morfología de las láminas depende de varios parámetros:

- Referidos a la partícula: velocidad, ángulo de impacto, temperatura, estado de fusión, viscosidad, tensión de superficial, grado de oxidación, diámetro de partícula, y difusividad térmica.
- Del sustrato: oxidación de la superficie, resistencia térmica del contacto sustrato-lámina, rugosidad de la superficie a escala nanométrica caracterizada por el parámetro oblicuo, S_k , y a escala micrométrica por la rugosidad media, R_a , mojabilidad del sustrato, difusividad térmica, temperatura.

El enfriamiento rápido de la capa aplastada sobre el sustrato sucedido en microsegundos favorece la nucleación heterogénea. El enfriamiento de los recubrimientos cerámicos a través del sustrato produce un crecimiento de grano columnar en la dirección del flujo de calor o normal al sustrato.

La formación de este tipo de microestructura es característica, capas aplastadas de recubrimientos cerámicos obtenidos por proyección convencional. El espesor de estas columnas varía entre 100 nm y 100 μm [39]. Las capas aplastadas de los recubrimientos obtenidos a partir del material submicrométrico pueden solidificarse sin formación de columnas, de manera más homogénea.

La temperatura de precalentamiento ejerce una fuerte influencia en la calidad de deposición de las partículas [39] y sobre la microestructura del recubrimientos [40,42]. De hecho, cuando un sustrato de acero inoxidable está precalentado por arriba de una cierta temperatura llamada de transición, mejora la adherencia del recubrimiento depositado sobre él.

La influencia de esta temperatura interfiere a varios niveles. El primero sobre la presencia de adsorbentes y de condensados en la superficie que se desorben en el momento del precalentamiento. El segundo proviene de la naturaleza y la morfología de los óxidos formados sobre la superficie del acero inoxidable que afecta a la mojabilidad de las partículas sobre el sustrato. La temperatura del sustrato tiene que ser superior a la de la transición y la velocidad de las partículas tiene que ser controlada para asegurar un buen apilamiento y aplastamiento.

Los recubrimientos convencionales se caracterizan por la presencia de macro y micro grietas provenientes de la relajación de dos tipos de tensiones (opuestas):

- La solidificación rápida de las partículas formando el recubrimiento induce las tensiones de enfriamiento brusco (temple) y cada lámina o capa aplastada está sometida una tensión que será más grande cuanto mejor sea la calidad de la unión entre la lámina y el sustrato. En el caso de los recubrimientos cerámicos alúmina-titania, estas tensiones se relajan por aparición de la micro-fisuración.
- Las tensiones por contracción térmica se producen a causa de la diferencia del coeficiente de dilatación entre el sustrato y el recubrimiento cerámico. Pueden

ser de tracción o de compresión dependiendo de la naturaleza de los materiales. Estas tensiones aumentan con el incremento de la temperatura de proyección. Cuando el coeficiente de dilatación del sustrato es superior al del material a proyectar, el recubrimiento se encuentra en estado de compresión, que es el caso del recubrimiento cerámico sobre el sustrato metálico.

Teniendo en cuenta todos estos defectos, la proyección térmica convencional no permite la obtención de recubrimientos densos con un espesor inferior a 50 μm . Para disminuir el espesor de los recubrimientos una solución sería proyectar partículas de tamaño submicrométrico o nanométrico. En este caso, el caudal del gas portador debería ser muy grande, hasta tal punto que la cantidad de movimiento que dicho caudal generara podría cortar el chorro de plasma. La proyección directa de la suspensión de partículas pequeñas, menor a 5 μm , podría ser la solución de este problema [60].

El mecanismo de formación del recubrimiento a partir de la suspensión puede ser descrito de siguiente manera. Cuando la gota del líquido de la suspensión choca con el sustrato su energía cinética se transforma en el trabajo de deformación viscosa y luego en la energía de creación de superficie. La propagación de la ola debida al impacto entre la gota y el sustrato provoca una fuerte compresión del líquido, ver esquema en la Figura 2.17. Estas fuertes presiones generan tensiones elevadas en el líquido que se relajan debido a las ondas de expansión propagándose en la periferia de la gotita, implicando la inyección de gotitas en los primeros 100 ns del impacto. Después, la energía de impacto se transforma en la energía viscosa y el líquido se esparce en paralelo al sustrato.

La morfología final de la lámina va depender de la manera de chocar la gota con el sustrato, de su cinética de enfriamiento y de solidificación. Generalmente la solidificación empieza antes del aplastamiento completo de la partícula. La solidificación de la lámina también depende de la resistencia térmica de contacto lámina-sustrato, y ésta varía a lo largo de enfriamiento de la lámina [50].

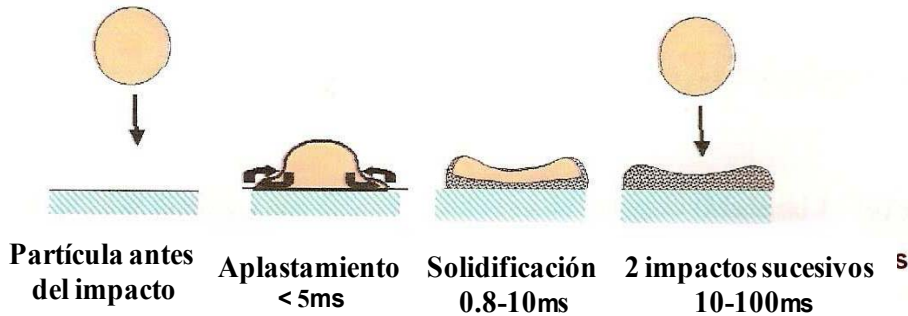


Figura 2.17. Tiempo característico de formación de láminas en la proyección convencional [50]

Como ya se mencionó en el capítulo 2.3.2.2, la morfología del recubrimiento va depender de los parámetros de proyección y del tipo de la antorcha, fluctuaciones del arco eléctrico, tamaño de las gotas inyectadas, su fragmentación en gotitas, tiempo de vaporización del solvente, la velocidad de partículas y el flujo de calor proveniente del plasma que recibe el sustrato y recubrimiento en formación. Dependiendo de todos esos parámetros los recubrimientos pueden ser más o menos densos y tener un espesor desde micrómetros hasta centenares de micrómetros [94]. Así pues, en la superficie del sustrato pueden encontrarse tres tipos de partículas:

- Fundidas, que al chocar con el sustrato forman láminas bien esparcidas.
- En forma de polvo de partida, por viajar en la frontera del chorro de plasma.
- Esféricas. Se corresponden con aquellas poco fundidas que viajado por el corazón del chorro de plasma han solidificado antes de chocar con el sustrato debido a un proceso de termoforesis que las expulsa del corazón del plasma.

La presencia de estas partículas mal tratadas térmicamente es perjudicial para la obtención del recubrimiento denso. Así que el chorro de plasma juega el papel principal en la formación del recubrimiento [10]. Por regla general, las capas aplastadas que forman la microestructura del recubrimiento obtenido en la proyección de suspensión presentan forma de “pancake” o bizcocho de pastel. Muchas pequeñas partículas no se deforman al chocar con el sustrato dado su baja energía cinética o por no estar fundidas. La solidificación de las partículas fundidas ocurre simultáneamente con su deformación. En estas condiciones las capas aplastadas están compuestas por cristales en forma columnar [95]. El pequeño tamaño

de los cristales puede ser el origen de la aparición de las fases no deseables en la microestructura.

El otro tipo de microestructura descrito en la bibliografía aparece a modo de tanda de cordones sucesivos. En la parte central se encuentran las partículas que han viajado por el corazón del chorro de plasma y dan lugar a capas aplastadas densas. Por el contrario, los bordes son porosos. Están formados a partir de partículas que han viajado por la periferia del plasma y no han recibido suficiente aporte térmico. Estas partículas mal fundidas se hacen presentes en cada pasada y pueden inducir a la formación de recubrimiento poroso [96].

Los recubrimientos de alúmina obtenidos por proyección de suspensión SPS presentan un microestructura granular. La superficie muestra una estructura de pegotes o islotes del material. Son una combinación de partículas fundidas, no fundidas y resolidificadas.

Causas principales de la existencia de estos tipos de partículas son la fluctuación del chorro de plasma, amplia distribución granulométrica del polvo de partida, donde las partículas grandes y pequeñas no están sujetas al mismo tratamiento térmico, y gradientes térmicos dentro del chorro de plasma diferentes según la diferentes trayectorias de las partículas [97].

Los recubrimientos presentan defectos particulares como conos delimitados por las regiones porosas que crecen con el espesor de los recubrimientos. Esos conos aparecen en forma de baches en la superficie. Se achaca la aparición de este defecto a la baja inercia de las partículas finas. Sus trayectorias y su baja cantidad de movimiento les impiden impactar bien y extenderse sobre el sustrato. Además, estas partículas continúan estando en las gotas de suspensión que siguen los cambios de tensión y así las desviaciones del plasma. De ese modo, a la vez que impactan contra el sustrato a gran velocidad, esas partículas viajan por el lateral a lo largo del sustrato y se enganchan con las rugosidades del sustrato, creando unas regiones porosas y apiladas.

El crecimiento de los conos impide el impacto normal de las partículas, crea zonas de sombra y aumenta la porosidad. Pero también es cierto que la alta velocidad de las partículas puede contribuir a disminuir la proporción de defectos en tamaño y en número [98].

2.7. Comportamiento mecánico

El objetivo del presente trabajo es el estudio y optimización de los recubrimientos nanoestructurados. En este apartado se describe la influencia de tamaño de grano en las propiedades de recubrimientos.

Cualquier medida o utilización de las propiedades mecánicas debe tener en cuenta la naturaleza anisótropa de la microestructura de los recubrimientos y como consecuencia sus propiedades. Las propiedades son distintas en la dirección paralela a la superficie que en la dirección perpendicular a la misma debido a la naturaleza laminar de la microestructura. La mayoría de las propiedades mecánicas se miden en la dirección paralela a la superficie, en parte porque es más fácil producir una muestra de ensayo en ese plano, debido al hecho de que los recubrimientos son generalmente de poco espesor.

Desafortunadamente, la mayor carga durante la vida útil es generalmente perpendicular al sustrato. Sin embargo, eso no convierte las medidas en el plano del recubrimiento en inútiles. Las propiedades mecánicas de un recubrimiento de alúmina titania convencional obtenido por plasma atmosférico se relacionan en la Tabla 2.6.

Tabla 2.6. Propiedades de recubrimientos obtenidos por APS de alúmina-titania [1]

Material	Al ₂ O ₃ -13% TiO ₂
Porosidad, %	5.8
Densidad, kg m ⁻³	3320
Densidad aparente, kg m ⁻³	3530
Microdureza Vickers (HV), kg mm ⁻²	890 - 1060
Resistencia de flexión, MPa	87-91
Difusividad térmica, m ² s ⁻¹ (520 - 1020 °C)	0.73 - 0.65
Coefficiente de fricción	0.10 - 0.11
Resistencia al desgaste	Alta
Temperatura máxima de trabajo, °C	550

Para evaluar la calidad del recubrimiento se suelen realizar medidas de dureza en la superficie y la sección. Si se utilizan las medidas de dureza en superficie, por ejemplo

Rockwell, el espesor del recubrimiento y la dureza del sustrato tienen que ser altos para asegurar la precisión y veracidad del ensayo. La microdureza de la sección transversal se utiliza más a menudo que la de la superficie para el control de calidad de los recubrimientos térmicos. Las propiedades mecánicas de los recubrimientos depositados por proyección térmica no están bien documentadas excepto su dureza y resistencia a la unión. La situación es muy compleja aun porque las propiedades del recubrimiento son diferentes en las diferentes partes a causa de diferencias en la geometría y conductividad térmica.

Show, Goberman, [12, 90] han estudiado aspectos de la microestructura y las propiedades mecánicas de recubrimientos micrométricos y nanoestructurados obtenidos por APS relacionados con los parámetros de proyección. La microestructura y las propiedades han sido evaluadas cambiando un parámetro empírico que se llama parámetro crítico de proyección por plasma CPSP y se define como la relación entre la potencia, producto de la tensión V por la intensidad de corriente I , y el flujo Φ de gas primario Ar, de acuerdo a:

$$\text{CPSP} = V \cdot I / \Phi \quad (2.7)$$

El CPSP tiene relación directa con la temperatura del plasma y/o las partículas. Estos investigadores estudiaron dos tipos de polvos: micrométrico y nanométrico. En ambos han detectado una disminución de porosidad con el aumento del parámetro crítico CPSP. La evolución de dureza no es igual en los dos tipos de recubrimientos. Para el micrométrico no depende del CPSP, mientras que en el caso del nanométrico crece con el aumento del parámetro crítico. La resistencia a la fractura de esos recubrimientos ha sido estimada, junto con las medidas de dureza, por el método de propagación de grietas en la superficie mediante penetradores Vickers. Como en el caso de la dureza, la resistencia a fractura del recubrimiento micrométrico no es sensible al parámetro CPSP. La dependencia de la resistencia de fractura K_I sigue una ley parabólica con máximo para un valor de CPSP igual a 350 [2, 12, 90].

Los resultados de los ensayos de dureza indicaron que la dureza de los recubrimientos se incrementaba en general conforme disminuía la fracción de volumen de las regiones parcialmente fundidas en la microestructura de los últimos, lo que sucedía con el aumento de CPSP. La dureza global y resistencia al desgaste del recubrimiento no estaban correlacionadas cuando el parámetro CPSP es bajo pero el aumento de dureza coincidía a grosso modo con el aumento de resistencia al desgaste [99].

El ejemplo de técnicas de nanoindentación es una técnica funcional y rápida que proporciona mucha información sobre las propiedades mecánicas de distintos materiales a escala nanométrica, incluido materiales de naturaleza frágil. El principio de la técnica es la evaluación de la respuesta del material a una carga aplicada. En un material de microestructura compleja con diversos componentes microestructurales, como son los recubrimientos térmicos, si el tamaño de la huella residual resultante de una cierta carga es menor que el tamaño de la fase de estudio, entonces es posible determinar sus propiedades mecánicas, y por lo tanto su contribución a las propiedades globales mecánicas del material. Dependiendo de la punta del indentador utilizado, las ecuaciones deben ser diferentes para estudiar la respuesta del material, y por tanto su curva tensión-deformación, y parámetros tales como la dureza, módulo de Young, tenacidad, y límite elástico. Estas ecuaciones se relacionan con los diferentes mecanismos de deformación: elástico y elasto-plástico, a las que el material está sometido [100].

La nanoindentación ha sido aplicada con éxito en los recubrimientos de hidroxiapatita obtenidos por SPS [101]. Mediante esta técnica Heping and al. [102] han determinado las propiedades de los recubrimientos nanoestructurados de $ZrO_2-Al_2O_3$ obtenidos por APS. También hay datos obtenidos por nanoindentación sobre la influencia de la porosidad en la dureza de los recubrimientos APS de alúmina [103]. Además la técnica permite estudiar el mecanismo de fallo de los recubrimientos nanoestructurados APS como es el caso de recubrimientos de alúmina y cermet de FeCuAl-alúmina [104].

En la misma línea se han determinado las propiedades mecánicas de los recubrimientos nanoestructurados de TiO_2 puro y una mezcla de óxidos base alúmina de composición en peso $Al_2O_3 - 4.7\%TiO_2 - 1.4\%Fe_2O_3$. [105]

Dado lo reciente de la implantación de esta técnica para la caracterización de los recubrimientos cerámicos son escasos los trabajos sobre ese tema. Rodríguez and al. [106] han estudiado mediante la técnica de nanoindentación la dureza y el módulo elástico de los recubrimientos nanoestructurados de alúmina - 13% de titanía obtenidos por APS. Según su trabajo, las partículas nanoestructuradas parcialmente fundidas embebidas en la matriz exhiben mayores niveles de dureza y módulo en comparación con partículas completamente fundidas o los recubrimientos micrométricos convencionales.

Tan importante como la resistencia al desgaste es la adhesión al sustrato y la tenacidad. Los recubrimientos nanométricos destacan alcanzando un nivel remarcable en estas propiedades [86]. La tenacidad del recubrimiento nanoestructurado obtenido por APS a partir del polvo nanoestructurado aglomerado y densificado es superior a la del recubrimiento convencional obtenido con la misma técnica. Esa tendencia se atribuye a la presencia de las regiones nanoestructuradas [87] y al aumento de la fuerza de la cohesión entre lámina de splats [88]. Se justifica en el aumento de la resistencia a la propagación de grietas en ese recubrimiento. De hecho, las zonas nanoestructuradas interaccionan con las grietas y frenan su propagación. En los recubrimientos micrométricos la grieta se propaga tanto por dentro como entre las láminas. Este aumento de la tenacidad induce la mejora en la resistencia a desgaste [88].

2.8. Comportamiento tribológico

Otra de las propiedades más apreciadas en los recubrimientos cerámicos es su elevada resistencia al desgaste, siendo ésta la principal razón para la selección de estos materiales en un gran número de aplicaciones. Cada aplicación generará un desgaste característico en ella. Este desgaste podrá encuadrarse dentro de alguno de los siguientes mecanismos, aunque por regla general se presentará una forma combinada:

- Daño del filo por impactos, esfuerzos mecánicos o térmicos: cuarteamiento, grietas y deformación plástica.
- Adhesión o soldadura por presión.
- Difusión.
- Erosión y abrasión mecánica.
- Oxidación.

El desgaste abrasivo es el mecanismo más estudiado. Está directamente relacionado con la dureza del material de la herramienta, y en consecuencia, con la composición y la microestructura. El desgaste adhesivo se debe a efectos de soldadura en frío que suceden principalmente en herramientas de corte de metal, especialmente a bajas velocidades. La velocidad de desgaste está asociada más con el tamaño de grano que con la dureza.

El término de desgaste por difusión se utiliza para describir un mecanismo de desgaste en el que se produce un intercambio de átomos por difusión entre el material de la herramienta y la pieza de trabajo. Este tipo de desgaste depende de la solubilidad del material de la herramienta en el material de trabajo y de la temperatura de la superficie de contacto. La temperatura de la interfase es proporcional a la velocidad de corte y el desgaste por difusión es el principal factor limitante de la velocidad de corte con herramientas de metal duro. En la interacción entre dos superficies aparecen diversos fenómenos, siendo los fundamentales:

- **Fricción:** Proviene de la existencia de fuerzas tangenciales que aparecen entre dos superficies sólidas en contacto cuando permanecen unidas por la presencia de esfuerzos normales a las mismas.
- **Desgaste:** Consiste en la desaparición de material de la superficie de un cuerpo como consecuencia de la interacción con otro cuerpo.
- **Adhesión:** Capacidad para generar fuerzas de unión normales entre dos superficies después de que han sido mantenidas juntas.

El comportamiento tribológico del material puede ser evaluado mediante los indicadores coeficiente de rozamiento y tasa de desgaste. El coeficiente de rozamiento μ determina la resistencia al movimiento de un material sobre el otro, dado por relación empírica entre la fuerza que se opone al movimiento, R , y la componente normal N de la fuerza correspondiente a la carga aplicada o fuerza perpendicular a la superficie de contacto, tal que $\mu = R/N$. La tasa de desgaste se determina como la cantidad de material perdido durante el proceso.

Los factores que afectan el desgaste de los materiales cerámicos monolíticos encontrados en la bibliografía son numerosos. Los principales se detallan en la Tabla 2.7. En el caso concreto de los recubrimientos cerámicos, además de los factores citados en la Tabla 2.7, los parámetros de proyección térmica afectan el desgaste. Un estudio comparativo de la relación entre condiciones de proyección del recubrimiento de alúmina-titania y el coeficiente de rozamiento señala que el factor de mayor influencia en el coeficiente de fricción era el caudal total de los gases del plasma. Este parámetro se corresponde con la baja temperatura de proyección y alta velocidad de partículas en vuelo. Estas condiciones permiten obtener una buena adherencia al sustrato y un bajo nivel de tensiones después de la deposición [35, 39, 107].

Tabla 2.7. Factores que afectan al desgaste de los materiales cerámicos [89]

Factor	Variables afectadas por el factor	
Naturaleza del abrasivo (pin)	Tamaño	El desgaste aumenta con el aumento del tamaño de partícula
	Forma	Las partículas de morfología angulares provocan 2 veces más desgaste que las redondas
	Densidad	Las partículas de alta densidad causan mayor desgaste debido a su alta energía cinética
	Dureza	El desgaste crece rápidamente cuando las partículas son más duras, arrancan la superficie con mayor facilidad
	Concentración	En los sistemas en suspensión el desgaste aumenta con la concentración
Tipo de contacto	Velocidad	La tasa de desgaste aumenta rápidamente con la velocidad
	Ángulo de Impacto	El desgaste aumenta si el ángulo de impacto se acerca a 90°
	Carga	Incrementa la tasa de desgaste y la cantidad de material arrancado
	Corrosividad	La interacción más compleja, pero más severa es la corrosión. Intensifica la resistencia al desgaste
Material de desgaste	Fractura	La mayor resistencia a fractura eleva la resistencia al desgaste
	Corrosión	Muy compleja. Menor el desgaste en materiales inertes
	Porosidad	Menor porosidad, mayor resistencia al desgaste
	Fricción	Con bajo coeficiente de fricción, mejor resistencia al desgaste
	Tamaño de grano	Pequeño tamaño de grano garantiza una mejor resistencia al desgaste
	Dureza	Las cerámicas duras tienen mejor resistencia al desgaste

Respecto a la distancia de proyección, el coeficiente de fricción aumenta con la disminución de la distancia. La distancia de proyección depende la profundidad de penetración de las partículas fundidas en el chorro de plasma. Cuando la distancia de proyección es pequeña el tiempo de residencia de las partículas en el chorro de plasma

aumenta, lo que provoca el aumento de temperatura de partículas que llegan al sustrato. En estas condiciones, mejora la adherencia del recubrimiento y baja su porosidad. Estas dos características influyen directamente en el comportamiento al desgaste [107].

En el caso de recubrimientos cerámicos obtenidos por proyección térmica, el parámetro adecuado para juzgar la resistencia al desgaste es la tasa de desgaste. El desgaste puede ser tanto en condiciones abrasivas como adhesivas. Ambos se evalúan midiendo la pérdida de peso. Para muchos recubrimientos, y en particular para materiales frágiles como son los cerámicos, este parámetro puede ser engañoso. Los recubrimientos frágiles normalmente no fallan por “desgaste” sino porque sufren fracturas, delaminación y fragmentación [86].

Debido a lo específico de la formación del recubrimiento, el enfriamiento rápido del material proyectado puede provocar grietas de tensión térmica en el recubrimiento [91, 12]. Las microgrietas verticales existentes en los recubrimientos cerámicos juegan un papel importante en la formación de restos de desgaste o “debris”. Las grietas ya existentes en las capas aplastadas individuales proporcionan caminos de baja energía para el crecimiento de grieta durante el proceso abrasivo, incluyendo rayado y erosión.

Así que el desgaste de los recubrimientos cerámicos es un proceso complejo que implica tanto mecanismos de deformación plástica como de fractura frágil. De este modo, los modelos existentes desarrollados para el desgaste de los materiales frágiles basados en propiedades mecánicas como dureza, módulo elástico y tenacidad a fractura se han revelado limitados para cerámicas de ingeniería. Tampoco son adecuados para predecir el desgaste de los recubrimientos proyectados por plasma. Ante cualquier intento de formulación de un modelo, se necesita un parámetro adicional que tome en cuenta una microestructura particular del los recubrimientos.

La velocidad específica de desgaste por abrasión depende de las características de estos recubrimientos, tanto de su porosidad y alcance de su cohesión interlaminar como del volumen de microgrietas verticales y horizontales en la superficie. El tamaño de los desechos o escombros de desgaste típicos de los recubrimientos cerámicos es del orden de la distancia entre las microgrietas verticales y también los del orden de las delaminaciones horizontales. Se podría relacionar con esos parámetros como un factor microestructural apropiado. Se sabe

que la densidad de grietas verticales en las capas aplastadas también depende de la diferencia de temperatura entre las partículas fundidas aplastadas que se reciben y el material subyacente. Por tanto, se necesita una medida mas apropiada de la fuerza y del alcance de la cohesión en la interfase entre capas aplastadas que la densidad de delaminaciones horizontales para definir la relación entre la cohesión interlaminar, el nivel de porosidad, el volumen de microgrietas verticales y horizontales de los recubrimientos proyectados por plasma atmosférico, y su comportamiento de desgaste [108].

En la bibliografía se encuentran algunos ejemplos que confirman la teoría desarrollada anteriormente sobre el mecanismo de desgaste para los recubrimientos cerámicos proyectados por plasma atmosférico. Song estudió el mecanismo de desgaste de los recubrimientos cerámicos de composición $\text{Al}_2\text{O}_3 - 8\%\text{TiO}_2$ nanoestructurados proyectados en diferentes condiciones, observando las superficies desgastadas en sus secciones transversales y desechos de desgaste [99]. Su estudio reveló que el mecanismo principal de desgaste de los recubrimientos proyectados en condiciones de mayor potencia, compuestos principalmente de regiones completamente fundidas, supone la iniciación y propagación de las grietas y la delaminación eventual de los óxidos. En estos recubrimientos, la grieta se inicia y se propaga en óxidos duros, y las superficies desgastadas se desprenden eventualmente dando como resultado desechos de desgaste considerablemente gruesos. El recubrimiento proyectado en condiciones de baja potencia de plasma contiene una cantidad considerable de regiones parcialmente fundidas. La delaminación no supone un problema serio ya que la superficie se desgasta de modo abrasivo. Los desechos del desgaste son menores que los del recubrimiento convencional. Ello indica que la resistencia a la iniciación y propagación de grieta en los óxidos juega un papel importante en la resistencia al desgaste.

Considerando los resultados del trabajo de Song se puede suponer que originar regiones parcialmente fundidas relativamente blandas en los recubrimientos duros nanoestructurados es un método que se puede utilizar para mejorar la ductilidad y la tenacidad ante la fractura. Jordan y Gell [2] explican que los recubrimientos nanoestructurados $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ presentan una resistencia excelente ante la propagación de la grieta después del ensayo de flexión y rayado. La mejora de resistencia se explica por la paralización y deflexión de la propagación de la grieta hacia regiones parcialmente fundidas. También se ha observado en otros estudios que la existencia a desgaste mejora añadiendo pequeñas cantidades de partículas más blandas en matrices más duras [109]. De igual manera generar 25 % en

volumen de regiones parcialmente fundidas como refuerzos para la tenacidad proporcionan una mejor resistencia al desgaste en el recubrimiento nanoestructurado, a pesar de que la dureza de éstos es menor. Esto se debe a que la mejora de la resistencia a la fractura compensa al efecto nocivo asociado con disminución de la dureza por la presencia de regiones parcialmente fundidas.

Así pues, no existe una relación sencilla y directa entre la resistencia al desgaste y la dureza de los recubrimientos de Al_2O_3 - TiO_2 . Se sugiere que la resistencia al desgaste por abrasión de los recubrimientos cerámicos de alúmina-titania es fuertemente dependiente de la tenacidad de los recubrimientos y del proceso de cambio estructural de los recubrimientos durante el desgaste, así como la densidad y la dureza de los recubrimientos [110].

Ahn [111] justifica la mejora del comportamiento al desgaste de los recubrimientos nanoestructurados basándose en la mejora de la resistencia entre laminas. Según sus estudios, las partículas de alúmina y titania de un polvo de partida nanoestructurado aglomerado están mezclados más íntimamente. Presentan un alto grado de homogeneidad superior al de las partículas del polvo de partida convencional, donde las partículas micrométricas de alúmina fundida y aplastada están recubiertas por una capa fina de partículas submicrométricas de titania.

La adición de 13 % de titania a la alúmina rebaja la temperatura de fusión de la composición, lo que se debe la mezcla más íntima de alúmina y titania en el polvo nanoestructurados. Se puede suponer que las partículas nanoestructuradas fundidas y parcialmente fundidas pueden llegar al sustrato y capas depositadas anteriormente con menor viscosidad que la del material convencional, puesto que el grado de fusión en la totalidad de partícula es alto. Como consecuencia la cohesión entre las capas aplastadas puede ser superior en el recubrimiento nanoestructurado.

En la microestructura del recubrimiento convencional se observaron regiones ricas en titania a lo largo de las fronteras de capas aplastadas, posiblemente llegados de la morfología de polvo de partida. Este fenómeno no ha sido encontrado en las fronteras de capas aplastadas del recubrimiento nanoestructurado. Por lo tanto, según indica Ahn, un mejor comportamiento al desgaste de estos materiales es debido al aumento de la resistencia entre las capas

aplastadas y no al fenómeno de impedimento de propagación de grietas por existencia de nano zonas.

Además de esta hipótesis se puede sugerir que recubrimiento nanoestructurado debería de tener mayor dureza que el convencional. Sin embargo los datos presentados por Ahn muestran que le recubrimiento nanométrico de alta resistencia al desgaste es menos duro que su homólogo convencional. En contra de esta hipótesis se da el hecho de no explicar el mejor del comportamiento tribológico de los recubrimientos nanoestructurados de alúmina pura y de titania pura.

Varios investigadores [99, 110, 113] han observado que la superficie del recubrimiento nanoestructurado aparece más lisa que la del recubrimiento convencional después del ensayo de desgaste. El aspecto más alisado de la huella de desgaste de los recubrimientos nanoestructurados indica que el mecanicismo principal de desgaste de este material es la deformación plástica. En cambio grietas, delaminación y micro fracturas observadas en las pistas de desgaste de los recubrimientos convencionales apuntan hacia la fractura frágil como mecanismo principal de desgaste.

Existen hipótesis que explican este comportamiento [110, 112, 113]. Se ha demostrado que la deformación plástica o flujo dúctil y fragmentación por fractura frágil suceden durante el desbaste de los recubrimientos térmicos de naturaleza cerámica. Durante esta operación, la eliminación del material de transición ocurre de modo dúctil a modo frágil. El flujo dúctil inicial progresivamente cambia a fractura frágil rebasado el punto crítico de profundidad del corte. La profundidad crítica de corte de los materiales cerámicos está directamente ligada a la relación tenacidad-dureza. Por tanto, siendo que el recubrimiento nanoestructurado y convencional manifiestan similares valores de dureza pero el nanométrico posee mayor tenacidad, se puede suponer que el recubrimiento nanoestructurado tiene la profundidad crítica de corte más alta. Esta mayor profundidad del corte representa una región de deformación plástica de mayor extensión, la que se convierte en la superficie lisa de la pista de desgaste señalada por varios autores [110, 112, 113].

3. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

3. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

En la introducción y en el panorama científico se han descrito los procesos de proyección térmica por plasma atmosférico para obtener recubrimientos de alúmina-titania, a partir de material con tamaño de partícula nanométrico y su incipiente interés en la comunidad científica y técnica.

Como se ha podido constatar, queda mucho trabajo por realizar para poder optimizar el proceso de obtención de los recubrimientos con estructura nanométrica, con el fin de obtener las mejores propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos.

El objetivo fundamental de la presente tesis es mejorar las propiedades mecánicas y tecnológicas de los recubrimientos de alúmina-titania, mediante el control de la nanoestructura reduciendo el tamaño de la microestructura y a partir de la disminución del tamaño de partícula del material de partida que alimenta el plasma.

La planificación de la investigación para conseguir este fin se llevará a cabo realizado de forma sistémica una caracterización estructural, macro y micro de los materiales obtenidos, la determinación de propiedades mecánicas y tribológicas. Se analizará la influencia del material de partida, junto al proceso de obtención, APS y SPS, empleados.

La figura 3.1 muestra el diagrama de flujo seguido en esta investigación.

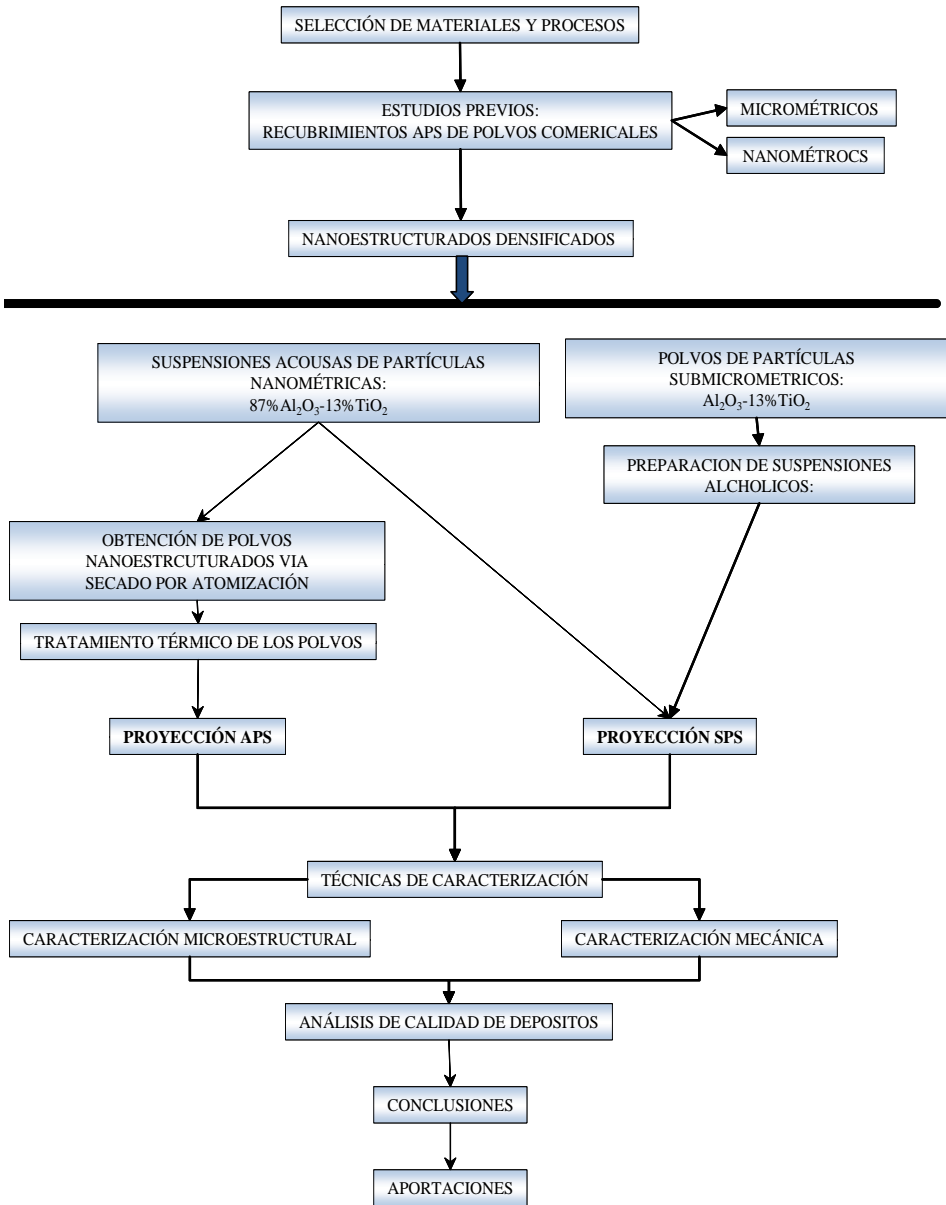


Figura. 3.1. Diagrama de flujo del desarrollo de la investigación

3.1. Programa experimental

La producción comercial, tanto de la materia prima como de recubrimientos de Al_2O_3 -13% TiO_2 , no es muy extensa. Dentro del planteamiento y desarrollo de la investigación, se incluye la obtención de los recubrimientos eligiéndose para ello el procedimiento de proyección térmica APS y SPS a partir de materia prima en forma de polvo y de suspensión de diferente tamaño de partícula.

Para ello se han seguido las siguientes etapas:

1. Estudio previo. Selección y obtención de las materias primas: Suspensiones base acuosa de las partículas de tamaño de escala nanométrica de los cerámicos: alúmina y titania; Polvos cerámicos de alúmina y titania de escala submicrométrica aptos para fabricar suspensiones base alcohólicas.
2. Caracterización morfológica, granulométrica, microestructural y cristalina de las partículas en suspensiones y de los polvos submicrométricos de alúmina y titania.
3. Obtención de los polvos nanoestructurados a partir de las suspensiones, mediante secado por atomización. Caracterización morfológica, granulométrica, microestructural y cristalina.
4. Tratamiento térmico de los polvos nanoestructurados obtenidos en la etapa anterior con el fin de obtener polvo nanoestructurado densificado. Caracterización morfológica, granulométrica, microestructural y cristalina.
5. Obtención de las suspensiones alcohólicas de partículas submicrométricas a partir de los polvos de alúmina y titania comerciales. Ajuste de los parámetros reológicos y estabilidad de las suspensiones.
6. Puesta a punto de los procesos de obtención de los recubrimientos: La proyección térmica por plasma atmosférico (Atmospheric Plasma Spray APS) en el Instituto de tecnología Cerámica (ITC) Castellón y la proyección térmica de suspensiones (Suspension Plasma Spray SPS) en el centro de los Procedimientos Cerámicos y de Tratamientos de Superficie (SPCTS) Limoges. Todo ello a obligado a modificar parámetros requeridos: potencia del arco eléctrico; caudal, presión y composición de los gases plasmógenos; caudal, presión del gas portador; caudal de alimentación del polvo fundamentalmente.

7. Obtención de los recubrimientos por APS a partir de los polvos nanoestructurados densificados y los recubrimientos por SPS a partir de las suspensiones de partículas nanométricos y submicrométricos, base acuosa y alcohólica.
8. Caracterización física y mecánica de los materiales obtenidos: Determinación de su porosidad y rugosidad, características resistentes como dureza, tenacidad y nanoindentación y resistencia a flexión.
9. Caracterización tecnológica mediante ensayos tribológicos sobre los recubrimientos obtenidos para la determinación de los coeficientes de rozamiento y la tasa de desgaste.
10. Caracterización microestructural de los recubrimientos obtenidos, mediante distintas técnicas de observación microscópica poniendo énfasis en tamaño de componentes microestructurales, porosidad y morfología del recubrimiento. Además de una caracterización composicional y cristalina de las fases presentes, mediante técnica de difracción de rayos X (DRX) y técnica de difracción de electrones (EDX).
11. Análisis y discusión de los resultados obtenidos y establecimiento de conclusiones.

3.2. Etapas de la investigación

Las etapas que se seguirán durante el desarrollo de la investigación, son las siguientes:

Etapa I. Estudio previo. Selección y obtención de materias primas

El presente trabajo tiene su principal interés en la investigación de recubrimientos protectores. Estos materiales presentan un especial énfasis como recubrimientos resistentes al desgaste. La elección del material para recubrimiento depende principalmente de exigencias en las condiciones de trabajo. Los materiales que forman óxidos estables como aluminio, titanio o lubricante sólido como grafito, bisulfuro de molibdeno, nitruro de boro son muy empleados en condiciones de desgaste en seco a temperaturas superiores de 900 °C. Es bien conocido, que los óxidos estables

poseen excelentes propiedades tribológicas y son aptos para trabajar en medios corrosivos.

Para la realización de esta investigación como material de partida una mezcla de alúmina y titania con proporción en peso de 87% de Al_2O_3 y 13% de TiO_2 .

Etapa II. Obtención de los polvos nanoestructurados

El proceso de secado por atomización se empleará para obtener los polvos reconstituidos. Se obtendrán los polvos de alúmina y de titania por separados así como su mezcla, según la proporción citada en la etapa I. El polvo obtenido en el secado por atomización retiene la nanoestructura y presenta una morfología esférica, buena fluidez, lo que permite su utilización como polvo de alimentación en proyección por plasma atmosférico. Una vez obtenidos los polvos se procederá a su caracterización siguiendo la rutina indicada en la etapa V.

Etapa III. Tratamiento térmico

Se realizarán tratamientos térmicos de los polvos nanoestructurados fabricados en la etapa II. El tratamiento térmico tiene como objetivo aumentar la densidad de los polvos. La selección de parámetros de tratamiento, temperatura y tiempo, se realizará de manera experimental con el fin de conseguir el material de máxima densidad.

Etapa IV. Obtención de las suspensiones alcohólicas de partículas submicrométricas

Partiendo de polvos de alúmina y titania de tamaño de partícula submicrométrico, suministrados por proveedores de casas comerciales, se fabricarán las suspensiones base alcohólica con cargas en sólido del 10%, optimizando sus reología con el fin de garantizar su estabilidad en el tiempo.

Etapa V. Caracterización de los polvos y suspensiones

Los polvos y las suspensiones se caracterizan tal como se reciben del proveedor, mediante la aplicación de diferentes técnicas para completar un exhaustivo estudio de sus propiedades antes de ser sometidos a los procesos de fabricación del recubrimiento. Este estudio comprende caracterización morfológica, microestructural y cristalográfica mediante técnicas de observación microscópica, óptica y electrónica, y difracción de rayos X y de electrones.

Etapa VI. Optimización de los procesos de proyección

En la optimización del proceso de fabricación se actuará sobre los parámetros de proyección adoptándolas al tipo de material de partida, con el fin de obtener un recubrimiento bien consolidado con suficiente adherencia al sustrato.

Los parámetros críticos que influyen en el proceso de proyección, calidad del recubrimiento y sus propiedades, pueden ser divididos en dos grandes grupos. El primero corresponde a los parámetros tecnológicos del plasma. Estos son:

- Potencia del arco eléctrico.
- Caudal, presión y composición de los gases plasmógenos.
- Caudal, presión del gas portador.
- Caudal de alimentación del polvo.
- Morfología, tamaño, y propiedades térmicas de las partículas del polvo.
- Diseño de la boquilla

El otro grupo de parámetros hace referencia a la posición del robot de proyección, calidad del sustrato y medio de proyección. Se distinguen los siguientes parámetros:

- La distancia de proyección de la boquilla hasta el sustrato.
- El ángulo de deposición.
- La velocidad del robot.
- La composición y la temperatura del recubrimiento.
- La composición y la temperatura de la atmósfera.

- La velocidad del aire en la zona de proyección.
- La atmósfera y la presión en la zona de proyección.
- Temperatura, diseño, propiedades térmicas y físicas del sustrato.

En una proyección óptima por plasma atmosférico, las partículas de polvo deben llegar calentadas uniformemente, con una temperatura aproximada a la del punto de fusión al sustrato, evitando sobrecalentamientos y la consecuente evaporización del mismo, con una velocidad lo más alta posible compatible con un estado completamente fundido.

Etapa VII. Elaboración de los recubrimientos

La proyección térmica por APS y SPS serán las técnicas empelados para obtención de recubrimientos cerámicos base alúmina-titania. En APS, como materia prima de partida se utilizarán los polvos nanométricos densificados obtenidos en la etapa IV y para la técnica de SPS como material de partida se emplearán las suspensiones de partículas nanométricas base acuosa y alcohólica.

Etapa IX. Caracterización física y mecánica

La primera caracterización de los materiales obtenidos por ambos procesos de fabricación será llevada a cabo mediante determinación de la porosidad de los recubrimientos. Se persigue establecer la capacidad de formación de recubrimientos en ambos procesos (APS y SPS), utilizando polvos o suspensiones. La caracterización mecánica se llevará a cabo mediante medidas de microdureza y nanoindentación así como ensayos de flexión asistidas por emisión acústica para los recubrimientos de APS. Como resultado de estos ensayos, se obtendrán las características resistentes y se analizará la evaluación de estas propiedades con el tipo de material de partida así como el efecto de la técnica de proyección utilizada.

Etapa X. Caracterización tecnológica

La caracterización tribológica de los distintos recubrimientos será llevada a cabo de forma conjunta con los ensayos mecánicos. Este estudio se fundamentará en los dos

parámetros más importantes en la caracterización tribológica: el coeficiente de rozamiento y la tasa de desgaste.

Etapas VIII. Caracterización microestructural

Mediante la caracterización microestructural se pretende correlacionar los procesos de la proyección con las propiedades y estructura del material. Las técnicas empleadas en esta etapa son observación de microscópica directa en su mayoría, en las que se requiere elevada precisión en las mediciones. También se llevará a cabo la preparación metalográfica de las muestras destinadas a cada una de las distintas técnicas. Una descripción pormenorizada de las técnicas de observación a utilizar es la siguiente:

- Microscopia óptica.
- Microscopia electrónica de barrido, empleando el modo de electrones retrodispersados.
- Microscopia electrónica de alta resolución de emisión de campo.
- Microscopia electrónica de transmisión.

Las técnicas de análisis a utilizar se fundamentarán en:

- Análisis por la difracción de rayos X.
- Análisis de rayos X mediante el microanálisis de energías dispersivas.

Etapas XI y XII Análisis de los resultados y conclusiones

Como fase final del proceso de esta investigación, los resultados obtenidos en cada una de las etapas se correlacionan para su análisis global lo que permitirá establecer las conclusiones finales.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.0. Estudio previo: Materias primas

Se han empleado en una fase previa de esta investigación polvos de partida suministrados por los proveedores comerciales: el micrométrico pertenece a la casa Sulzer Metco y nanométrico y nanoestructurado densificado a la casa Inframat. Estas materias primas presentan morfologías distintas que, obviamente, repercuten en las propiedades de los recubrimientos y que nos servirán de referencia para comparar las características y calidades de los depósitos obtenidos.

El polvo micrométrico presenta una morfología poligonal e irregular, con un tamaño medio de partícula entre 30-50 μm ., Figura 4.1.

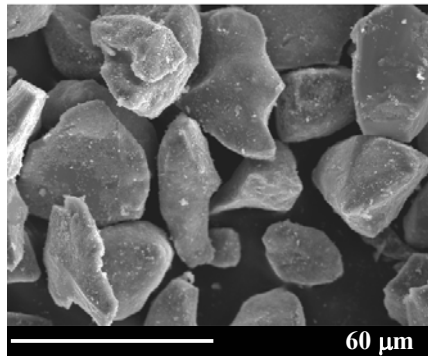


Figura 4.1. Aspecto morfológico del polvo micrométrico

El análisis por las energías dispersivas de rayos X (EDS) muestra una distribución poco homogénea de titania y alúmina en la partícula del polvo.

Antes de la proyección han sido estudiadas las fases cristalinas presentes en cada uno de los polvos de partida. El espectro de difracción de rayos X del polvo micrométrico se presenta en la Figura 4.2.

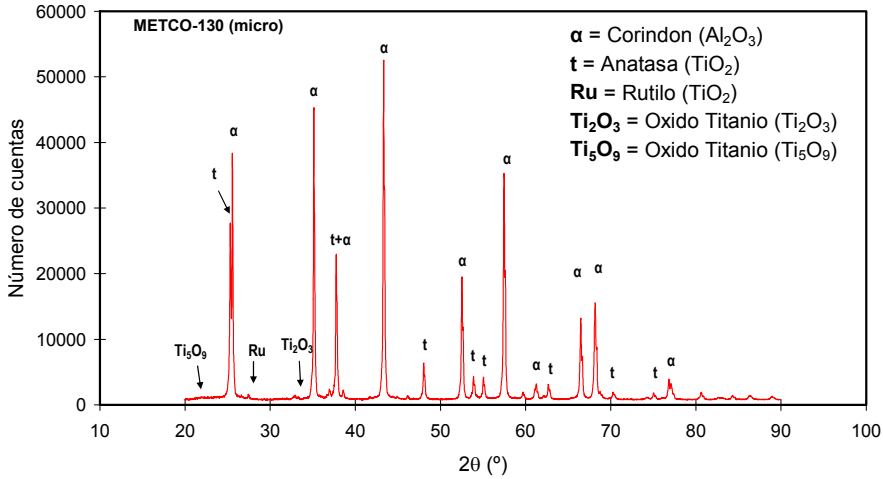


Figura 4.2. Espectro de difracción de rayos X del polvo micrométrico

En el caso del polvo micrométrico, la alúmina está presente bajo la forma de corindón α - Al_2O_3 . La titania se presenta en la variedad cristalográfica anatasa. La presencia de titania en forma de óxidos Ti_2O_3 y Ti_5O_9 puede atribuirse a la alta temperatura de fusión del polvo [61, 95].

El polvo nanométrico presenta unos aglomerados porosos con partículas extrafinas. Para definir tamaño de partículas se ha utilizado la técnica de microscopía electrónica de transmisión. Los resultados confirman el tamaño nanométrico de este polvo, que está en el rango de 20 a 60 nm Figura 4.3.

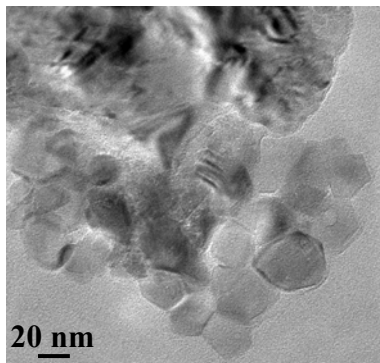


Figura 4.3. Aspecto morfológico del polvo nanométrico

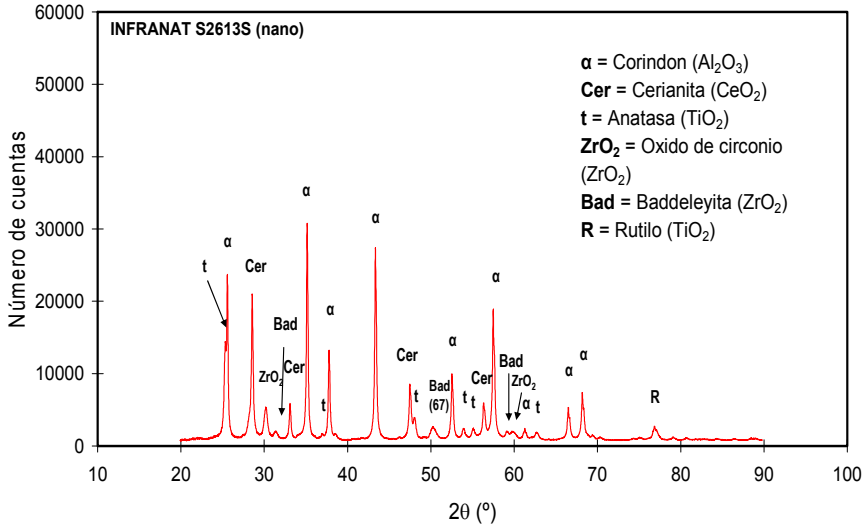


Figura 4.4. Espectro de difracción de rayos X del polvo nanométrico

El espectro del polvo nanométrico, Figura 4.4 presenta en su composición además de las fases de alúmina y titania encontradas en el polvo micrométrico, los óxidos de zirconio y cerio. La adición de los óxidos de zirconio a la composición del polvo ha sido elegida por el fabricante como el inhibidor de crecimiento de grano durante la producción del polvo.

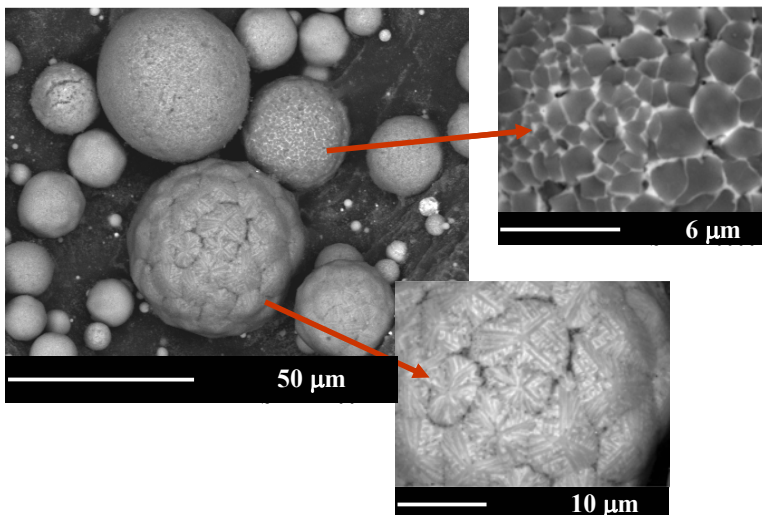


Figura 4.5. Morfología de polvo nanométrico densificado

En cuanto al polvo nanométrico densificado comercial presenta una morfología esférica con dos tipos de microestructura en las partículas: dendrítica y celular, debida a la velocidad de enfriamiento de las partículas durante su fabricación. El tamaño de los aglomerados está en el rango de 15 a 25 μm , Figura 4.5.

Según el análisis realizado por el EDS existe una diferencia importante en la distribución de los elementos químicos en cada una de las partículas de polvos micrométricos y nanoestructurado densificado. El primero presenta una distribución de los elementos poca homogénea mientras que ésta es muy homogénea en el segundo tipo de polvo (nanométrico).

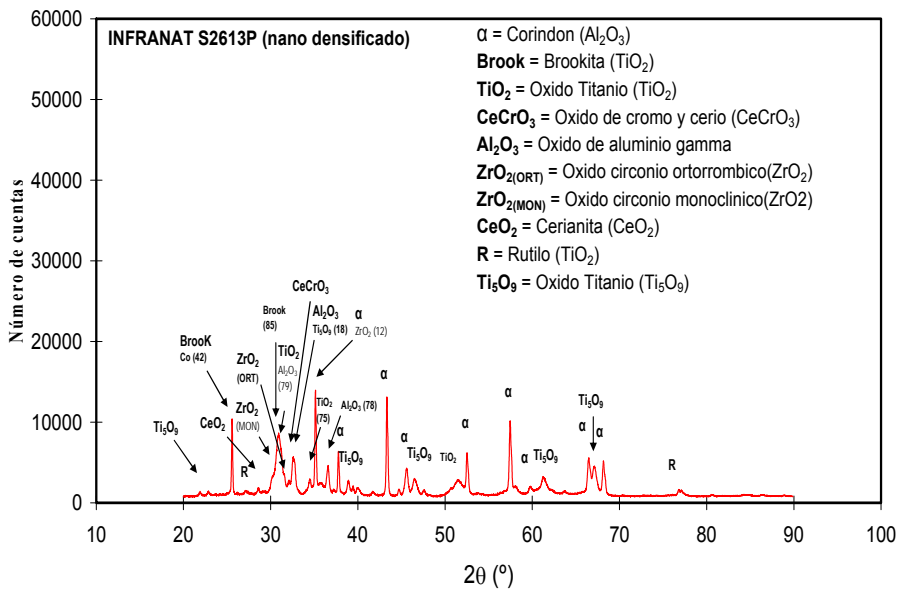


Figura 4.6. Espectro de DRX del polvo nanoestructurado densificado

El polvo nanoestructurado densificado también presenta en su composición óxidos de zirconio y cerio, Figura 4.6. Según el fabricante la adición del óxido de cerio mejora la aglomeración del polvo.

En el polvo nanoestructurado aparte de las dos modificaciones cristalográficas de titanía encontradas en el polvo micrométrico y nanométrico, aparece la tercera modificación de titanía llamada brookita. La brookita tiene el tamaño de grano menor a

11 nm y en las fuentes biográficas se sugiere que puede ocurrir la transformación de fase de brookita a anatasa, pero más a menudo en el material nanocristalino están presentes tres modificaciones cristalográficas de titanía [95].

4.1. Materias primas para proyección térmica

La materia prima empleada para obtener los recubrimientos cerámicos del sistema alúmina-titanía descritos en esta investigación son por un lado: polvos cerámicos de alúmina y de titanía de tamaño de grano submicrométrico empleados para la preparación de suspensiones base alcohólica y por otro lado tenemos las suspensiones base acuosa de partículas cerámicas de tamaño nanométricas de alúmina y de titanía.

A continuación se describen estas materias primas y sus características principales que incluyen, el tamaño, la morfología, composición química y microestructura.

4.1.1. Suspensiones base alcohólica

En la preparación de las suspensiones base alcohol se han utilizados los polvos de alúmina y de titanía de tamaño de partícula submicrométrico. Todos los polvos han sido suministrados por marcas comerciales. Las características de cada uno de los polvos utilizados se presentan en los siguientes apartados.

4.1.1.1. Polvo de alúmina

El polvo de alúmina fue suministrado por la marca comercial Sumitomo Chemical Corp, (Tokio Japón), corresponde a la referencia AKP-30. Es un polvo de alta pureza (99,99% Al_2O_3).

El análisis elemental según el fabricante se presenta en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Composición de los polvos de alúmina

Elementos	% en peso
Al_2O_3	$\geq 99,99$
Si	$\leq 0,004$
Na	$\leq 0,001$
Mg	$\leq 0,001$
Cu	$\leq 0,001$
Fe	$\leq 0,002$

El suministrador aporta igualmente datos de la distribución granulométrica, reflejada en la Figura 4.7, medida por difracción láser con Micotruck Instruments. El tamaño medio de partícula es de 0,3 micrómetros.

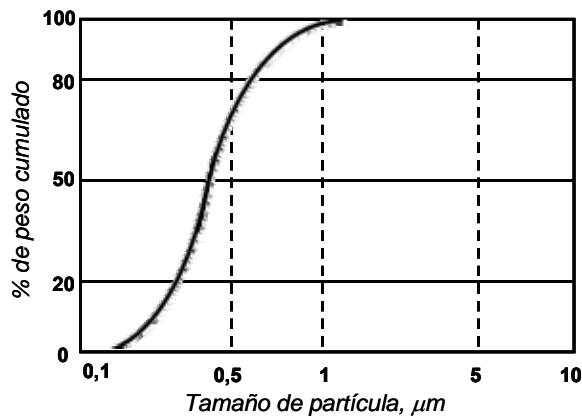


Figura 4.7. Distribución granulométrica de polvo AKP-30

La evaluación de la estructura cristalina de todos los polvos y recubrimientos obtenidos fue realizada mediante difracción de rayos X. La Figura 4.8 muestra patrón de difracción obtenido del polvo de alúmina AKP-30 de partida.

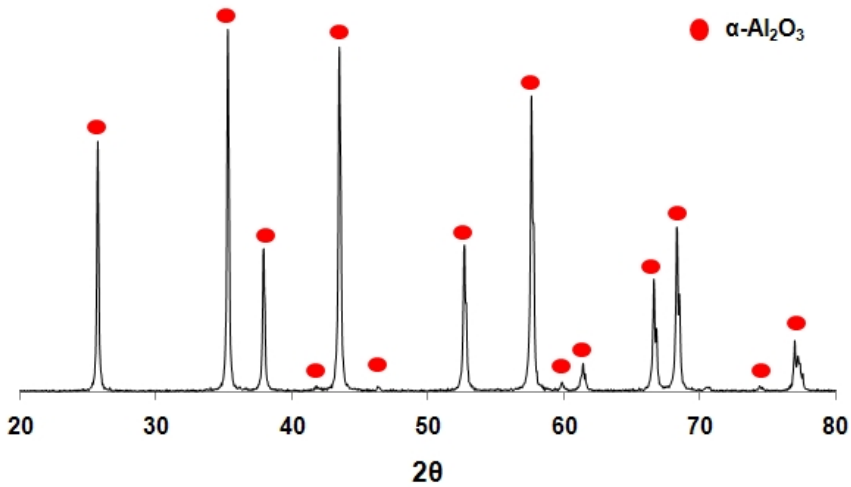


Figura 4.8. El espectro de DRX del polvo de alúmina AKP-30

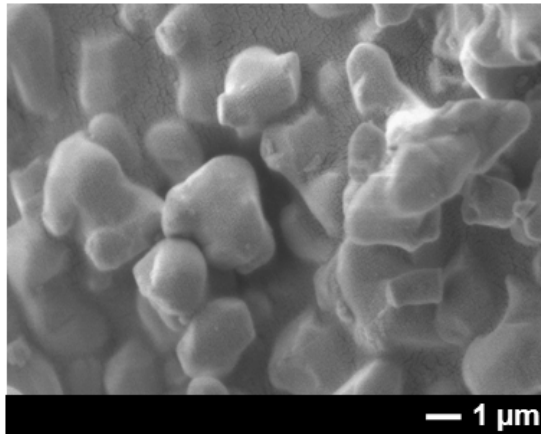


Figura 4.9. Partículas de polvo de α - alúmina AKP-30

El análisis de la morfología de los polvos se llevó a cabo mediante la observación por microscopio electrónico de barrido de alta resolución con la fuente de electrones de emisión de campo. Los polvos de α -alúmina exhiben una morfología poligonal, la que puede apreciarse en la Figura 4.9, al mismo tiempo que su tendencia a aglomerarse debido al tamaño de partícula, que es inferior a 1 μm .

4.1.1.2. Polvo de titanía

El polvo de óxido de titanio utilizado en esta investigación fue suministrado por la casa comercial Kronos International Inc. (Dallas, USA), de referencia K2300. El polvo, que contiene más de 94% en TiO_2 , ha sido obtenido mediante proceso de cloración y tratamiento superficial con el aluminio. Dicho tratamiento facilita la dispersión del polvo en el medio alcohólico, aspecto importante a la hora de preparar las suspensiones. El tamaño medio de partícula de este polvo es de 400 nm.

Bajo las mismas condiciones descritas anteriormente para los polvos de alúmina, se obtuvo el patrón de difracción para el polvo de titanía K2300 en un rango ángulo de barrido 2θ menor de 90° para el cual se presentan las intensidades más importantes. El patrón característico se muestra en la Figura 4.10.

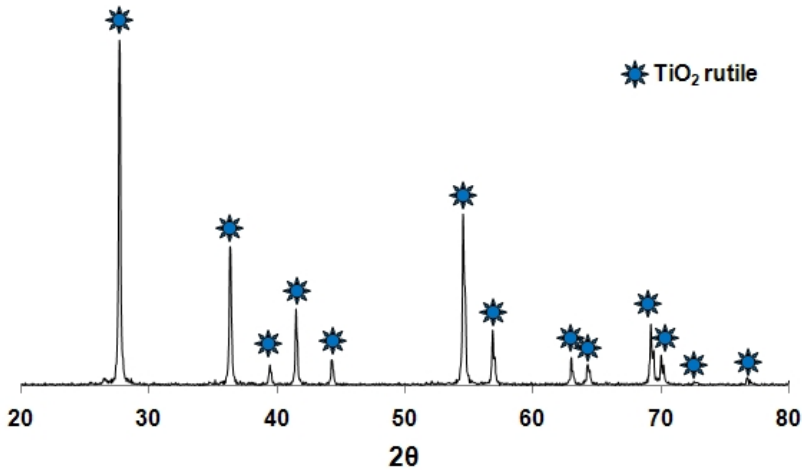


Figura 4.10. Patrón de difracción del polvo de titanía K 2300

Se puede observar que el polvo K2300 está compuesto únicamente por la modificación cristalina de rutilo. En la Figura 4.11 observa la morfología del polvo de titanía. Las partículas exhiben morfología esférica. Al igual que sucede con el polvo de alúmina, el de titanía también observa una marcada tendencia a apelmazarse.

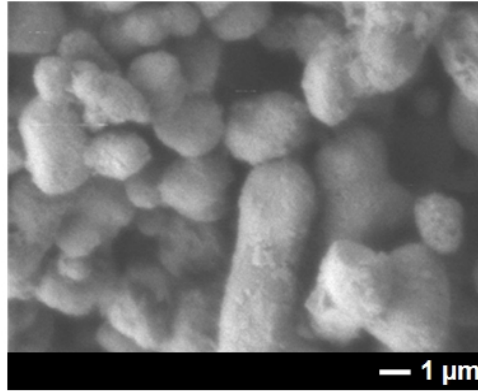


Figura 4.11. Partículas de polvo de titanio K2300

4.1.1.3. Preparación de suspensiones

Se han elaborado las suspensiones base alcohólica con varios porcentajes de titanio variando desde 0% a 100%. Las referencias de los recubrimientos han sido elegidas en función de la composición $AlTi_X$ donde “X” es el porcentaje en peso de TiO_2 en la suspensión. Las diferentes suspensiones de base alcohólica preparadas para la investigación se presentan en la Tabla 4.2.

La cantidad del dispersante ha sido elegida después de realizar los ensayos de sedimentación. El seleccionado (2%) corresponde al estado de mayor estabilidad de suspensión. Durante todo el proceso de elaboración, las suspensiones han estado bajo agitación magnética y pulsación por ultrasonidos.

Tabla 4.2. Composición de las suspensiones para proyección por SPS

Referencia material de partida	AlTi0	AlTi13	AlTi25	AlTi40	AlTi60	AlTi75	AlTi100
Medio utilizado	Etanol						
% peso del dispersante	2						
% peso de polvo en suspensión	10						

4.1.2. Suspensiones base acuosa

En la presente investigación se han utilizado las suspensiones base acuosa de partículas cerámicas de tamaño nanométrico de dos composiciones: Al_2O_3 y TiO_2 . Todas las suspensiones han sido suministrados por casa comercial Rating Evonik Degussa GmbH.

4.1.2.1. Suspensiones de alúmina

La suspensión de alúmina empleada en el presente trabajo viene referenciada por el suministrador como AERODISP® W 630. Las características físicas de la suspensión se reflejan en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Características de la suspensión de alúmina

Propiedad	Valor
Contenido en sólido (% peso)	30 ± 1
pH (DIN-EN-ISO 787/9)	3 - 5
Viscosidad Brookfield a 50 rpm (mPa s)	≤ 2000
Tamaño medio de aglomerados d_{50} (nm)	≤ 70
Densidad a 20 °C (g/cm^3)	1.27

Con el fin de realizar el análisis de estructura cristalina de las suspensiones se utilizó el método de difracción de rayos X, de manera análoga a la descrita para los polvos comerciales. Las muestras de polvo han sido obtenidas mediante secado por atomización de las suspensiones.

La estructura cristalina de los polvos no se ve alterada dado que la temperatura de trabajo del proceso de atomización no supera 150 °C. El patrón de difracción de rayos X del polvo de alúmina obtenido de la suspensión acuosa se presenta en la Figura 4.12. El análisis del espectro revela la presencia de las fases metaestables δ y γ del óxido de aluminio y, en menor medida, la correspondiente al hidróxido de aluminio, denominada gibbsita.

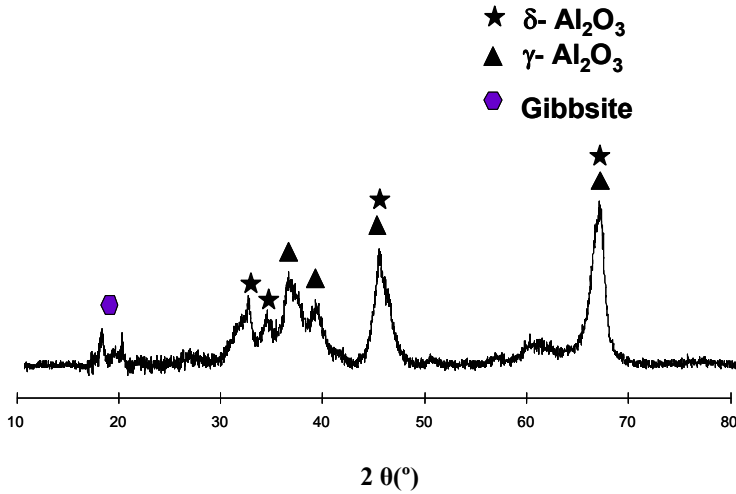


Figura 4.12. Patrón de DRX de la suspensión de alúmina

Un análisis complementario de la estructura cristalina, de la microestructura y la determinación de tamaño de partículas de las suspensiones se llevó a cabo mediante la observación de las muestras en un microscopio electrónico de transmisión utilizando el modo de difracción de electrones. Para este análisis fue utilizado un microscopio de transmisión modelo en la CM-10 de Philips.

La preparación de las muestras fue realizada diluyéndolas en agua destilada mediante vibración en equipo limpiador por ultrasonidos, y depositando una gota de la suspensión en la rejilla de cobre de mallado $50 \times 50 \mu\text{m}^2$, utilizada como portamuestras.

La imagen obtenida mediante TEM de las partículas procedentes de la suspensión de alúmina se muestra en la Figura 4.13, observándose los límites de partículas dispersadas que permiten comprobar el tamaño nanométrico del material.

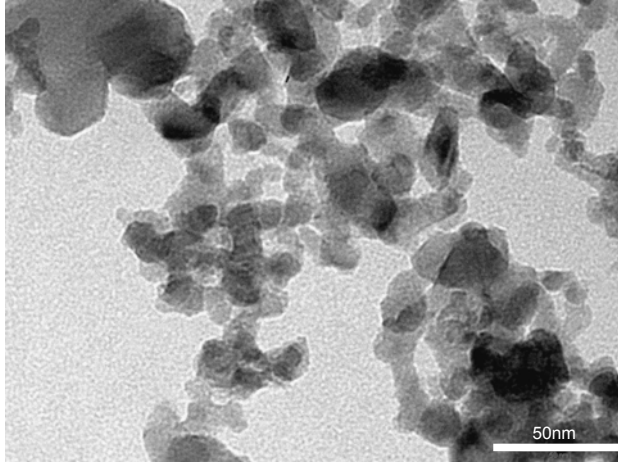


Figura 4.13. Partículas de polvo de alúmina vistas por TEM

4.1.2.2. Suspensiones de titanía

La suspensión de titanía empleada en el presente trabajo fue referencia por el suministrador como AERODISP® W 740X. Las características físicas de la suspensión de titanía presentados por el fabricante viene reflejados en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Características de la suspensión de titanía

Propiedad	Valor
Contenido en sólido (% peso)	40 ± 1
pH (DIN-EN-ISO 787/9)	5 - 7
Viscosidad Brookfield a 50 rpm (mPa s)	≤ 1000
Tamaño medio de aglomerados d_{50} (nm)	≤ 100
Densidad a 20 °C (g/cm^3)	1.41

El patrón de difracción de rayos X de la suspensión de titanía fue obtenido con los mismos parámetros establecidos para los anteriores patrones y en el mismo rango de barrido. El registro se muestra en la Figura 4.14. La suspensión de titanía está compuesta por dos fases: rutilo, la fase estable del óxido de titanio y minoritaria en la microestructura en éste caso; y anatasa, que es la fase metaestable y mayoritaria.

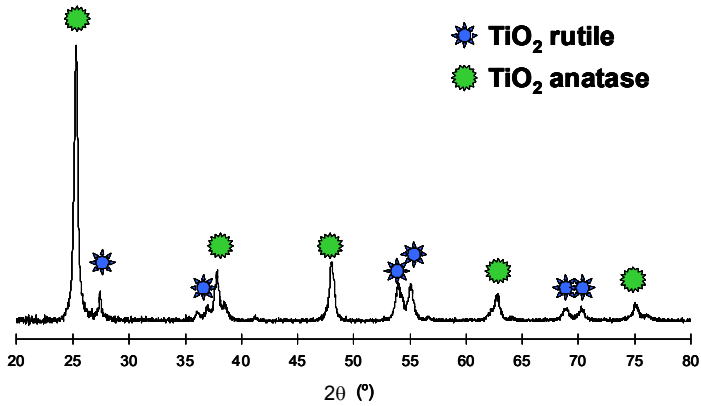


Figura 4.14. Patrón de DRX de la suspensión de titanía

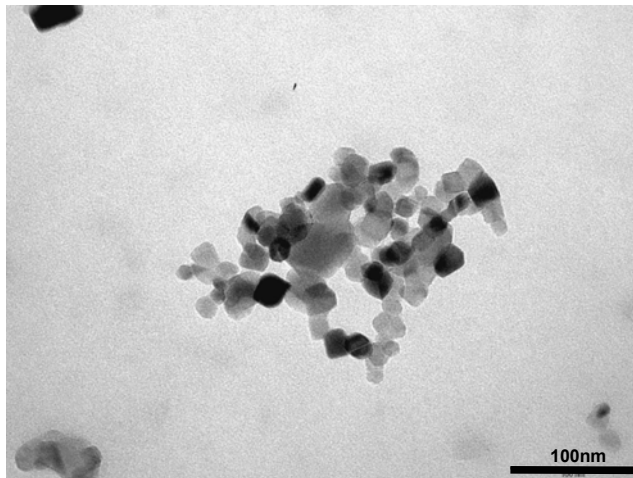


Figura 4.15. Partículas de polvo de titanía vistas por TEM

En la Figura 4.15 se presenta una imagen obtenida mediante TEM de un cúmulo de nanopartículas de óxido de titanía. Las imágenes de TEM han sido utilizadas para confirmar el rango de la distribución de tamaño de partículas de la suspensión dado por el suministrador del material. Según las medidas realizadas, el tamaño de partícula de titanía en la suspensión oscila alrededor de 20 nm.

4.2. Procesamiento de los polvos: Obtención de los polvos nanoestructurados densificados

4.2.1. Secado por atomización

La elección del polvo densificado se fundamenta por una parte en la bibliografía, que menciona la posibilidad de mejorar la homogenización química del recubrimiento, así como su microestructura, empleando un polvo densificado nanoestructurado. Estudios previos realizados anteriormente en el grupo de investigación han mostrado mejores resultados en los ensayos tribológicos con estos. Ello se presenta en el apartado 5.0.

El proceso de obtención del polvo nanométrico densificado consta de dos etapas: en primer lugar, secado por atomización de las suspensiones acuosas y obtención de unos aglomerados porosos, lo que se debe al pequeño tamaño de las nanopartículas de Al_2O_3 - TiO_2 . La segunda consiste en el tratamiento térmico de estos aglomerados en un rango de temperaturas de 900 ± 1350 °C.

El proceso de secado por atomización, “spray - drying”, es un proceso por el cual el flujo del material de partida (alimentación) se transforma en polvo seco por proyección de este material en medio caliente. En el proceso de secado por atomización se emplea el aire como gas desecado.

El secado por atomización fue llevado a cabo en un atomizador de tipo semi industrial, modelo Niro Mobile MinorTM, que se muestra en la Figura 4.16. El equipo permite utilización de dos tipos de corrientes de secado. El primero consta de dos flujos paralelos, uno de material y otro de aire, que se inyectan por parte inferior del atomizador. Ello permite aumentar el tiempo de residencia del polvo en la cámara de secado y mejorar la eficiencia de proceso. Este modo de operar está aconsejado por fabricantes para suspensiones de partículas finas de origen cerámico. El esquema de secado con este tipo de flujo está presente en la Figura 4.17.



Figura 4.16. Atomizador Niro Movile Minor™

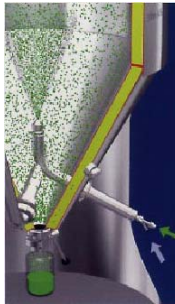


Figura 4.17. Boquilla con flujos paralelos

El segundo tipo de pulverización de la suspensión en el seno de la cámara del atomizador puede realizarse mediante una boquilla de discos neumática. En este caso, el aparato trabaja en contra-corriente, pues la boquilla se sitúa en la parte inferior de la cámara mientras la entrada de aire caliente se realiza por la zona superior de la misma, consiguiéndose así un mayor tiempo de residencia de las gotas en el interior de la cámara y mayor eficiencia en el secado. El fabricante recomienda esta modificación para materiales abrasivos. El esquema de boquilla de discos está presente en la Figura 4.18. El aparato puesto a nuestra disposición posee una capacidad de evaporación de 1 a 7 kg/h, dependiendo de las condiciones de trabajo.



Figura 4.18 Boquilla de discos

Para realizar un estudio pormenorizado de la evolución del tamaño de polvo seco y lograr la puesta a punto del equipo se llevaron a cabo pruebas preliminares utilizando muestras de suspensiones de alúmina y titania por separado, y mezclas en distintas proporciones a presión de aire de 0.9 a 0.6 bar. También fue propuesto añadir un elemento ligante a la suspensión, lo que permitiría incrementar el tamaño de las partículas además de aumentar la resistencia de las mismas. Como ligante se ha utilizado el alcohol polivinílico PVA en cantidad equivalente al 1.85 % de la masa de la suspensión. Realizadas las pruebas, y estudiados los resultados, se optó por un secado por atomización bajo las condiciones reflejados en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Condiciones de atomización.

T de entrada (°C)	T de salida (°C)	P aire (bar)	Bomba (%)
340	100	0,8	11

Así mismo las suspensiones de alúmina y titania fueron mezcladas y atomizadas en la proporción requerida. La barbotina se mantiene a la temperatura de 50 ± 2 °C y en movimiento continuo mediante un agitador magnético para evitar la segregación de material durante el proceso de secado por atomización.

4.2.2. Tratamientos térmicos

Los polvos obtenidos del secado por atomización, con y sin ligante, han sido sometidos a procesos de tratamientos térmicos con el fin de aumentar su densidad.

Todos los tratamientos se han realizado a las temperaturas 800, 900, 1000, 1100, 1150, y 1250 °C durante 1 hora. Para ello se ha contado con un horno de la casa comercial Carbolite. Se puso especial énfasis en que todas las muestras estuvieran sometidas a condiciones homogéneas de temperatura.

4.3. Fabricación de recubrimientos

4.3.1. Proyección de polvo por plasma atmosférico APS

La obtención de los recubrimientos con las materias primas de partida en forma de polvo se ha llevado a cabo mediante proyección por plasma atmosférico APS en un equipo que consta de una pistola F4-MB de Sulzer Metco, movida por un robot IRB 1400 de ABB, tal como muestra en la Figura 4.19. El equipo mencionado está ubicado en el Centro de Tecnología Cerámica de Castellón (ITC).



Figura 4.19. Equipo de proyección por plasma atmosférico

Las condiciones de proyección seleccionadas para el presente estudio son las que aconseja el fabricante del equipo para el polvo cerámico y que aparecen reflejadas en la Tabla 4.3. Con el fin de mejorar la adhesión al sustrato, éste último se precalienta a una temperatura de 200 ± 5 °C.

Tabla 4.3. Parámetros de proyección de plasma atmosférico

Ar, splm *	H₂, splm *	Gas portador, splm *	Polvo, g/min	V gas, mm/min	I arco, A	Dist. de proyección, mm
35	12	3.2	42	1000	600	120

(*) splm: standard pressure litre per minute; ó litro/minuto a presión normal.

Los recubrimientos obtenidos mediante proyección de polvo por plasma atmosférico (APS), se depositaron sobre un sustrato de acero inoxidable AISI 316L. Para garantizar una buena adherencia al sustrato su rugosidad tiene que ser del mismo orden que el espesor de las capas aplastadas o “splats”. Con este fin, las chapas del sustrato del acero inoxidable han sido granalladas con corindón hasta obtener la rugosidad de 1.69 μm . Además de la preparación superficial, se aplicó posteriormente sobre el sustrato una capa de anclaje en aleación base níquel, marca comercial, AMDRY 995C, así mismo proyectada por APS.

4.3.2. Proyección de suspensión por plasma atmosférico SPS

La obtención de recubrimientos de suspensión por plasma se realizó en el centro de los Procedimientos Cerámicos y de Tratamientos de Superficie de Limoges (Francia) (Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS)). Se ha empeado un equipo comercial Multicoat de Sultzer Metco. Este ha sido dotado de un dispositivo propio que permite la inyección del líquido en el chorro de plasma, tal como se muestra en la Figura 4.20.

La pistola de plasma usada para la proyección fue del tipo F4MB, la misma que en la proyección por APS. Los recubrimientos obtenidos por SPS se han efectuados con los parámetros de proyección se presentan en la Tabla 4.4.



Figura 4.20. Módulo de eyección de la suspensión en el chorro de plasma

Tabla 4.4. Parámetros del proceso de la proyección por SPS

Referencia material de partida	P1	S1	S2	S3
Medio utilizado	Etanol	Agua		
Distancia de proyección (mm)	30	30	30	40
Carga en polvo, % mas.	10	30	10	10
Gases plasmógenos (NL/min)	Ar (40) He (20)			
Corriente (A)	600			
Tensión (V)	44,1	46,2	45,6	45,6
Entalpía de plasma (MJ/kg)	14,7	15,3	12,4	15
Velocidad de pasada (mm/s)	25			
Velocidad de proyección (m/s)	1			
Paso entre pasadas (mm)	10			
Tiempo proyección (min)	2			

Se han empleado dos tipos de suspensiones como materia prima de partida. La suspensión preparada previamente en medio etanol a partir del polvo comercial con tamaño de partícula submicrométrico, referenciado P1, y una mezcla de suspensiones comerciales base acuosa, en una proporción 87% de alúmina y 13% de titania, con tamaño de partículas de orden nanométrico, referenciadas S1 – S3. El sustrato ha sido precalentado hasta una temperatura de 300 ± 2 °C. El tiempo de precalentamiento no supera 40 segundos.

Para la obtención de los recubrimientos a partir de las suspensiones mediante proyección por SPS se utilizó como sustrato un acero al carbono XC 38. El espesor de las capas aplastadas de este tipo de recubrimiento es del orden micrométrico. Así pues, fue necesaria una preparación superficial del sustrato mediante pulido hasta $Ra < 0,1$ μm , y lavado previo a la proyección en un baño de acetona agitada por un equipo de limpieza por ultrasonidos. La elección del acero de medio carbono XC 38 se debe a que no es necesaria la aplicación de la capa de anclaje, además de un menor coste económico desde el punto de vista industrial.

4.4. Técnicas de caracterización

La caracterización microestructural de todos los materiales obtenidos se llevó a cabo en función de las técnicas de caracterización disponibles tanto en la Universidad Politécnica de Valencia como en otras instituciones. La caracterización comienza con una descripción del proceso de preparación de las muestras a ser estudiadas según las distintas técnicas empleadas. Luego se describe cada técnica por separado y su aplicación específica. Las técnicas de observación directa empleadas fueron:

- Microscopía óptica, MO.
- Microscopía electrónica de barrido, MEB, y difracción de electrones retrodispersados, EBSD.
- Microscopía electrónica de alta resolución con emisión de campo como fuente de electrones, EC MEB.
- Microscopía electrónica de transmisión, MET.

- Como estudio complementario se llevaron a cabo análisis composicional de las muestras mediante el microanálisis de energías dispersadas de rayos X, EDXS.

Preparación metalográfica de los recubrimientos

La metodología empleada para la preparación de muestras de los recubrimientos cerámicos para su observación, tanto por microscopía óptica como por microscopía electrónica, es muy semejante a la utilizada para otros materiales, pero siguiendo las recomendaciones del caso. Se debe tener mayor cuidado durante la preparación al tratarse de muestras constituidas por un recubrimiento cerámico cuya dureza es muy superior a la del sustrato metálico sobre el que está depositado.

De esta manera, el corte de las muestras puede producir el desprendimiento del recubrimiento y alterar los resultados de la observación. Por otro lado, un exceso en el tiempo de desbaste puede dar lugar al agrietamiento del recubrimiento y desprendimiento de partículas del recubrimiento. Al ser arrastradas provocan unas rayas profundas en el sustrato, conocidas como “colas de cometa”. Este defecto se suele dar en materiales con fases o partículas de dureza muy distinta, de forma que las fases blandas se pulen con mayor rapidez que las duras. Las superficies de ambas quedan a distinta profundidad, provocando problemas de enfoque en el microscopio óptico.

Para la preparación de las muestras se utilizaron los cortes transversales de los recubrimientos realizados en una cortadora automática de precisión Accutom-5 de Struers. El disco de corte utilizado, de 127 mm de diámetro, fue de acero con filo abrasivo de diamante, adecuado para corte de materiales cerámicos y carburos sinterizados con dureza superior a 800 HV. La velocidad de avance utilizada fue de 10 $\mu\text{m/s}$.

Las muestras cortadas fueron embutidas en resina termoplástica de polimetacrilato de metilo de casa comercial Buehler utilizando una prensa de embutición en caliente LaboPress-3 de la casa Struers.

Los parámetros de la embutición están representados en la Tabla 4.5. Así, se obtiene una probeta de 25 mm de diámetro y 15 ± 5 mm de altura, dependiendo del tamaño de la muestra a embutir, adecuado para llevar a cabo los diversos pasos de la preparación metalográfica.

Tabla 4.5. Parámetros de embutición

Ciclo térmico	Calentamiento	Enfriamiento
Carga, kN	15	-
Temperatura, °C	180	Grado bajo
Tiempo, min	6	8

La secuencia de preparación superficial de la muestra está elegida según las recomendaciones para la preparación de los recubrimientos de alúmina fabricados por proyección por plasma atmosférica. Consiste en tres etapas: desbaste grueso, lijado fino y pulido especular. El orden detallado de éstas se refleja en la Tabla 4.6. La desbastadora para la primera y segunda etapa fue LaboPol-21 de Struers. Para el pulido se empleó un equipo análogo.

Tabla 4.6. Secuencia de preparación metalográfica

Etapas	Tipo de abrasivo	Tamaño de abrasivo	Medio de lubricación	Tiempo, min
Desbaste	SiC	Clase 220	Agua	Hasta aplanar
	SiC	Clase 500	Agua	3
Lijado	Diamante	6 μm	Aceite	5
Pulido	Diamante	3 μm	Aceite	8
	Diamante	1 μm	Aceite	5
	Diamante	0.25 μm	Aceite	3
	Suspensión coloidal acuosa de SiO_2	0.05 μm	Agua	1

En la presente investigación se utilizó el microscopio óptico Nikon Microphot FX, con una resolución equivalente a 1000 aumentos, en cualquiera de las herramientas de observación mencionadas.

4.4.1. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La observación utiliza un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6300 equipado con una microsonda de análisis por energías dispersivas de rayos X, Link, de Oxford Instruments, para la identificación y cuantificación de elementos químicos que constituyen las fases. Esta técnica permite abordar varios aspectos en el análisis de la microestructura del material. En primer lugar, resolver estructuras finas, observar la morfología y revelar la topografía de los recubrimientos por barrido con electrones secundarios. En segundo lugar, determinar la distribución de los elementos constituyentes mediante levantamiento de mapas a partir de los espectros característicos de las muestras, aprovechando el barrido con electrones retrodispersados. Los elementos de diferente peso atómico proporcionan un contraste distinto. Además, se realiza el microanálisis de los elementos constituyentes.

En el caso de los recubrimientos cerámicos se ha trabajado principalmente barriendo con haces de electrones retrodispersados para la adquisición de una imagen de calidad, dificultada debido a que el gran contraste entre el sustrato metálico y el recubrimiento cerámico. También se ha comprobado la calidad de la unión entre el sustrato y el recubrimiento para comprobar el efecto que puede tener algún parámetro de proyección y/o deformación sufrida por el material durante el proceso de fabricación.

4.4.2. Microscopía electrónica de barrido de alta resolución (FE- SEM)

Por parte del material estudiado posee un tamaño de partícula de orden nanométrico, lo que obliga el empleo de un microscopio electrónico de barrido de alta resolución. Se ha aplicado un JEOL 7400 F en esta investigación. Este equipo trabaja utilizando como fuente de electrones un cañón de emisión de campo, Field Emission Gun FEG, proporcionando haces de electrones de alta o baja energía más focalizados, lo que permite mejorar la resolución espacial, minimizar cargas electrostáticas sobre el espécimen a observar, y un menor daño físico o morfológico en muestras sensibles.

Los detectores posibilitan obtener imágenes de alta resolución, trabajando a bajo vacío y un voltaje en el rango de los kV muy bajo, sin necesidad de metalizar las muestras. Así es posible visualizar aspectos de materiales cerámicos no conductores, siempre a escala nanométrica. Este microscopio se utilizó para la observación de las fracturas de los recubrimientos con partículas de tamaño nanométrico obtenidas por SPS, así como para la observación de los polvos de partida submicrométricos.

4.4.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto cuya imagen se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra. Los microscopios electrónicos de transmisión son los que poseen una mayor capacidad de ampliación. Como contrapartida, la preparación de las muestras para ser observadas es muchísimo más costosa y laboriosa. Además del microscopio CM-10 Philips también se dispuso de un microscopio JEOL 2010 LAB6 de alta resolución. La tensión nominal de trabajo de este equipo es 200 kV.

Ambos equipos fueron empleados para la observación de la microestructura de los polvos y los recubrimientos. Como ya se ha mencionado previamente, la preparación de las muestras para su observación en el microscopio electrónico de transmisión es laboriosa y distinta a lo descrito en el apartado 4.2.1. Esto es debido a las reducidas dimensiones de las muestras, discos de 3 mm de diámetro, y buscando el mínimo espesor posible para no introducir deformaciones y desperfectos en el material. El corte se realizó con mayor cuidado y se lograron muestras con espesores no mayores de 400 micrómetros. A continuación se llevó a cabo la reducción de espesor mediante desbaste sucesivos con lijas de grit 500 ($\leq 23 \mu\text{m}$), 1000 ($\leq 10 \mu\text{m}$), y 2400 ($\leq 3 \mu\text{m}$). El desbaste se realizó sobre la cara del sustrato. Al reducir la muestra hasta un espesor inferior a $100 \mu\text{m}$ se procede a troquelarla en forma de disco de 3 mm de diámetro.

La siguiente etapa consiste en el adelgazamiento final de una zona representativa de la muestra hasta un espesor del orden de nanómetros. Las técnicas utilizadas para esta investigación fueron adelgazamiento mecánico y bombardeo iónico. Para el

primero se utilizó un aparato de adelgazamiento por molienda y desbaste o “Dimpling Grinder”, el cual consta de un pequeño disco giratorio vertical de cobre, montado sobre un brazo de presión controlada y de un plato horizontal, también giratorio, sobre el cual es montado el conjunto muestra-portamuestra.

La superposición de los movimientos de plato y disco consigue la formación de una depresión en la zona central de la muestra. Esta depresión, es controlada por un detector que detiene el movimiento una vez alcanzado el espesor deseado, 10 μ m. Una pequeña cantidad de pasta de diamante de 1 μ m se agrega al disco para facilitar su acción de desbaste.

Una vez obtenido el espesor deseado, la muestra es introducida en un equipo de bombardeo iónico dual. En esta investigación se utilizó el equipo de la casa Fischione Instruments modelo 1010. En interior del mismo, un gas inerte, típicamente argón, es ionizado y luego acelerado hacia la superficie expuesta de la muestra con una energía entre 2-6 kV. Los iones inciden a bajo ángulo, $\leq 12^\circ$, mientras rota el espécimen. Estos iones desprenden material a una velocidad de desgaste controlada. Se aporta nitrógeno como gas de refrigeración para eliminar posible efectos por inducción de calor.

4.4.4. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X se ha realizado utilizando un difractómetro de modelo BRUKER D8 Advance. Las muestras de polvo se preparan en forma de pastilla compactada a mano. En el caso de los recubrimientos, se estudia la muestra en superficie, sin haber sido sometida a un proceso de pulido.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X, de longitud de onda conocida, sobre una muestra. El haz de rayos se difracta y se refleja con ángulos característicos de los planos de los cristales, obteniéndose el correspondiente difractograma. A partir de éste, se identifican las especies mineralógicas presentes utilizando la base de datos PDF-2 (2004) suministrada por la International Center for Diffraction Data y los programas informáticos EVA de Bruker y X'Pert HighScore de Panalytical.

Las condiciones de trabajo empleadas fueron: tensión 40kV, corriente del generador 45mA, y radiación $K\alpha$ del cobre ($\lambda = 0.1540560$ nm). Los datos se recopilan con un difractómetro de geometría Bragg-Brentano (θ/θ), con un barrido de ángulo 2θ entre 20 y 90° , con una cadencia de 0.015 a 2 segundos por paso. La óptica del difractómetro es un sistema primario de rendijas Soller y una abertura fija de 0.5 mm. Se utiliza un detector de estado sólido PSD (VANTEK, BRUKER).

4.4.5. Determinación de la porosidad

4.4.5.1. Análisis de imagen

Las imágenes obtenidas por microscopía óptica y electrónica de barrido pueden utilizarse para estimar la porosidad. La medida de porosidad se realiza conforme a la norma ASTM E 2109 – 1, aplicando el programa específico de análisis de imagen Visilog V5.3. El programa extrae, analiza, y evalúa cuantitativamente la información de la imagen digitalizada. El proceso de evaluación de la porosidad se realiza en cinco pasos básicos:

- Captura de la imagen. En nuestro caso por microscopía óptica.
- Calibración de la imagen.
- Segmentación de la imagen: elección de zonas representativa de interés.
- Medida y recuento de objetos, poros en nuestro caso.
- Análisis de objetos y obtención de datos.

4.4.5.2. Porosimetría por inyección de mercurio

La distribución de tamaño de poros en los polvos atomizados y tratados térmicamente se realizó mediante porosimetría por inyección de mercurio. Se trata de una técnica indirecta para la caracterización morfológica de materiales porosos. Permite obtener la distribución de porosidad en función del tamaño aparente de acceso a los poros. Este método es relativamente rápido y sencillo para la determinación de la estructura de los espacios vacíos de los materiales: materiales pétreos, cerámicos, de construcción, productos farmacéuticos, catalizadores, absorbentes y etc..

La técnica se basa en los fenómenos de capilaridad generados por los líquidos que no mojan los sólidos con los que están en contacto. Así, un líquido como el mercurio que no penetra espontáneamente en los conductos capilares, precisa una presión P para su introducción. Ésta es inversamente proporcional al radio r de los mismos:

$$r = \frac{2\sigma}{P} \cos \alpha \quad (4.1)$$

Donde: σ es la tensión superficial del mercurio, y α el ángulo de contacto sólido-líquido. El ensayo porosimétrico consiste en inyectar mercurio a presión y registrar el volumen de mercurio absorbido. Para cada intervalo de presión considerado, el volumen de mercurio absorbido nos indica el volumen de poros de la muestra que tienen un determinado intervalo de tamaño de acceso. Las presiones aplicadas se sitúan frecuentemente entre 10 kPa y 200 MPa. De acuerdo con la expresión (4.1), se obtiene la distribución del volumen de poros conforme a un rango de acceso de poro 75 μm a 3.7 nm. Además de la curva de distribución del volumen de poros que presenta la muestra en función del tamaño de acceso a los mismos, este ensayo permite obtener otros parámetros del sistema poroso como porosidad accesible al Hg, porosidad atrapada, eficacia del drenaje, superficie específica y etc.

4.4.6. Determinación de la microdureza

Para evaluar la dureza experimentada por los recubrimientos, se llevaron a cabo ensayos de microdureza Vickers HV en determinadas zonas de las muestras. El indentador de diamante tiene forma de pirámide, con un ángulo entre caras de 136°. Una vez obtenida la huella del mismo sobre la superficie del material, se cuantifica la dureza midiendo el promedio de las diagonales de la huella d medidas en μm y tomando en cuenta la carga F aplicada en gf, según la expresión:

$$HV = 1854 \frac{F}{d^2} \quad (4.2)$$

Un corte transversal de las muestras a ensayar se prepara previamente mediante embutición en metacrilato. Se desbasta y se pule del mismo modo que para la preparación metalográfica citada anteriormente. La medición se realiza utilizando el

durómetro MATSUZAWA MHT2. La carga aplicada en todos los casos fue de 50 gf, durante un tiempo de 15 segundos, según la norma ISO 3878. Se han realizado 10 indentaciones por muestra.

4.4.7. Nanoindentación

La determinación de las propiedades mecánicas de los recubrimientos de muy bajo espesor, como son los obtenidos a partir de las suspensiones, se practica en el nanoindentador modelo G200 de la empresa MTS Nano Instrument, equipado con un módulo Nanovisión™ para las tareas propias de este trabajo, Figura 4.21.



Figura 4.21. Nanoindentador para determinación de propiedades mecánicas

En este caso el penetrador utilizado una punta de diamante tipo Berkovich. Se trata de una pirámide de tres caras destinada a realizar indentaciones a muy baja profundidad. El área de trabajo fue elegida mediante observación por microscopía óptica. Para la localización de las indentaciones con precisión se ha utilizado un modulo de Nanovision™ que permite escaneo de la zona por microscopia de fuerza atómica (AFM) y adquisición de los imágenes en 3D de la zona escaneada.

Las indentaciones se han efectuado en los cortes transversales de los recubrimientos utilizando una cabeza de nanoindentador tipo XP, que permite hacer indentaciones con una resolución de carga de 50 nN y aplicar carga máxima hasta 500 mN.

Los ensayos de nanoindentación fueron realizados bajo la modalidad “Continuous Stiffness Measurement” o CSM, siendo las condiciones de medida 2 nm de desplazamiento armónico y 75 Hz de frecuencia armónica. Todas las indentaciones han sido programadas para alcanzar una profundidad de 200 nm.

La secuencia de carga/descarga ha seguido una programa estándar en tres fases: (I) carga a la velocidad de $5 \mu\text{Ns}^{-1}$ hasta alcanzar la profundidad máxima programada; (II) mantenimiento de la carga máxima durante 10 s con el fin de liberar toda deformación plástica; (III) descarga hasta el 90% de la carga máxima y mantenimiento de la carga durante 10 s con el fin de corregir la posible deriva térmica.

Durante los ensayos se registran medidas de la profundidad de penetración del indentador durante la carga y descarga sobre la superficie del recubrimiento. Con los datos se obtiene la curva llamada P-h, presentada en la Figura 4.22.

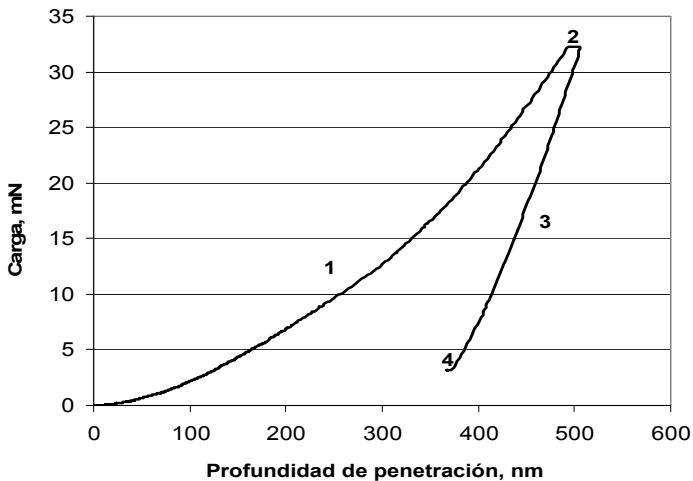


Figura 4.22. Curva p-h obtenido de la muestra P1

La primera parte de la curva, (1) en la Figura 4.22, corresponde al momento de carga de material. En este punto, la carga máxima (2) se mantiene constante durante 10 s que corresponde a la deformación por fluencia de material. Después prosigue la respuesta de material durante el descarga (3). Al final de esta etapa (4), la carga se mantiene constante por la segunda vez durante 10 s para registrar el derivado térmico del material. Analizando las curvas P-h deducimos los valores de dureza H y módulo E, aplicando las siguientes ecuaciones:

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (4.3)$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} S}{2 \sqrt{A}} \quad (4.4)$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (4.5)$$

Donde P_{\max} es la carga máxima alcanzada en la indentación, h el desplazamiento de la punta de indentador, A el área de contacto proyectada, S (dP/dh) la rigidez del contacto, ν el coeficiente de Poisson del material ensayado y E_r el módulo elástico reducido. Teniendo en cuenta que la rigidez del indentador no es infinita, E_i y ν_i son el módulo y el coeficiente de Poisson del indentador, cuyos valores son respectivamente 1017 GPa y 0.07.

Una vez finalizado el experimento, se corrigieron los resultados para obtener un buen punto de contacto. Aunque el sistema es muy sensible, en algunas medidas la detección de superficie puede variar en algunos nanómetros, debido a las fuerzas de corto alcance, vibraciones ambientales y otros. Mediante la señal de rigidez de contacto, S, se verificó el punto de contacto de cada test. El control del nanoindentador y el análisis de resultados se realizaron mediante el software Nanosuite de Agilent Technologies.

4.5.8. Rugosimetría

La rugosidad de los recubrimientos es un parámetro importante con influencia en el comportamiento tribológico del material. En el presente trabajo se ha medido la rugosidad inicial de las muestras proyectadas y después de preparación de la muestra

para ensayos de ball-on disc. La rugosidad superficial se mide mediante el rugosímetro Perthometer M2 de la marca Mahr. Se ha cuantificado el parámetro de la desviación media aritmética según la norma ISO 4287-1984, cuya definición es el promedio aritmético del valor absoluto del perfil $|Y_i|$ del recubrimiento. Obedece a la expresión:

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |Y_i| \quad (4.6)$$

4.5.9. Tribología

Para los ensayos de desgaste de los recubrimientos cerámicos se utilizó un tribómetro de la marca CSM Instruments. Dado que los espesores de algunos de los recubrimientos fueron muy bajos el tribómetro ha sido equipado con un tubo del aire comprimido con el fin de eliminar los restos del material desgastado. En la Figura 4.23 se muestra el montaje del ensayo con el tubo del aire comprimido.

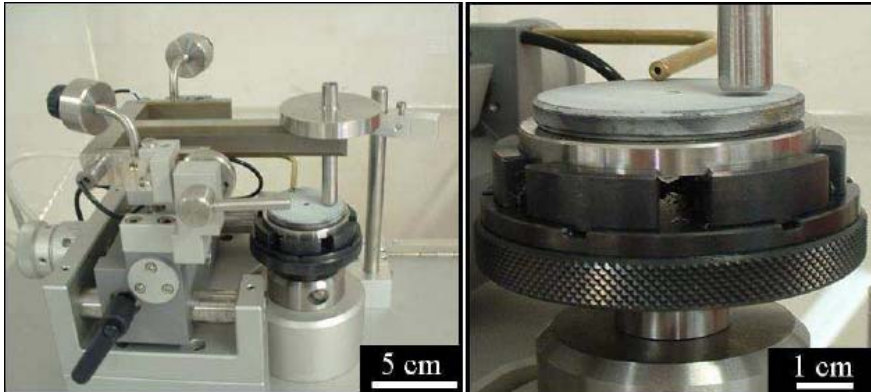


Figura 4.22. Equipo del tribómetro con el tubo del aire comprimido

Las condiciones del desgaste con los recubrimientos obtenidos han sido: la velocidad de deslizamiento en 0.1 m/s, el recorrido de 500 m y el tipo de bola alúmina de 2400 HV, la cargas empleadas han sido 5 y 10 N. El desgaste se midió en función de la pérdida de material mediante los cálculos del área de la huella obtenida después del ensayo.

El coeficiente de rozamiento se determina a través de la medida de la deflexión del brazo elástico de alta tenacidad con ayuda de dos células de carga, una para la fuerza tangencial y otra para la fuerza normal. El desgaste es medido en función de la pérdida de material de la probeta mediante diferencias de masas antes y después de cada ensayo.

Debido a la imposibilidad de medir con precisión la masa desgastada durante ensayo de los recubrimientos obtenidos, se optó por determinar la cantidad de material desprendido en función de la distancia recorrida durante el movimiento relativo midiendo el perfil de la huella de desgaste generada por el pin. La tasa de desgaste K_v se calcula aplicando la ecuación empírica de Lancaster [132] como se muestra en la ecuación (4.7), al observar un desgaste poco significativo en las bolas empleadas.

$$k_v = \frac{V_{wear}}{F_N \times S} \quad [mm^3 N^{-1} m^{-1}] \quad (4.7)$$

Donde V_{wear} en m^3 es volumen del material removido de superficie de la huella de desgaste, F_N en N la fuerza sobre el tribopar normal al plano de fricción, y S en m la distancia de deslizamiento.

La fiabilidad de los ensayos de desgaste depende fuertemente del estado superficial de la muestra. Las condiciones de preparación de las muestras para los ensayos se detallan a continuación. La preparación superficial se realiza de forma manual, con lijas de grano 120, 400 y 1000, aproximadamente 5 minutos en cada lija. Se comprueba por microscopía óptica que la preparación es uniforme en todas las muestras. A continuación se limpian las superficies con jabón y se desengrasan con acetona en un equipo de ultrasonidos durante 5 minutos. Antes de realizar los ensayos se mide la rugosidad. En cada ensayo se anotan los parámetros medioambientales, tales como temperatura y humedad relativa.

4.5.10. Ensayos de flexión asistidos por emisión acústica

Los ensayos se realizaron en una máquina universal de ensayos Instron 4202, bajo la modalidad de cuatro puntos. Las muestras se colocan con la capa de recubrimiento sobre el útil de apoyo. Las dimensiones de las probetas son 49 ± 1 mm de largo y 8.0 ± 0.5 mm de ancho. La relación longitud entre apoyos / espesor de muestra

es 16:1. En el ensayo a 4 puntos, Figura 4.24, la relación de distancias entre los dos rodillos de carga y los de apoyo es 1:2.

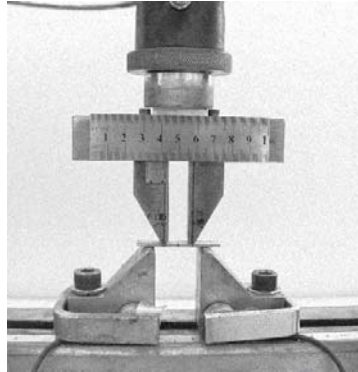


Figura 4.24. Útil de flexión a 4 puntos, con los captadores de EA

Los registros de emisión acústica se obtienen simultáneamente con los de flexión mediante un equipo de emisión acústica Vallen AMSY-5. Los sensores o captadores son tipo del AEP4 presentan una frecuencia de resonancia de 150 kHz, preamplificación de 34 dB y umbral de detección 40 dB, que se colocan en los extremos de la base del soporte del útil de flexión, dadas las dimensiones de las muestras. El ensayo de flexión concluye al observar visualmente delaminación del recubrimiento.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En primer lugar se exponen de manera resumida los resultados obtenidos durante estudios previos de esta investigación. En la discusión se establecerán las relaciones entre cada una de las variables involucradas, tomando como referencia las experiencias presentadas en el panorama científico.

En la primera etapa de esta investigación se obtiene recubrimientos a partir del polvo nanestructurado densificado y reconstruido mediante secado por atomización de las suspensiones comerciales de alúmina y titania.

En la segunda etapa se obtuvieron recubrimientos mediante proyección directa de la suspensión por plasma atmosférico.

Todo ello nos permitirá establecer las oportunas comparaciones entre los depósitos obtenidos y el procedimiento de proyección empleado.

5.0. Estudios previos

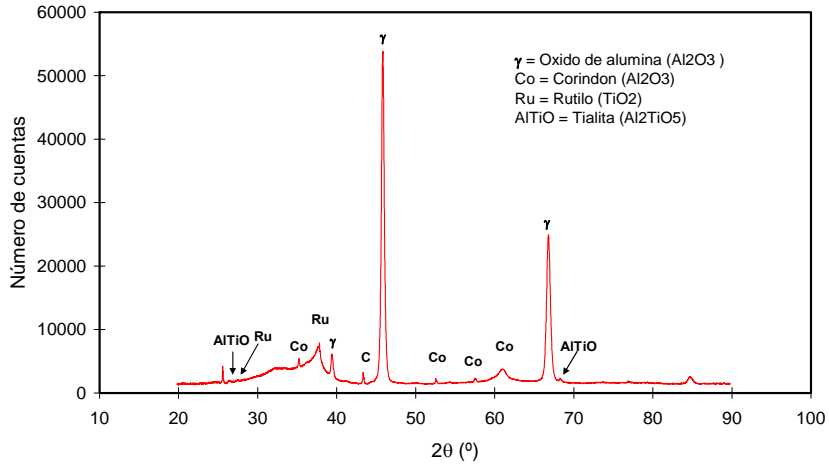
Se han investigado los recubrimientos cerámicos base alúmina – titania, de composición en peso 87% Al_2O_3 - 13% TiO_2 , proyectados mediante plasma atmosférico APS a partir de tres tipos de material comercial, con distinto tamaño de partícula:

- micrométrico
- nanoestructurado densificado reconstituido
- nanométrico

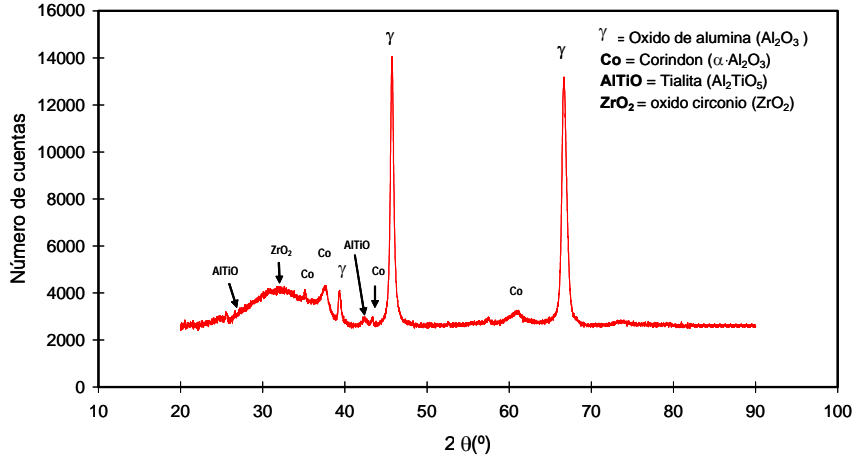
Se han evaluado la microestructura y propiedades mecánicas de los recubrimientos obtenidos y su relación con los parámetros del proceso de fabricación. Los resultados del trabajo permitieron llegar a las conclusiones presentes a continuación.

Los recubrimientos obtenidos por APS presentan una morfología y microestructura en la que la alúmina cristaliza en la fase metaestable de γ sin importar las fases presentes en el polvo inicial.

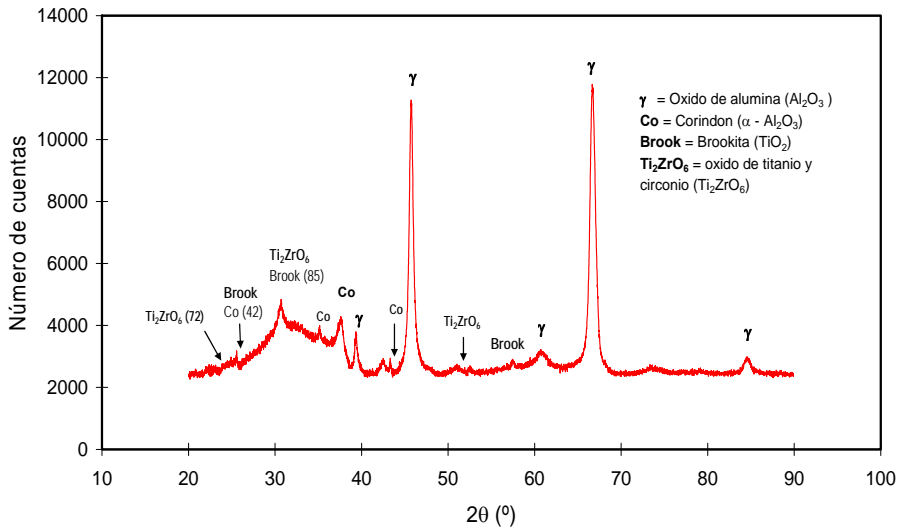
En el recubrimiento micrométrico y nanométrico aparece el compuesto Al_2TiO_5 denominado tialita, que se forma durante el proceso de deposición., tal como se observa en el espectro de DRX en la Figura 5.1. Este compuesto no ha sido detectado en el recubrimiento obtenido a partir de polvo nanoestructurado densificado.



a)



b)



c)

Figura 5.1. Espectro de DRX de los recubrimientos APS: a) micrométrico, b) nanométrico c) nanoestructurado densificado.

Se han observado tres tipos distintos de microestructura para los recubrimientos micrométrico, nanométrico y nanoestructurado densificado, que se detallan a continuación:

- El recubrimiento micrométrico presenta la microestructura laminar de capas aplastadas o “spalt” de solución sólida de titania y alúmina de composición variable, microfisuras perpendiculares a las capas, debidas a las tensiones térmicas y porosidad interlaminar, tal como se aprecia en la Figura 5.2.

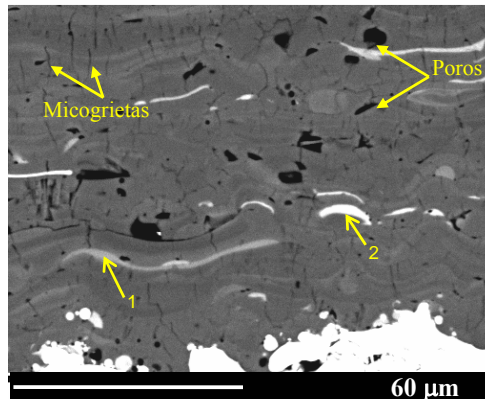


Figura 5.2. Microestructura del recubrimiento micrométrico comercial APS

Las capas de color gris claro (1) tienen un contenido de titanía más elevado. Las capas blancas (2) corresponden a las salpicaduras de la capa de anclaje según determine por el análisis de EDX.

- El recubrimiento nanométrico tiene una estructura “dúplex”, que incluye partículas parcialmente fundidas del polvo inicial entre las capas aplastadas, Figura 5.3. Estas partículas presentan dos tipos de morfología: una dendrítica y redondeada, otra porosa y alargada, tal como muestra el detalle de la Figura 5.3. Su origen reside en el tamaño inicial del aglomerado poroso de partículas de partida.

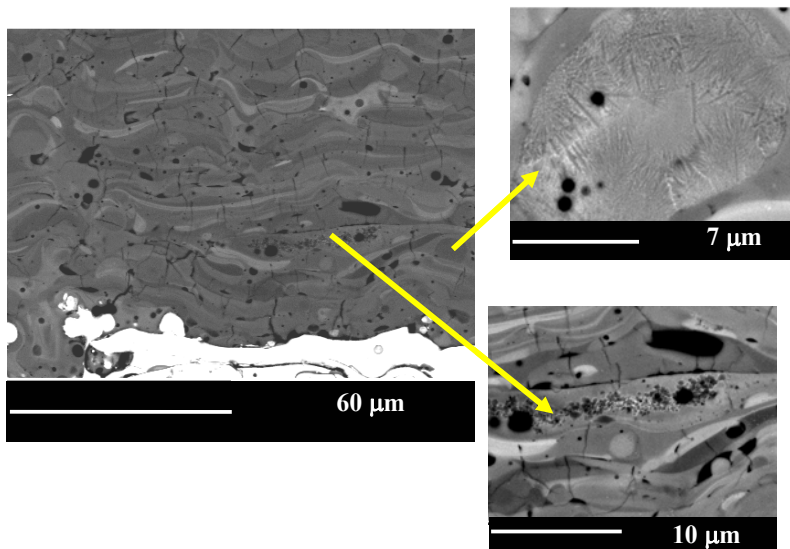


Figura 5.3. Microestructura del recubrimiento obtenido de polvo nanométrico comercial proyectado por APS

- El recubrimiento nanoestructurado densificado comercial posee una microestructura similar a la del polvo nanométrico, pero diferenciado por el tamaño de las partículas parcialmente fundidas, y la presencia de partículas no fundidas con las microestructuras detectadas en el polvo inicial: dendrítica y celular, tal como se detalla en la Figura 5.4.

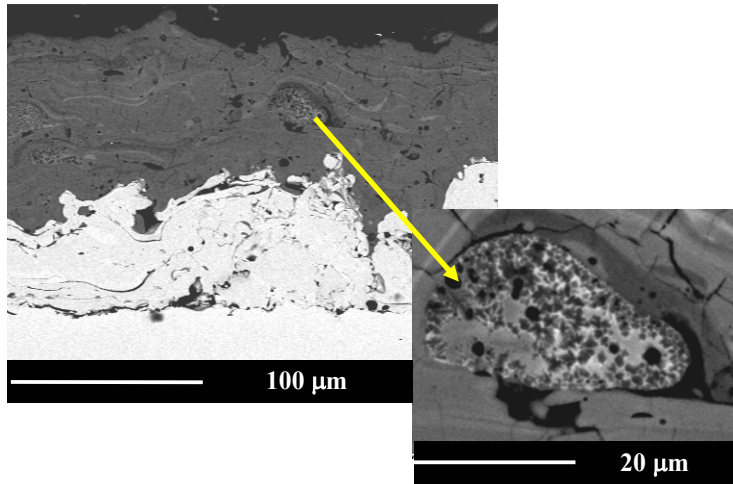


Figura 5.4. Microestructura del recubrimiento obtenido por APS con polvo nanoestructurado densificado comercial.

La Figura 5.4 muestra el rango de valores de porosidad y rugosidad media R_a obtenidos para cada uno de los recubrimientos obtenidos. Se aprecia un rango de rugosidad algo mayor en el densificado, si bien las diferencias son ligeras en la mayoría de zonas y muestras medidas. La mayor porosidad se encuentra en el recubrimiento micrométrico, con un rango más estrecho. Mientras que es el densificado nanoestructurado la porosidad es menor, y muy similar a la del recubrimiento nanométrico.

Tabla 5.1. Valores de porosidad y rugosidad media de los recubrimientos

Recubrimientos	Micrométrico	Nanométrico	Densificado nanoestructurado
Porosidad, %	6.7 - 7.1	3.9 - 5.5	3.0 - 7.5
Rugosidad, μm	3.6 - 5.8	4.0 - 5.9	4.0 - 7.0

Con el fin de evaluar la mejora de adherencia al sustrato se proyectó previamente sobre el sustrato una capa de anclaje, de aleación base níquel 995C del catálogo de AMDRY. La comparación de las propiedades de los recubrimientos proyectados con y sin capa de anclaje demuestra que la presencia de la capa de anclaje

rebaja los valores de porosidad en todos los recubrimientos un 2% aproximadamente, independientemente del tipo de polvo de proyección. La presencia de capa de anclaje mejora la adherencia entre el recubrimiento y el sustrato en todos los casos.

Respecto a las propiedades mecánicas de los recubrimientos, estos estudios previos ponen en evidencia que es necesario adecuar las condiciones de proyección a cada tipo de material de partida para obtener los máximos valores en cada depósito. Cuando estos se optimizan, labor llevado a cabo por el Instituto de Tecnología Cerámica de Castellón, el recubrimiento nanoestructurado densificado ha mostrado valores superiores de dureza y resistencia al desgaste al compararlos con los correspondientes a los recubrimientos micrométricos.

Sin embargo, los recubrimientos obtenidos del polvo nanométrico, que no están influidos por el cambio de los parámetros de proyección utilizados en el presente trabajo muestran valores pobres de dureza, alta porosidad, y baja resistencia al desgaste.

Técnicamente, la obtención de los recubrimientos a partir del polvo nanométrico comercial tiene muchas dificultades debido a la baja fluidez del material y eficiencia del proceso causada por la baja inercia de las partículas. En la Tabla 5.2 se muestra el rango de valores de dureza, tasa de desgaste y coeficiente de rozamiento obtenidos para cada uno de los recubrimientos depositados por APS.

Tabla 5.2. Rango de valores de las características mecánicas de los recubrimientos APS

Recubrimiento	Micrométrico	Nanométrico	Densificado nanoestructurado
Dureza, HV	640 - 880	610 - 895	500-1200
Tasa de desgaste, 10^{-10} kg/N·m	2.50 – 10.0	1.7 - 16.8	1.50 -22.0
Coefficiente de rozamiento, μ	0.68 – 0.77	0.66 - 0.58	0.49 - 0.83

En los ensayos de resistencia a flexión a 4 puntos de estos depósitos se ha estudiado el mecanismo de agrietamiento y destrucción de los mismos a través del

análisis de los registros de emisión acústica obtenidos, tal como se muestra en la Figura 5.5 para los tres materiales comerciales de partida proyectados por APS.

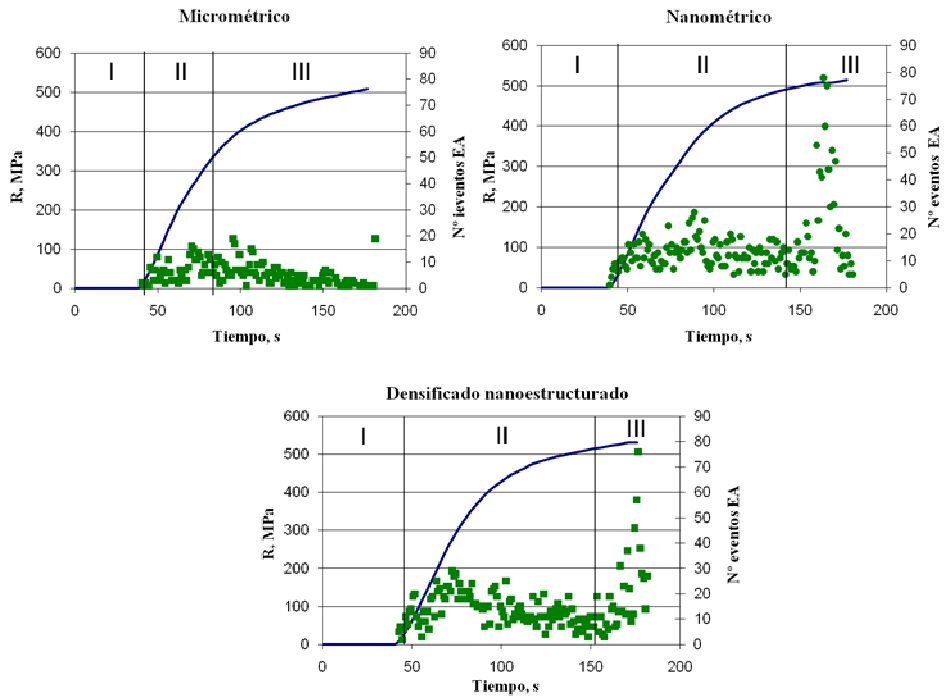


Figura 5.5. Registros tensión-tiempo (azul) y eventos EA – tiempo (verde)

En esta figura se pueden observar los resultados en los que se presentan como puntos verdes el número de eventos, detectados durante ejecución del ensayo. La amplitud umbral elegida para este tipo de material es de 40 dB.

La aparición de un evento con la amplitud superior a la de umbral significa que en el recubrimiento surge algún tipo de discontinuidad por el efecto de las tensiones que operan sobre él, es decir, se asigna a la generación de grietas.

El análisis de los datos del ensayo reflejan que el mecanismo de rotura catastrófica consta de tres etapas: (I) aparición inicial de microfisuras de pequeño tamaño entre las capas aplastadas, (II) crecimiento de las grietas iniciales, (III) fallo

catastrófico en forma de deslaminación del recubrimiento. Dicho comportamiento es coherente con el mecanismo de fallo propuesto en la bibliografía [110-112].

La Tabla 5.3 recoge el rango de valores de tensiones de inicio de aparición de microgrietas y de colapso final de los recubrimientos ensayados.

Tabla 5.3. Valores de tensiones características de los recubrimientos flectados

Recubrimiento	Micrométrico	Nanométrico	Densificado nanoestructurado
Inicio de fisuración, MPa	29 – 133	32 - 53	8 - 58
Colapso final, MPa	305 – 388	362 - 645	417 - 657

El valor de tensión de inicio de fisuración en recubrimientos nanoestructurados es inferior al resto, esto es atribuido a que las partículas parcialmente fundidas presentes en este recubrimiento juegan un papel de concentradores de tensiones y provocan la aparición de las microgrietas antes que en el resto de los recubrimientos.

Por otro lado, las tensiones para el colapso final del recubrimiento son menores en los depósitos de material micrométrico que para los densificados nanoestructurados. Este resultado se atribuye a diferencias en el mecanismo de propagación de grietas entre recubrimientos micrométricos y nanométricos, comentados en el apartado 2.6.3.3.

Como conclusiones parciales podemos indicar que la utilización del polvo nanoestructurado densificado como material de partida es la vía más apropiada para la obtención de recubrimientos cerámicos con la estructura nanométrica por la técnica de APS.

La utilización de este material tiene un interés añadido debido a que su proyección presenta numerosas ventajas: eliminación del riesgo de embotar la boquilla de salida, menor incidencia en el crecimiento de partícula/grano, y mejor aprovechamiento de la materia prima al disminuir las pérdidas de polvo que no llega a fijarse al sustrato.

5.1. Procesamiento de los polvos

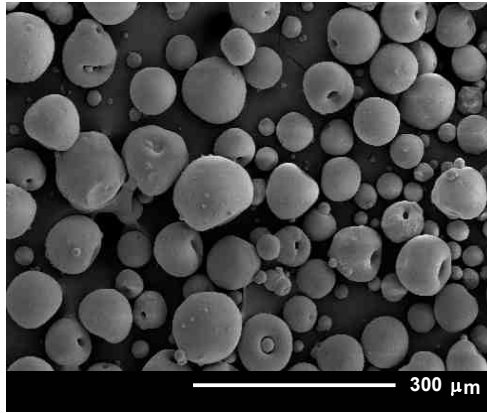
El primer proceso de preparación de materia prima para alimentar el equipo de proyección, es la reconstitución por atomización de suspensiones base acuosa de partículas de tamaño nanométrico y posterior tratamiento térmico de los polvos nanoestructurados obtenidos. El objetivo es obtener una materia prima de calidad de polvo nanoestructurado densificado para la fabricación de los recubrimientos mediante proyección por plasma atmosférico.

5.1.1. Reconstitución por atomización de las suspensiones

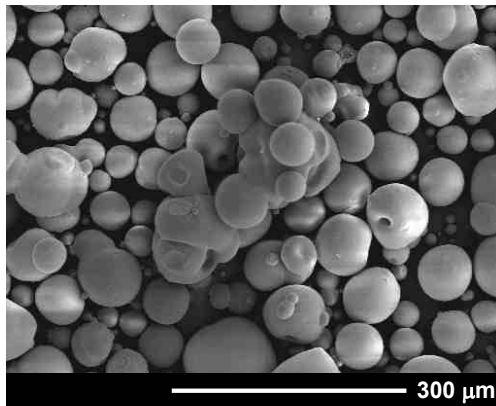
Se procedió al secado por atomización de la mezcla de suspensiones de alúmina y titanía cuya relación en peso $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ es 87:13, valiéndose para ese fin de un atomizador Mobile Minor, tras descartar la utilización de equipos de laboratorio.

Como se ha mencionado en el apartado 4.3.1, el equipo permite utilización de dos tipos de corrientes de secado: a favor y en contra corriente. Se han probado los dos métodos descritos con el fin de conseguir un tamaño del material atomizado óptimo para su proyección por plasma. No se ha encontrado diferencias en la aplicación de diferentes boquillas respecto a la calidad del polvo atomizado, aunque el primer sistema resultó a ser de mayor productividad. Todas las atomizaciones realizadas en esta tesis se han realizado con la boquilla de flujos paralelos.

Tras ensayar diversos ligantes a la suspensión, los mejores resultados se ha conseguido con la adición de un 1,85% de PVA. Ello permitiría incrementar el tamaño de las partículas además de aumentar la resistencia de las mismas y mejorará la proyección. En la Figura 5.6 se puede observar la morfología de los polvos obtenidos con la atomización de la mezcla de suspensiones de alúmina-titanía con y sin adición de PVA.



a)



b)

Figura 5.6. Morfología de polvo atomizado a) sin y b) con adición de PVA

La forma de los gránulos atomizados es esférica - tipo "donut" y la distribución de tamaño de aglomerados es algo más ancha que en el caso de los polvos comerciales, se observa entre 15 y 80 μm . Tras el estudio de los cortes transversales de los polvos, se ha observado, como se muestra en la Figura 5.7, que las partículas obtenidas son en su mayoría huecas.

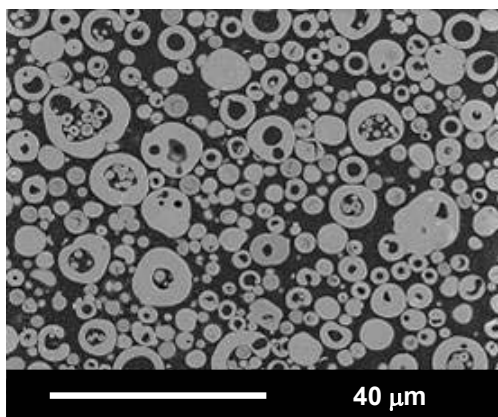


Figura 5.7. Estructura interna de las partículas de polvo atomizado

Como se puede observar en la Figura 5.6 b) las partículas de polvo obtenido de la suspensión con adición de PVA no tienen tamaño regular y se encuentran numerosas partículas unidas entre sí. La prueba de proyección de este tipo de material ha sido negativa, las partículas embozan la entrada del tubo de alimentación y no se puede realizar la proyección. Así pues la adición de PVA en la suspensión ha sido descartada, pese a aumentar la resistencia de las partículas.

El rango de tamaño de partículas nanométricas iniciales se mantiene después del proceso de atomización, debido a que la temperatura en la cámara del atomizador no supera 150°C. Esto se comprueba con ayuda de la microscopía electrónica de alta resolución de efecto de campo (MEB-EC). En Figura 5.8 se puede observar que los aglomerados están formados por nanopartículas (inferiores a 50 nm) unidas entre sí.

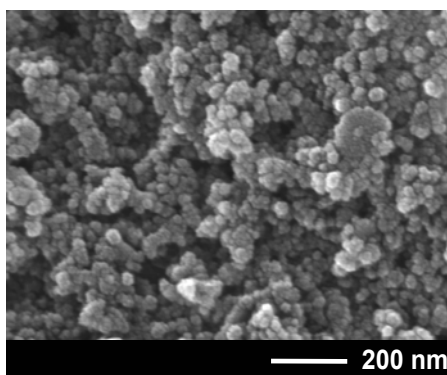


Figura 5.8. Detalle de la superficie de la partícula del polvo atomizado

5.1.2. Tratamiento térmico

Como se ha mencionado en el apartado 4.3.2 la siguiente etapa de la reconstrucción de los polvos es la valoración del tratamiento térmico.

Se llevó a cabo un ensayo dilatométrico de los polvos atomizados cuyo espectro se muestra en la Figura 5.9.

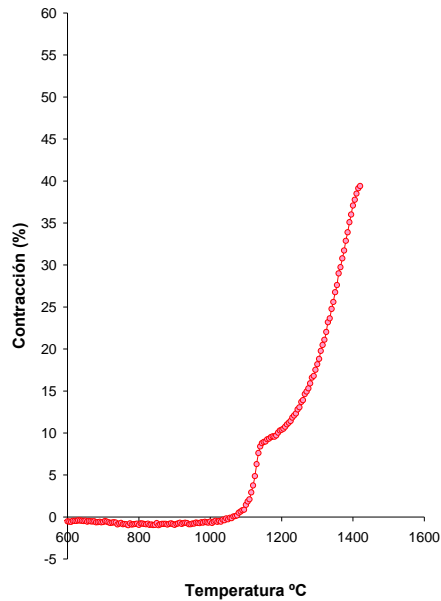


Figura 5.9. Curva contracción – temperatura del polvo atomizado

En la curva obtenida se observa un cambio brusco de a 1100°C que corresponde a la transformación de fases de α a γ alúmina [14]. Por ello se llevan a cabo los tratamientos térmicos en el rango 900-1350°C con un paso de 100°C hasta llegar a la temperatura de 1100°C y con el paso de 50° a partir de esta temperatura. La duración de todos los tratamientos ha sido de 1 hora.

En la secuencia de imágenes mostradas en la Figura 5.10 se puede observar la evaluación del tamaño de partículas para los polvos atomizados en función de la temperatura del tratamiento térmico. Se observan dos efectos fundamentales: crecimiento de tamaño de grano y densificación de los aglomerados.

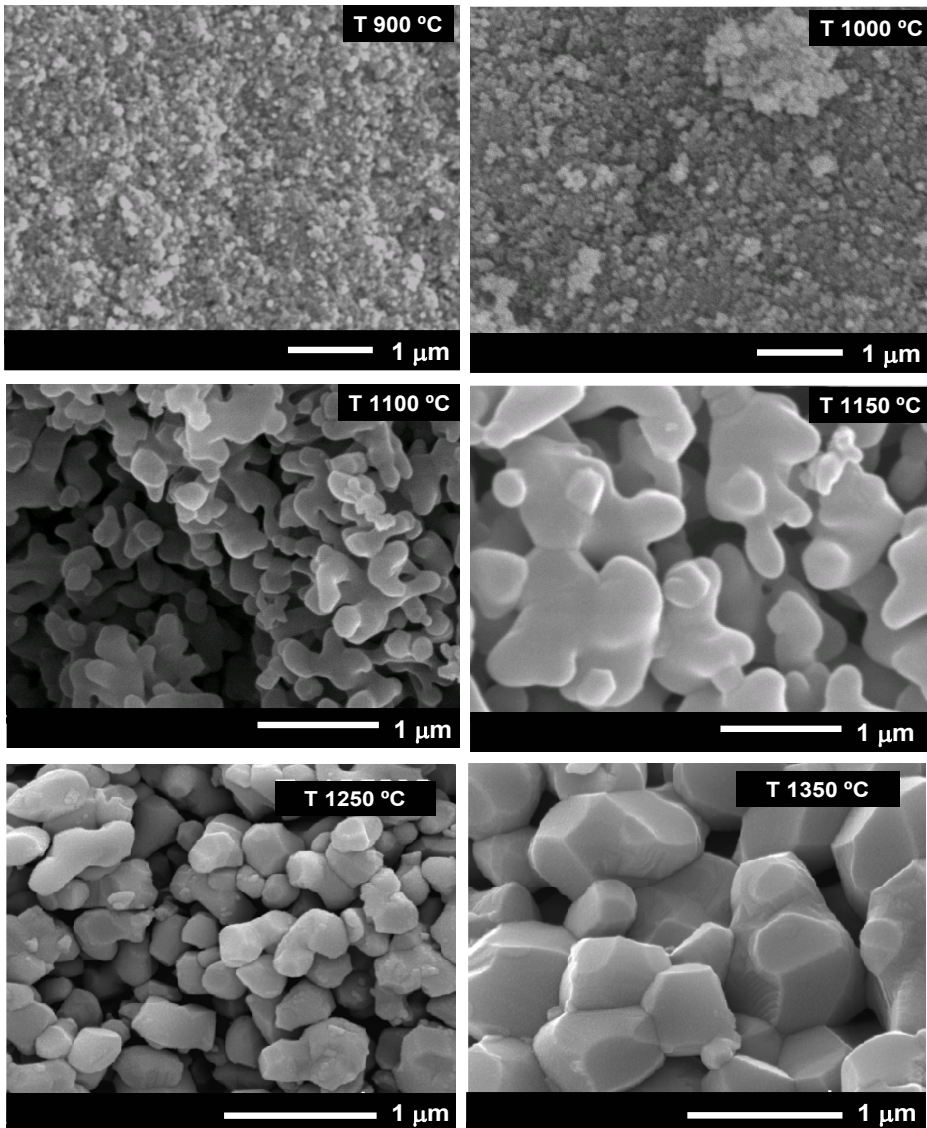


Figura 5.10. Evaluación del tamaño de grano de los polvos atomizados reconstituidos tratados térmicamente

En el intervalo de temperatura entre 900 y 1000°C no se detectó un cambio significativo del tamaño de partículas de polvo. A partir de 1100°C se observó un crecimiento drástico del tamaño de partículas y la coalescencia entre ellas. Como

podemos ver el tamaño de partículas del polvo tratado a la temperatura de 1350°C supera un micrómetro.

El análisis de los registros de las difracciones de los rayos X del polvo atomizado con y sin tratamiento térmico, mostrada en la Figura 5.11, pone en evidencia la aparición de las fases estables de alúmina (α) y de titania (rutilo) así como desaparición de todas las fases metaestables, además de la alta cristalinidad del material. Así corrobora el hecho de pérdida de la estructura amorfa-nanocristalina del material después del tratamiento térmico a partir de la temperatura de 1250°C.

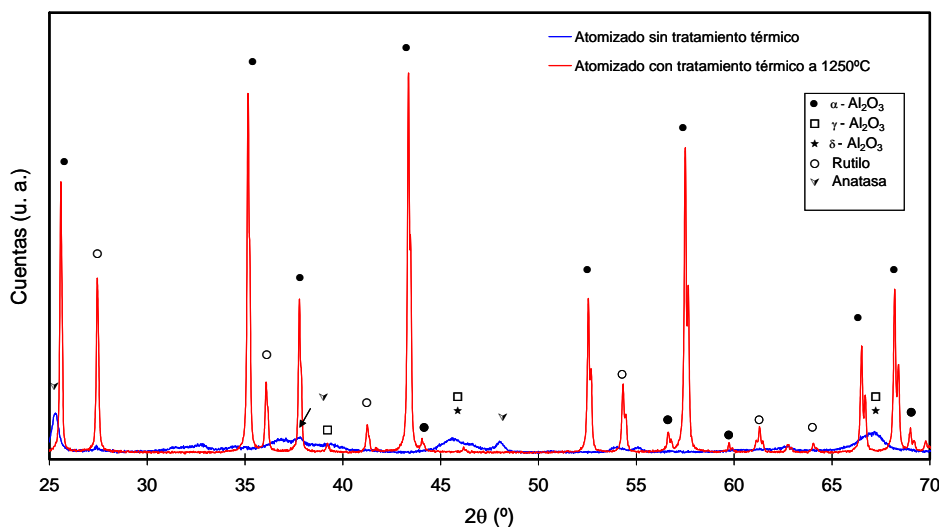


Figura 5.11. Difracción de rayos X de los polvos atomizados de alúmina-titania sin y con tratamiento térmico

Como se ha indicado en el apartado 4.5.5.2 la distribución de tamaños de poro acumulado se determinó con un porosímetro de mercurio. Los resultados de las medidas de porosidad se muestran en las Figuras 5.12 y 5.13. En el primer gráfico se observa que el tamaño medio de poro aumenta progresivamente a medida que lo hace la temperatura del tratamiento térmico, hasta llegar a un valor umbral en el que se mantiene prácticamente constante. Respecto a la porosidad abierta, el tratamiento a 1000°C provoca un ligero aumento de la misma, debido posiblemente a la desgasificación de alguna fase inicial de la muestra. Para temperaturas superiores, la porosidad abierta se va reduciendo progresivamente con el aumento de la temperatura.

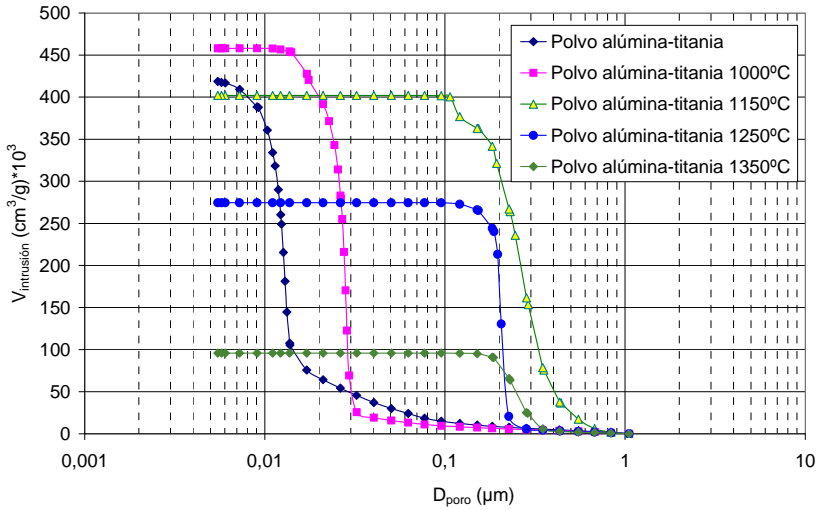


Figura 5.12. Tamaños de poro acumulados de polvos atomizados sin y con tratamiento térmico

Con el fin de encontrar el tratamiento térmico adecuado para los polvos atomizados, en cuanto a la porosidad, se ha estudiado la distribución de tamaño de poro acumulado de un polvo nanométrico comercial de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (NanoxTM S2613S, Inframat Advanced Materials, USA).

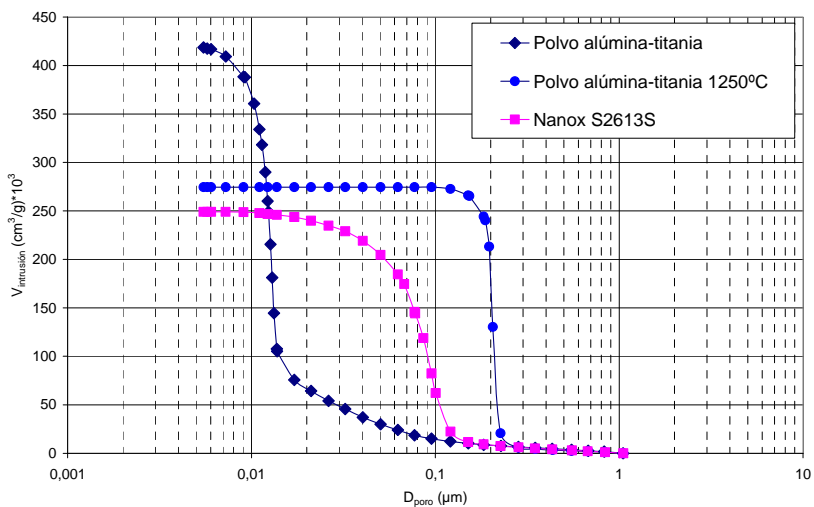


Figura 5.13. Distribuciones de tamaños de poro del polvo de alúmina-titania comercial (Nanox S2613S), polvo atomizado sin tratar y tratado térmicamente

Al comparar los resultados obtenidos de polvo sin ningún tratamiento con uno tratado y con el comercial, en la Figura 5.13 se observa claramente que el polvo reconstituido sin tratar presenta una porosidad abierta superior y un tamaño medio de poro más pequeño que el resto. El polvo reconstituido y tratado térmicamente a 1250°C durante 1 hora es el que más se asemeja al polvo comercial, este es el que alimenta el plasma para la obtención de los recubrimientos.

Sin embargo, se debe señalar que en los polvos tratados térmicamente a temperaturas superiores de 1150 °C el tamaño de partículas es superior a los 100 nm y por esa razón no se puede considerar como polvo nanométrico. Así pues los tratamientos térmicos a temperaturas superiores no son apropiados para esta investigación, que tiene como objetivo guardar la estructura nanométrica del material de partida para obtención del recubrimientos.

5.1.3. Conclusiones parciales acerca del procesamiento de los polvos

Los procesos de reconstitución por atomización de suspensiones comerciales y los tratamientos térmicos de los polvos procedentes de las suspensiones permitieron obtener un producto con características aceptables que podrá ser proyectado para la obtención del recubrimiento.

Después del proceso de atomización del polvo no se han detectado cambios en la composición y en la estructura del material.

El polvo tratado térmicamente a las temperaturas superiores de 1150°C presentan tamaños de partículas superiores a los 100 nm.

El tratamiento térmico que permite obtener un polvo reconstituido semejante en cuanto a la porosidad al material comercial tiene las siguiente condiciones: temperatura de 1250°C y duración de 1 hora.

5.2. Obtención de los recubrimientos

Como se ha mencionado en el apartado anterior la obtención de los recubrimientos se realizó mediante la técnica de proyección térmica por plasma atmosférico, utilizando dos tipos de materia prima: polvo y suspensión líquida de polvo.

5.2.1. Proyección por plasma atmosférico (APS)

La proyección térmica por plasma atmosférico (APS) fue una de las dos técnicas empleadas en esta investigación para la obtención de recubrimientos cerámicos base alúmina-titania. Se trata de un proceso común de deposición de polvo de tamaño micrométrico. El material a proyectar está presente en forma de polvo con un tamaño medio de partículas de entre 10 y 100 μm . Es importante mencionar que los polvos empleados para la proyección por plasma atmosférico fueron aquellos polvos nanoestructurados reconstituidos que se obtuvieron a partir de la suspensión de partículas nanométricas siguiendo la ruta del proceso descrito en el apartado 5.1.

5.2.1.1. Microestructura del los recubrimientos APS

El análisis del proceso de proyección por plasma atmosférico y del efecto del material de partida, polvo nanoestructurado reconstituido, sobre la estructura final y propiedades del recubrimiento contribuye a la comprensión de los mecanismos de desgaste de estos materiales. Este análisis se lleva a cabo mediante el estudio de la microestructura a partir de los cortes transversales de los recubrimientos. La preparación metalográfica para este tipo de material fue descrita en el apartado 4.5.1. Las técnicas empleadas en estos análisis fueron descritos en el capítulo 4.

En la Figura 5.14 se muestra una imagen obtenida mediante microscopia óptica en campo claro, correspondiente al corte transversal del recubrimiento obtenido con polvo atomizado sin tratamiento térmico proyectado por APS. Este recubrimiento tiene un espesor medio de 40 micrómetros y como puede observarse manifiesta pobre adherencia al sustrato. La porosidad de material obtenido, medida con el método de análisis de imagen descrito en el apartado 4.5.5, tiene un valor de $46 \pm 7\%$.

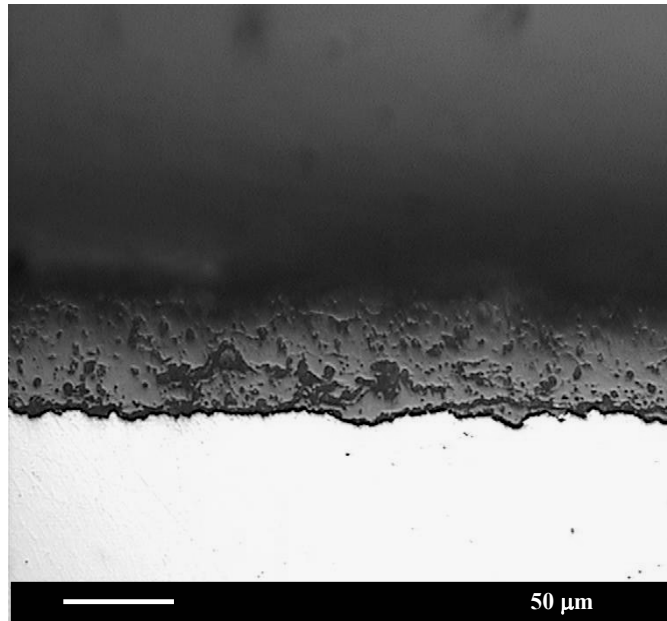


Figura 5.14. Recubrimiento a partir del polvo atomizado sin el tratamiento térmico

El alto valor de porosidad puede ser debido a varios factores. En primer lugar, las partículas de polvo inicial obtenidas por atomización están huecas por dentro a causa del bajo contenido en sólido de la suspensión inicial y el corto tiempo de permanencia de las gotas en la cámara de secado durante el proceso de obtención. En segundo lugar, la temperatura de proyección puede no ser suficiente para garantizar una buena unión entre las partículas de material.

Además la porosidad interna de las partículas del polvo inicial disminuye su capacidad de transferencia de calor lo que provoca la aparición de partículas no fundidas en la microestructura del recubrimiento. Como consecuencia de esto, el recubrimiento tiene una pobre cohesión entre las capas aplastadas o splats y se desfragmenta durante la preparación metalográfica. En la imagen detallada de la Figura 5.15, la microestructura del recubrimiento aparece marcada con flechas de color gris claro que corresponden a partículas parcialmente fundidas del material de partida retenidas en el recubrimiento durante su solidificación.

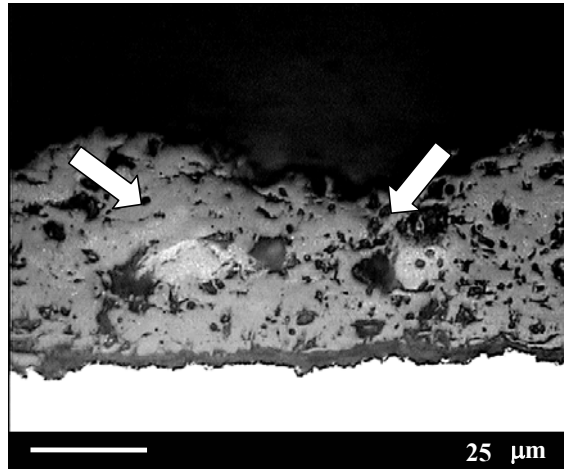


Figura 5.15. Partículas parcialmente fundidas en el recubrimiento proyectado con polvo atomizado sin el tratamiento térmico

Con el fin de reducir la porosidad del polvo obtenido por secado por atomización se procedió a un tratamiento térmico de este material en el horno convencional. El régimen del tratamiento está descrito en el apartado 4.3.2. En la Figura 5.16 se muestra una imagen obtenida mediante microscopía óptica del corte transversal del recubrimiento proyectado por APS a partir de polvo reconstituido tratado térmicamente a la temperatura de 1250 °C.

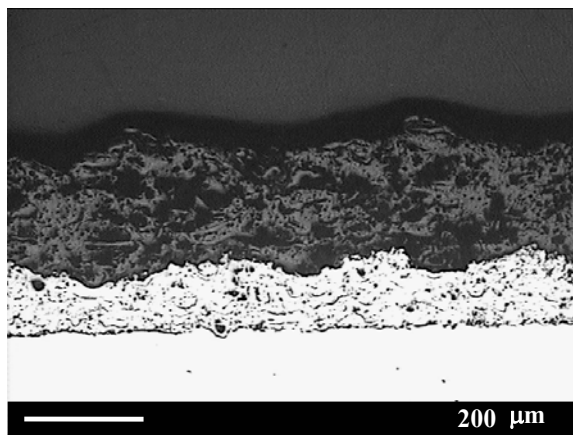


Figura 5.16. Recubrimiento a partir del polvo atomizado con el tratamiento térmico

Para mejorar la adhesión al sustrato se proyectó una capa de anclaje intermedia entre sustrato y recubrimiento. El espesor total del recubrimiento obtenido está entorno a $265\ \mu\text{m}$, de los cuales la capa de anclaje ocupa alrededor de $120\ \mu\text{m}$. La reducción de porosidad en el polvo de partida gracias al tratamiento térmico empleado permitió bajar la porosidad final del recubrimiento hasta un $28 \pm 2\%$.

La Figura 5.17 contiene el detalle de la microestructura del recubrimiento de alúmina-titania proyectado por APS a partir del polvo atomizado y tratado térmicamente. Las zonas de color gris más claro (1) en la Figura 5.17, en comparación con el color gris de fondo, corresponden a las capas aplastadas del recubrimiento que son más ricas en contenido de titania. Las partículas parcialmente fundidas de material de partida se aprecian como unos granos alargados de color gris claro y difuso (2) en la Figura 5.17.

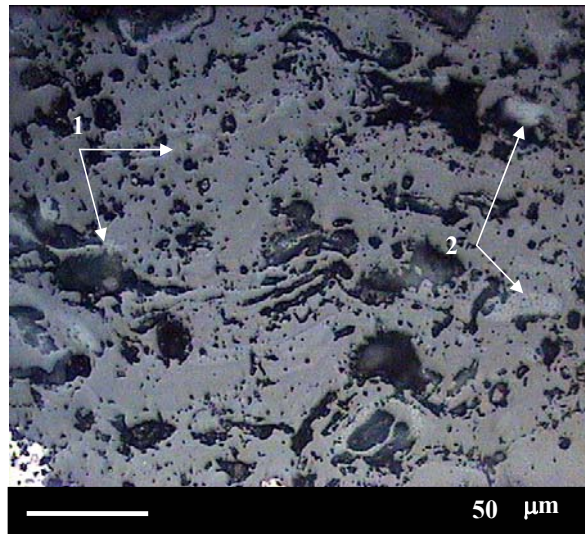


Figura 5.17. Recubrimiento a partir del polvo atomizado con tratamiento térmico obtenido por APS

La observación mediante MEB recoge de forma más precisa la presencia de defectos en la microestructura del material obtenido. Igualmente permite mayor definición de la topografía y posibilita la detección de elementos o fases distintas.

La Figura 5.18 presenta una micrografía MEB, adquirida en modo de electrones retrodispersados, del corte transversal del recubrimiento proyectado por APS a partir del polvo atomizado sin el tratamiento térmico. Se observa la microestructura laminar característica de los recubrimientos obtenidos por plasma, además de partículas parcialmente fundidas y no fundidas del polvo de partida. Los defectos presentes en la microestructura se pueden dividir en dos grupos distintos por su morfología y origen. En el primer grupo se incluyen los poros de forma esférica procedentes de las partículas de polvo de partida que tenían morfologías de esfera hueca o donuts, como se ha visto en el apartado 5.2.1. El segundo tipo de defectos son grietas entre capas aplastadas de recubrimiento o falta de cohesión entre ellas. Estas podrían ser eliminadas en gran parte optimizando las condiciones de proyección [113].

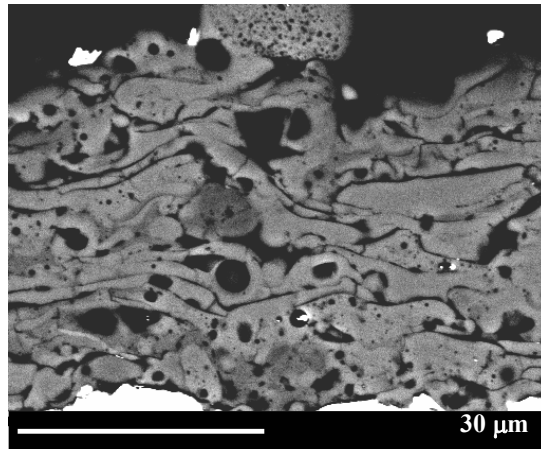


Figura 5.18. Recubrimiento a partir del polvo atomizado sin tratamiento térmico obtenido por APS

Las capas aplastadas tienen un espesor de 10 micrómetros, imagen detallada en la Figura 5.19 de la microestructura del recubrimiento proyectado por APS. La misma imagen permite apreciar la estructura de las partículas no fundidas y parcialmente fundidas. El modo de electrones retrodispersados revela el contraste composicional del material estudiado con esa técnica. Aunque el conjunto del recubrimiento mantiene la composición inicial del material de partida: 87% y 13% en peso respectivamente de alúmina y de titanía; las partículas parcialmente fundidas presentan una composición heterogénea. La partícula “B” de la Figura 5.19 contiene mayor cantidad de titanía que la partícula “A”. De las observaciones realizadas se concluye que es necesario un

tratamiento térmico adecuado para reducir la porosidad del recubrimiento y un estudio de optimización de las condiciones de proyección para este tipo de material.

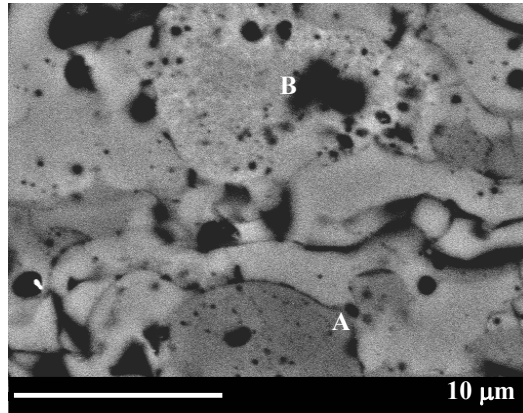


Figura 5.19. Recubrimiento a partir del polvo atomizado sin tratamiento térmico

Los recubrimientos obtenidos por APS a partir del polvo tratado térmicamente presentan la misma estructura dúplex como se muestra en la Figura 5.20 descrita en el apartado anterior. En el presente recubrimiento, a diferencia del recubrimiento descrito anteriormente, se aprecia el cambio de la morfología de los poros. En este caso, los defectos son de forma irregular y pueden ser debidos a la pérdida de material durante el proceso de corte y preparación metalográfica [114].

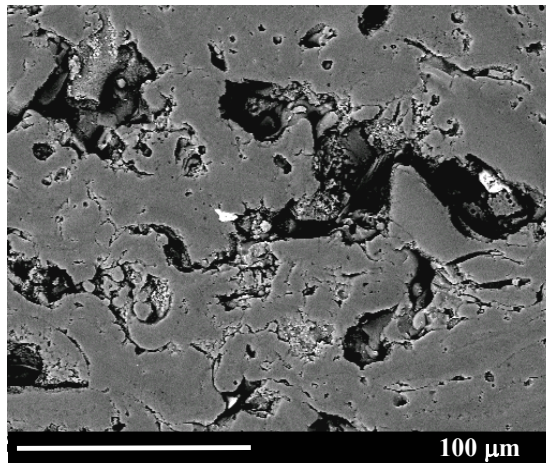


Figura 5.20. Recubrimiento a partir del polvo atomizado con tratamiento térmico

En la Figura 5.21 se aprecia un detalle de la microestructura del recubrimiento: una partícula parcialmente fundida y las microfisuras debidas a las tensiones térmicas acumuladas durante el enfriamiento. Se debe destacar la mejora de la cohesión entre las capas aplastadas en comparación con el recubrimiento obtenido del polvo sin tratamiento térmico.

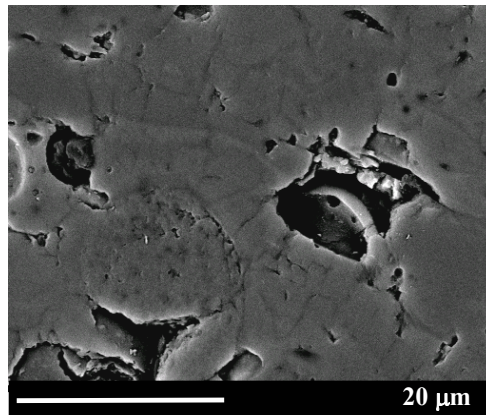


Figura 5.21. Detalle de la microestructura: partícula parcialmente fundida

Además de las partículas parcialmente fundidas en la microestructura de los recubrimientos, se han detectado partículas no fundidas provenientes del material de partida. Este detalle de la microestructura se presenta en la Figura 5.22. La imagen indica que:

(a) se mantiene una parte de la estructura del polvo de partida, y

(b) el tamaño de las partículas es comparable con el de las partículas en los aglomerados del material inicial.

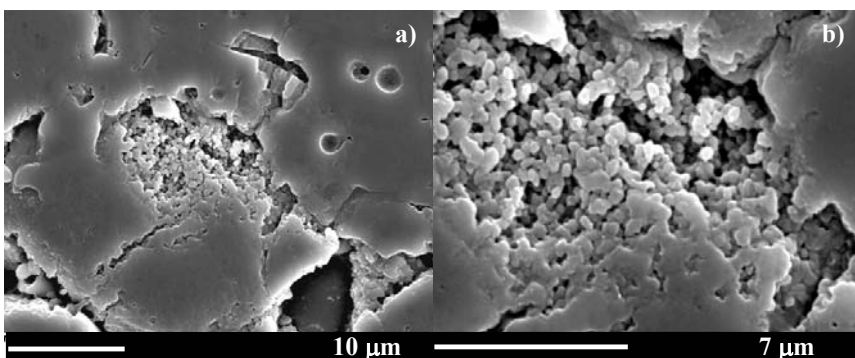


Figura 5.22. Detalles de la microestructura: partícula no fundida: a) 3000 b) 7500

A modo de conclusión se podría decir que el tratamiento térmico del material permitió aumentar la densidad del recubrimiento y mejorar la cohesión inter- y entre-laminar, aunque con la pérdida del tamaño nanométrico de la estructura del recubrimiento, como se ha mencionado en el apartado 5.2.3.

5.2.1.2. Estructura cristalina de los recubrimientos APS

La microestructura de los recubrimientos obtenidos por APS a partir de polvo atomizado es similar y la observación por microscopía electrónica de barrido no permiten apreciar el cambio de fases en el recubrimiento. Así que es necesario hacer un análisis complementario de los recubrimientos por la difracción de rayos X (DRX) para explicar las diferencias en las propiedades del material que están provocadas por cambios de fases y no por cambios en la microestructura.

En la Figura 5.23 se muestran los patrones de difracción de rayos X de los recubrimientos de alúmina-titania obtenidos por APS a partir de polvos atomizados con y sin tratamiento térmico.

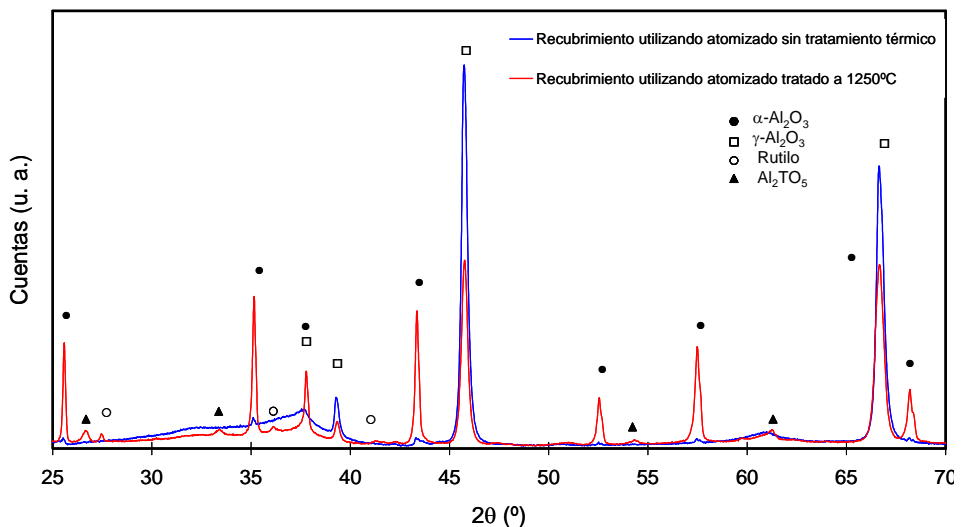


Figura 5.23. Registro de DRX de los recubrimientos obtenidos a partir de polvos atomizados de alúmina-titania con y sin tratamiento térmico

El patrón de difracción de rayos X del recubrimiento respecto al del tratamiento térmico obtenido con el del polvo, que aparece en la figura 5.11, muestra la disminución general de la intensidad de difracción: los picos son más bajos. Sin embargo los picos principales son los mismos que en el polvo de partida: no aparecen cambios importantes; salvo la aparición de uno a 45.5° , correspondiente a la fase de γ -alúmina. Desaparecen picos menores entre los ángulos dobles 2θ y 69° . La repartición relativa de las fases α y γ alúmina es aproximadamente 50%. La titania se encuentra en su fase de rutilo, al igual que en el polvo de partida, es decir, no suceden cambios en la modificación de la fase de titania.

Como se ha señalado en el apartado 5.2.2, el espectro del polvo es un espectro del material nanocrystalino o cuasi amorfo. Durante la proyección el grano del material ha crecido, lo que confirma el aumento significativo del tamaño de los picos. Los picos presentes en el polvo delta alúmina y anatasa, desaparecen en el recubrimiento.

El análisis de difracción de rayos X muestra que el recubrimiento obtenido a partir del polvo atomizado sin tratamiento térmico está compuesto por la fase mayoritaria de γ -alúmina, α -alúmina y una pequeña cantidad del óxido mixto de alúmina y titania presente como tialita. La composición de las fases γ y α en el recubrimiento es de 9 a 1. En la figura 5.23 se observan 3 picos bien pronunciados. El predominio de la fase γ alúmina en comparación con la fase α está explicado en los trabajos de McPherson [11, 115, 116]. La fase γ -alúmina tiene la energía de nucleación más baja que la fase α . Por esa razón, es la primera fase en formarse a partir del material fundido. La presencia de una pequeña cantidad de la fase α en el recubrimiento se relaciona con la existencia de los núcleos de esta fase introducidos por las partículas parcialmente fundidas [117].

En este recubrimiento empieza a formarse la nueva fase Al_2TiO_5 , llamada tialita, que se forma a altas temperatura [92, 93, 118]. Los picos de tialita detectados en los rayos X del recubrimiento, obtenidos del polvo sin tratamiento térmico, son de baja intensidad y anchura de distribución lo que permite suponer que los cristales de esta fase son de tamaño nanométrico.

En el recubrimiento obtenido a partir del polvo atomizado tratado térmicamente no se encuentra un cambio de fases importante, en comparación con el material de partida, como es el caso del recubrimiento descrito anteriormente. El registro de difracción de rayos X del recubrimiento, muestra la disminución general de la intensidad de difracción (los picos son más bajos). Sin embargo, los picos principales son los mismos que en el polvo de partida, salvo la aparición de una señal correspondiente a la fase de γ -alúmina a 45,5 °. Desaparecen algunos picos menores correspondientes al rutilo y a la α alúmina.

En este recubrimiento la composición relativa entre las fases de α y γ alúmina es de un 50 % en peso de material. Tan importante cantidad de la fase α alúmina se debe al tratamiento térmico a una temperatura superior a los 1000 °C que provoca la transformación de la fase γ a la fase α mediante distintas fases de la transición [9,12]. Otra explicación podría ser la alta porosidad del recubrimiento que aísla al sustrato e impide a las partículas parcialmente fundidas enfriarse rápidamente [98].

La titania se encuentra en su fase polimorfa de rutilo igual que en el polvo de partida. Así como formando parte de la tialita, que está más presente en este recubrimiento en comparación con el obtenido a partir del polvo sin tratamiento térmico.

5.2.2. Proyección térmica de suspensión por plasma (SPS).

La proyección térmica de la suspensión por plasma se ha utilizado como vía alternativa a la fabricación de recubrimientos debido a su capacidad de producir recubrimientos nanoestructurados, partiendo directamente de la suspensión nanométrica y evitando la etapa de reconstitución del polvo. Al igual que en el proceso de APS descrito en el apartado anterior, se forma un recubrimiento con microestructura de capas aplastadas o splats pero de menor espesor dado el orden nanométrico del tamaño de partícula. También se ha detectado la presencia de nuevas fases cristalinas en comparación con los recubrimientos obtenidos por APS.

5.2.2.0. Recubrimientos SPS del sistema alúmina-titania

Se han elaborado las suspensiones base alcohólica con varios porcentajes de titania variando desde 0% a 100%. Las referencias de los recubrimientos han sido elegidas en función de la composición $AlTi_X$ donde “X” es el porcentaje en peso de TiO_2 en la suspensión.

Si se observan las imágenes de SEM de los cortes transversales de los recubrimientos, Figura 5.24, y se comparan entre ellas, se pone en evidencia que el espesor de los depósitos varía con la composición de las suspensiones. Ese disminuye con el aumento en la proporción en peso de TiO_2 .

El espesor se rebaja el doble desde el recubrimiento de 100% Al_2O_3 hasta el de 100% de TiO_2 , ver la Tabla 5.4. También se observó que los recubrimientos son más densos cuando el contenido de titania aumenta. La temperatura de fusión y el calor la específica de alúmina son superiores a las de titania. Por esa razón, las partículas de TiO_2 están mejor tratadas térmicamente en el plasma en comparación con las de Al_2O_3 . La energía requerida para su fusión es menor. Al ser fundidas en mayor grado se aplastan más durante el impacto así que se disminuye la porosidad interlaminar o granular, lo que reduce el espesor del depósito y aumenta su cohesión aparente. Para confirmar esta hipótesis sería necesario cuantificar la porosidad de esos recubrimientos. La observación de la fractura de los depósitos puede proporcionar información sobre la arquitectura de las capas aplastadas y los elementos presentes. Sin embargo, la técnica empleada en esta investigación para la preparación de las fracturas no ha sido eficaz con estos recubrimientos. Los depósitos no se separan del sustrato cuando está presente una cantidad de TiO_2 en la composición.

Tabla 5.4. Espesor y rugosidad de los recubrimientos obtenidos

Referencia material de partida	AlTi0	AlTi13	AlTi25	AlTi40	AlTi60	AlTi75	AlTi100
Espesor, μm	21,1 \pm 0,8	16,3 \pm 9,3	16,6 \pm 4,9	15,9 \pm 1,8	11,3 \pm 2,4	10,2 \pm 1,6	10,7 \pm 0,9
Rugosidad Ra, μm	3,84 \pm 0,46	4,35 \pm 0,56	3,12 \pm 0,34	2,90 \pm 0,29	3,03 \pm 0,18	3,18 \pm 0,33	2,31 \pm 0,15

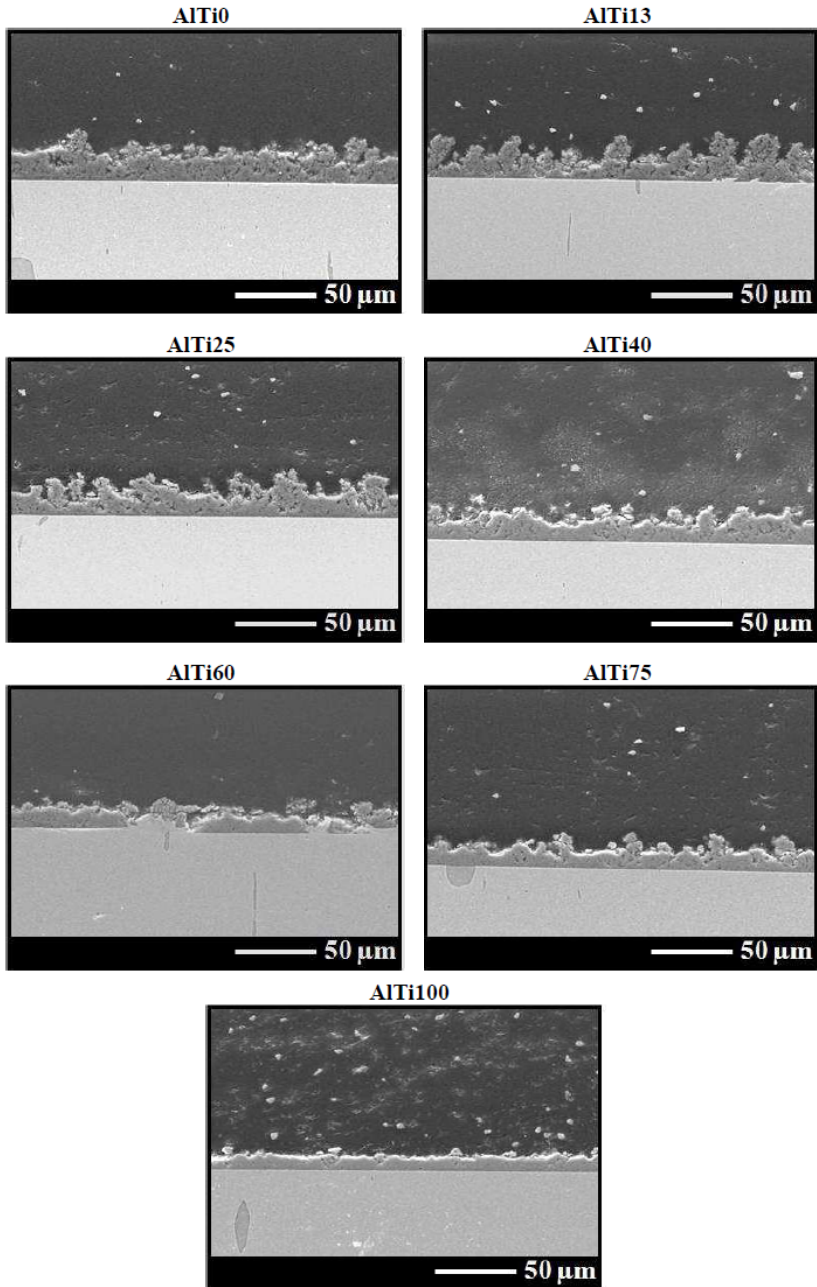


Figura 5.24. Corte transversal de los recubrimientos SPS

Para analizar la distribución de los materiales dentro del recubrimiento se ha observado su estructura por el microscopio electrónico de barrido empleando el modo de electrones retrodispersados (BSE) para revelar el contraste composicional.

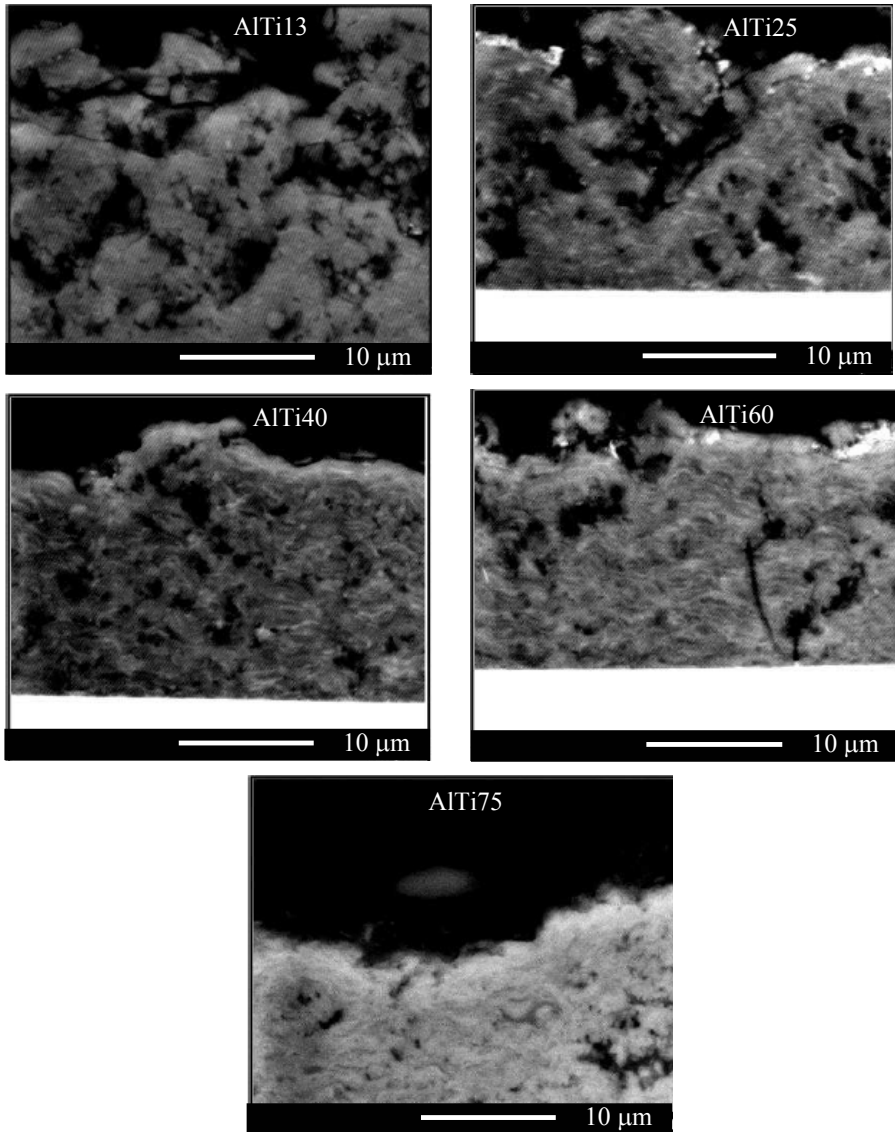


Figura 5.25. Cortes transversales de los recubrimientos en el modo BSE

Los elementos Al y Ti aparecen con un contraste diferente en función de su masa atómica; Ti aparece más brillante que Al en la imagen. La Figura 5.25 muestra las secciones transversales de los recubrimientos. Los depósitos presentan una estructura

laminar y los elementos de Al y Ti están distribuidos de forma uniforme en todos los recubrimientos.

La estructura cristalina de los depósitos obtenidos mediante la difracción de rayos X, se muestra los espectros en la Figura 5.26.

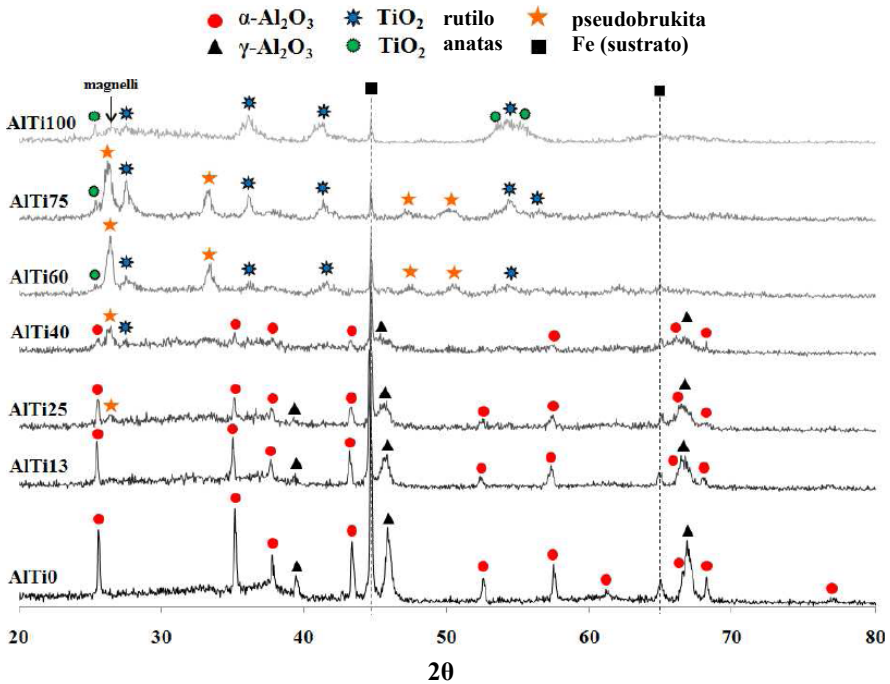


Figura 5.26. Espectros de difracción de rayos X

El recubrimiento de alúmina puro se compone de 55% de la fase α y 45% de fase γ . A medida que aumenta el contenido de titanio en las suspensiones, la altura máxima picos de fases α y γ alúmina disminuyen. El de rutilo aparece, creciendo gradualmente y en menor cantidad la de anatasa. Cuando el contenido de titanio sube a 25% se forma una fase compleja en los recubrimientos.

Los recubrimientos SPS son de reciente investigación por lo que resulta de especial interés el estudio de la fase detectada por la difracción de rayos X. Para el

análisis se ha elegido el recubrimiento AlTi60 por contener la cantidad suficiente de la fase en cuestión.

El espectro del análisis de EDS muestra la presencia de los elementos Al y Ti en el recubrimiento, Figura 5.27 a). Sin embargo, en el espectro de DRX, Figura 5.27 b), no se observaron las fases α y γ de alúmina.

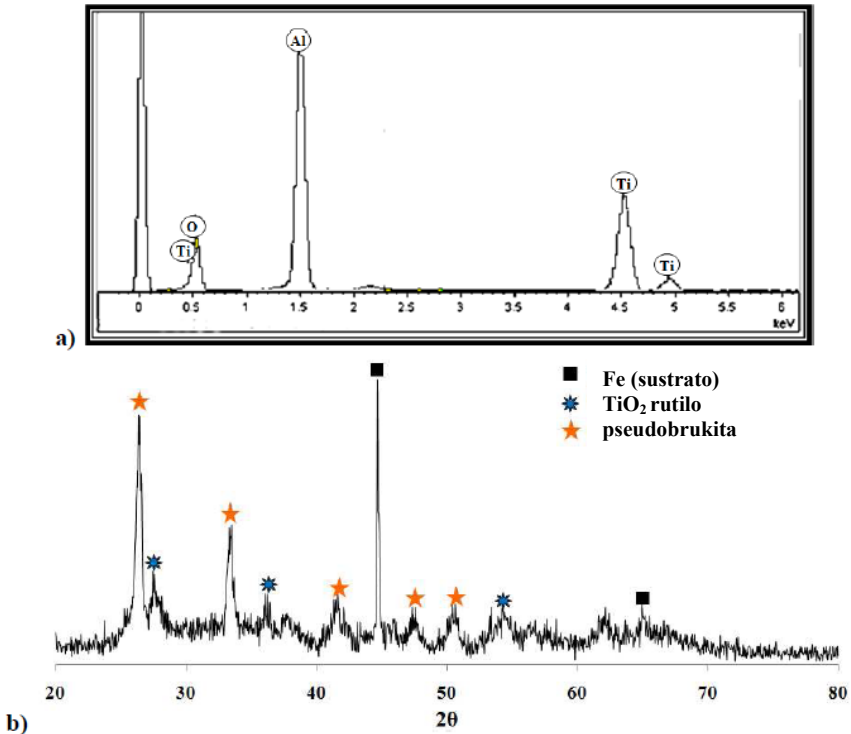


Figura 5.27. a) Espectros de energías dispersivas de elementos (EDS), b) DRX

Siguiendo la ley de conservación de la material la fase compleja debe contener el aluminio. La fase supuesta podría ser Al_2TiO_5 de tipo pseudobroquita que es una fase característica que se encuentra en los recubrimientos convencionales obtenidos por la proyección de APS o proyección la llama. Sin embargo, cuando intentamos identificar esta fase los picos se desplazan en el diagrama de difracción de rayos X como se observa en la Figura 5.28.

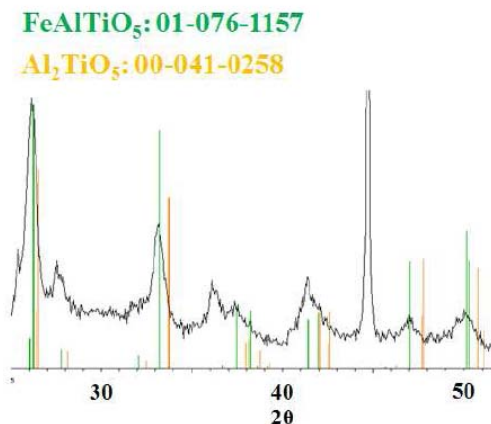


Figura 5.28. Espectro de difracción de rayos X indexado

La fase Al_2TiO_5 se forma por la reacción entre el TiO_2 y la Al_2O_3 a altas temperaturas. Su presencia depende de la solubilidad TiO_2 en la estructura de Al_2O_3 y temperatura del sistema. Esa estructura cristalina de titanato de aluminio de tipo pseudobrokita se llama la tialita.

El análisis del patrón de difracción identifica otro tipo de fase de tipo pseudobrokita con la fórmula FeAlTiO_5 , indicado en la Figura. Su presencia implica una reacción química entre la superficie y el sustrato. Sin embargo, esta fase es preponderante en el depósito teniendo en cuenta la intensidad de los picos de difracción. Es poco probable que esta sea la fase FeAlTiO_5 . Si hubiera una reacción entre el sustrato y el recubrimiento ocurriría solamente en unas pocas decenas o cientos de nanómetros de espesor, pero no todos el depósito. La hipótesis de formación de una tialita derivada de Al_2TiO_5 con formulación genérica Al_xTiO es más válida. Con el fin de comprobar la mencionada hipótesis se procedió al análisis más profundo mediante microscopio electrónico de transmisión. En los primeros micrómetros de espesor del recubrimiento se observa un apilamiento laminar, la Figura 5.29. El espesor de las láminas varía desde decenas hasta unos pocos cientos de nanómetros. No se observa las zonas de reacción entre el sustrato y el recubrimiento. La línea es muy clara.

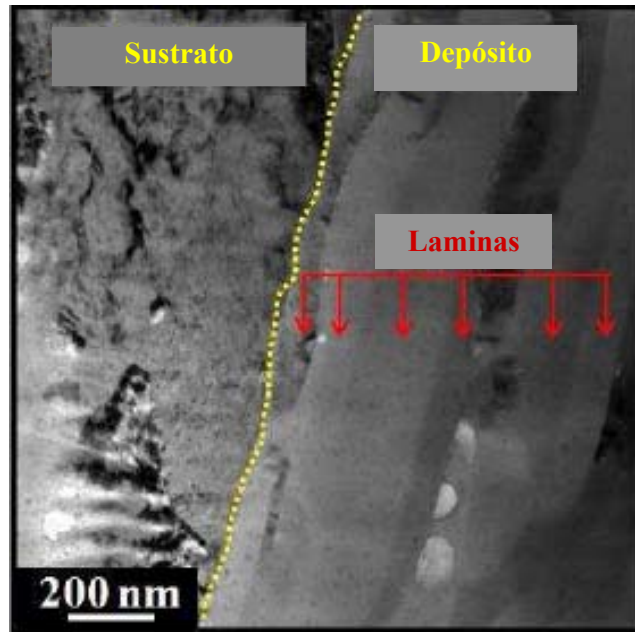


Figura 5.29. Recubrimiento AlTi60 (TEM)

Así que se confirma la presencia de la fase Al_xTiO citada anteriormente. También se aprecia la pobre cohesión entre laminar con una red de nano poros algunos de tamaño entre 50 a 100 nm, así como observar la diferencia del contraste entre las láminas.

La técnica de microscopía de transmisión permite distinguir los distintos materiales de acuerdo con su masa atómica. El elemento más pesado parece más oscuro y más ligero se ve más claro respectivamente. A la escala de la observación y análisis, $1 \mu m^2$, la diferencia del espesor es casi nula en toda el área observada y el contraste relacionado con el espesor de la muestra no es relevante.

Se ha analizado la composición del recubrimiento mediante el EDS incorporado al microscopio electrónico de transmisión. Se presentan en las Figuras 5.30 y 5.31 los espectros de EDS tomados en las áreas cercanas y alejadas de la interfase sustrato/recubrimiento. El contraste en la micrografía corresponde a cada uno de los elementos del material.

El espectro B, área más oscura en la Figura 5.30, corresponde al sustrato con el único elemento: Fe. El espectro C tomado un área ligeramente más clara aparece titanio y oxígeno. La presencia de picos de Fe y Cu se debe a la cercanía de la columna del microscopio debe ser omitidos. Por lo tanto, las láminas analizadas son fase brookita y/o óxidos de titanía con fórmula genérica de TiO_x .

El análisis del área más claro, espectro A, muestra la presencia de los elementos como Al, Ti y O que correspondan a la fase de tialita de tipo pseudobrookita detectado por la difracción de rayos X.

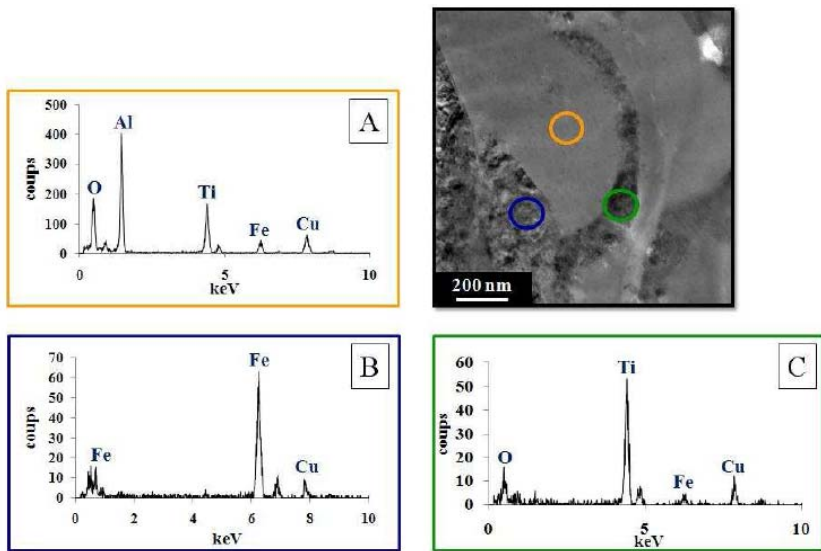


Figura 5.30. Espectro DES. Zonas cercana al interfase sustrato/recubrimiento

El análisis de los espectros de la Figura 5.31, llevado a cabo en un área alejada de la interfase sustrato/deposito lleva a los mismos resultados. En la micrografía se observa tres tipos de laminillas diferentes: alúmina, dióxido de titanio/brookita/magnelli, y tialita.

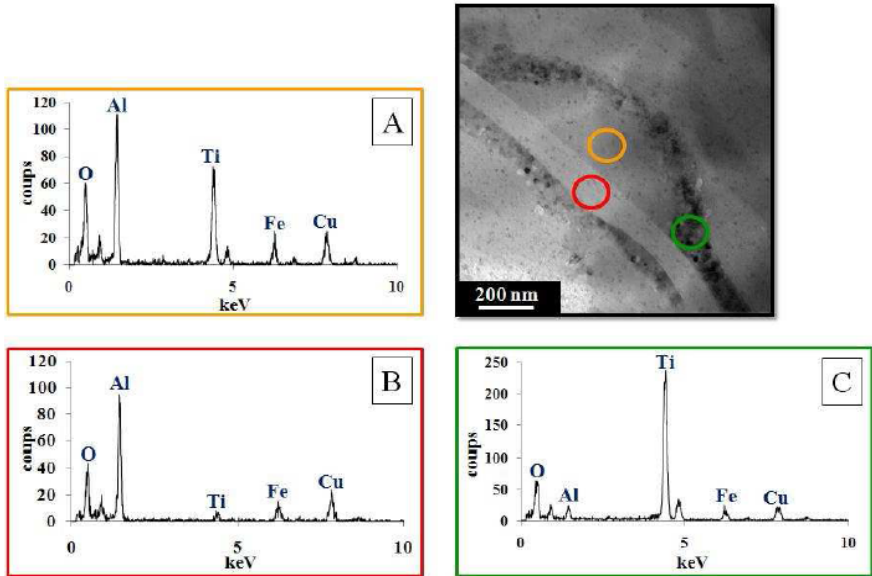


Figura 5.31. Espectro DES de las zonas alejado de la interfase sustrato/recubrimiento

Las laminas más oscuras: espectro C, de la Figura 5.31, contiene los elementos titanio y oxígeno. La lamina más clara, espectro A, se compone de los elementos aluminio, titanio y oxígeno. Finalmente, la lamina con del menor contraste espectro B muestra los elementos aluminio y oxígeno, correspondientes de la alúmina el pequeño pico de titania se debe a la incorporación de una parte de lamina adyacente en la área seleccionada para el análisis. Así, que los contrastes observados corresponden a diferentes composiciones de compuestos de los elementos aluminio, titanio y oxígeno.

Además, en la micrografía presente en la Figura 5.29 se observa más de tres grados de contraste los que corresponde probablemente las mezclas de estos tres elementos con diferentes proporciones de cada una de las láminas. La observación de las diferentes áreas del depósito mostró una muy pequeña cantidad de láminas claras que representa la alúmina, concordante con la información hallada en los patrones de difracción de rayos X, donde los picos de alúmina no aparecen. La alúmina en este caso se reaccionó casi por completo con la tiranía formando tialita.

La observación de las micrografías también ha puesto en evidencia una muy buena cohesión entre las láminas. Las fronteras entre ellas son marcadas muy débilmente lo que quiere decir que las grietas entre o inter laminares son poco frecuentes, a pesar de los altos flujos de calor y las tensiones residuales debidos al proceso SPS.

Esta parte de trabajo se realizó durante la estancia en el Laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface de la Universidad de Limoges y los resultados obtenidos se han difundido por medio de las publicaciones en revistas [125], comunicaciones en congresos nacionales y internacionales.

Los recubrimientos con composiciones estudiadas presentaron una amplia variedad de valores de porosidad y de dureza, siendo los más compactos (del máximo contenido en titania) al mismo tiempo los más blandos. La combinación de estas propiedades mostrada por la composición de 87% de alúmina y 13% de titania se destaca desde el punto de vista de posibles aplicaciones industriales. Por esta razón la investigación presentada en la tesis se ha centrado básicamente en las propiedades del recubrimiento obtenido por SPS con composición 87% de alúmina 13% titania.

5.2.2.1. Microestructura de los recubrimientos SPS de la composición de 87% de alúmina y 13% de titania

Como en el caso del APS, el análisis microestructural seguirá una secuencia de estudio similar con el uso de las técnicas de microscopía ya mencionadas. Por ello, las muestras fueron preparadas mediante cortes transversales de recubrimientos. Su preparación para la observación mediante microscopía óptica y electrónica de barrido fue la descrita en el apartado 4.5.1. Con el fin de observar la fractura mediante microscopio electrónico de alta resolución se realizó una preparación de las muestras sobre la base del desprendimiento de los recubrimientos del sustrato mediante ataque con ácidos.

Para los recubrimientos obtenidos por proyección de suspensiones hay que tener en cuenta que el caudal másico de polvo es mucho menor que en el proceso convencional de APS. El espesor de los recubrimientos también será mucho menor.

Recordemos que los espesores de los recubrimientos APS están alrededor de 150 μm , mientras que en el caso de los obtenidos por SPS oscilan entre 10 y 15 μm , Tabla 5.5, incluso superando 40 μm en algunas muestras. Ahora bien, si relacionamos el espesor del recubrimiento con el caudal másico de polvo y el tiempo de proyección, la tasa de recubrimiento de SPS es similar al del APS: de 5 a 6 $\mu\text{mg}^{-1}\text{min}^{-1}$.

Tabla 5.5. Espesor de los recubrimientos obtenidos por SPS.

Referencia	P1	S1	S2	S3
Espesor, μm	10.2 \pm 1.6	41.8 \pm 3.3	13.3 \pm 1.1	14.3 \pm 1.2

La observación por microscopía óptica disponible durante la investigación no permite revelar con precisión los objetos de dimensiones similares, por esa razón se ha recurrido directamente a la observación de los recubrimientos con técnicas de microscopía electrónica.

Dado el reducido tamaño de partículas para la observación detallada de la microestructura de esos recubrimientos se recurrió en algunos casos al empleo de la microscopía electrónica de alta resolución con emisión de campo como fuente de electrones, llamada a continuación por su abreviatura EC MEB.

En la Figura 5.32 se expone la imagen MEB, en modo de electrones secundarios, del corte transversal del recubrimiento obtenido por proyección de la suspensión preparada a partir de polvo submicrométrico, referenciado como P1. El recubrimiento obtenido parece poseer mayor densidad que el obtenido por APS convencional. Este material no viene afectado de una porosidad tan voluminosa y de hecho su cuantificación se hace difícil. En el caso de los recubrimientos convencionales se utiliza a menudo el método de análisis de imagen [118]. Sin embargo, esta técnica no es apta para recubrimientos con estructura submicrométrica, dada la resolución de nuestros equipos para lo reducido del tamaño de los defectos, además de la incidencia que aparece en el pulido de recubrimientos antes de la etapa del análisis de imagen, ya anteriormente expuesta en el apartado 4.5.5.

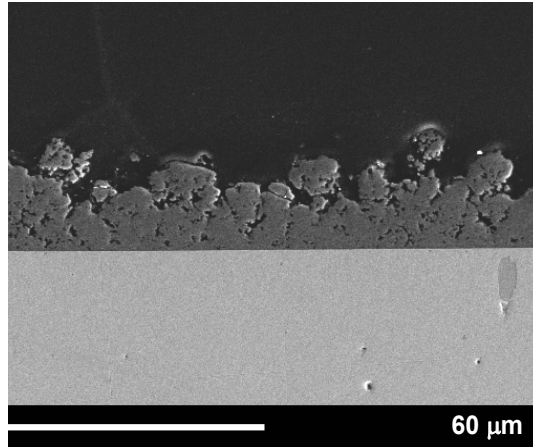


Figura 5.32. Recubrimiento P1 a partir de suspensión de polvo submicrométrico

La observación de la fractura del recubrimiento aporta información valiosa sobre la arquitectura de las capas aplastadas y los elementos presentes en ellas. No obstante, la técnica de preparación de fracturas consistente en el ataque del sustrato con ácidos para despegar el recubrimiento no resultó eficaz para este recubrimiento. Esta técnica funciona bien para los recubrimientos de alúmina pura [119]. Al añadir titanía en la composición se forman nuevas fases en la interfase de sustrato con los recubrimientos y cuya relevancia va a ser discutida en los siguientes apartados.

Para analizar la repartición de los elementos en el recubrimiento se ha utilizado el método de adquisición de imagen en el modo de electrones retrodispersados, BSE. Los elementos químicos Al y Ti crean en la imagen diferencia de contraste según su masa atómica. Cuanto más grande es la masa atómica más claro aparece este elemento en la imagen. De esta forma, el titanio aparecerá en tonos más claros que el aluminio. En la Figura 5.33 se presenta una imagen adquirida por MEB de electrones retrodispersados referida a la sección transversal del recubrimiento $87\%Al_2O_3$ - $13\%TiO_2$ obtenido por SPS a partir de la suspensión de polvo submicrométrico.

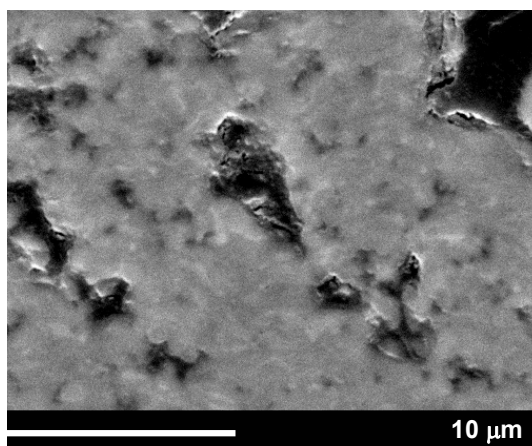


Figura 5.33. Recubrimiento SPS a partir de la suspensión de polvo submicrométrico

Observando la sección transversal de este recubrimiento se confirma que posee una estructura laminar formada por capas aplastadas. El espesor de éstas disminuye en comparación con el de las capas de los recubrimientos de APS, dado el tamaño más fino del polvo de partida que forma la suspensión. Así mismo cabe señalar que los elementos Al y Ti están distribuidos de manera homogénea en la totalidad del recubrimiento.

Una de las dificultades de obtención de este tipo de material es la contaminación y conservación de la composición inicial del recubrimiento. El análisis mediante EDX a 5000 aumentos permite obtener información sobre la composición del recubrimiento. En la Tabla 5.6 se muestra la composición del material obtenido mediante dicha técnica. En la Figura 5.34 se muestra el espectro de EDX obtenido. Puede observarse que la proporción en la mezcla de óxidos para la suspensión se mantiene muy próxima a la del recubrimiento proyectado.

Tabla 5.6. Relación de la composición del material

Composición	Al ₂ O ₃	TiO ₂
Relación en la mezcla de polvo, %	87.0	13.0
En el recubrimiento, %	85.9	14.1

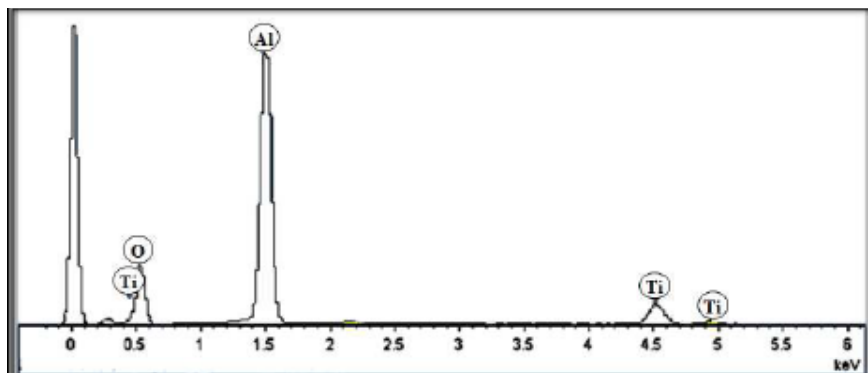


Figura 5.34. Espectro EDX característico del recubrimiento SPS obtenido a partir de suspensión de polvo submicrométrico

Así que con la reducción del tamaño del material de partida la estructura laminar del recubrimiento tiende a desaparecer gradualmente. En ambos métodos de deposición, APS y SPS, el mecanismo predominante de unión al sustrato es la adhesión mecánica. Esto sucede cuando la rugosidad media del sustrato es del mismo orden de magnitud que el espesor de las capas aplastadas: de 2 a 4 μm para los recubrimientos de APS y de 200 a 400 nm para los de SPS. Valette et al. demostraron que otro mecanismo de adhesión puede tener lugar [124].

En efecto, durante la proyección por plasma convencional es posible un fenómeno de oxidación en la interfase entre el recubrimiento y sustrato como resultado de la solidificación epitaxial de las láminas de Al_2O_3 se induce una capa de óxido de hierro en el sustrato.

Seguramente la aparición de una nueva fase en la interfase entre el recubrimiento y el sustrato sea la causa de que no haya sido posible la separación del mismo del sustrato vía ataque químico [125]. La imposibilidad de observar la microestructura del recubrimiento en la fractura del mismo ha obligado a recurrir al estudio de la superficie del recubrimiento mediante técnica de microscopía electrónica de alta resolución con emisión de campo como fuente de electrones, EC MEB.

La superficie del recubrimiento mostrada en la Figura 5.35 presenta un aspecto de apilamiento de los gránulos aplastados en forma de islas observado también por Tingaud et al. [83].

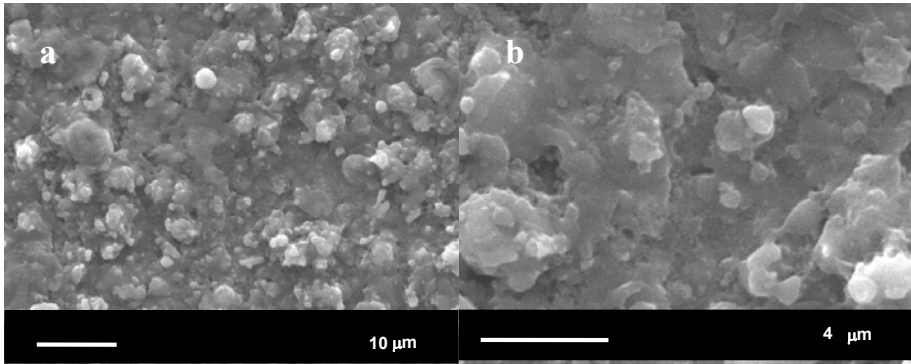


Figura 5.35. (a) Recubrimiento SPS a partir de suspensión de polvo de tamaño submicrométrico. (b) Ampliación zona central

Esta estructura granular está compuesta por partículas esféricas, partículas en forma de polvo inicial así como capas aplastadas de diámetro máximo inferior a 5 µm, en contraste con las varias decenas de micrómetros para las partículas aplastadas provenientes del polvo micrométrico.

Las partículas esféricas estaban fundidas, sin duda alguna, pero no han tenido la velocidad de impacto suficiente para aplastarse al chocar con capas inferiores del recubrimiento. También podrían haber sufrido una resolidificación antes del impacto conservando así su forma antes de la fusión.

Para fabricar los recubrimientos a partir de las suspensiones del polvo nanométrico se han elegido dos condiciones de proyección y dos cargas de polvo. En este caso, 30 y 40 mm de distancia de proyección y 10 y 30% en peso de carga de polvo. En la Figura 5.34 se presentan las micrografías de MEB con electrones secundarios de los cortes transversales de los recubrimientos obtenidos por SPS desde suspensiones comerciales de polvo de tamaño nanométrico.

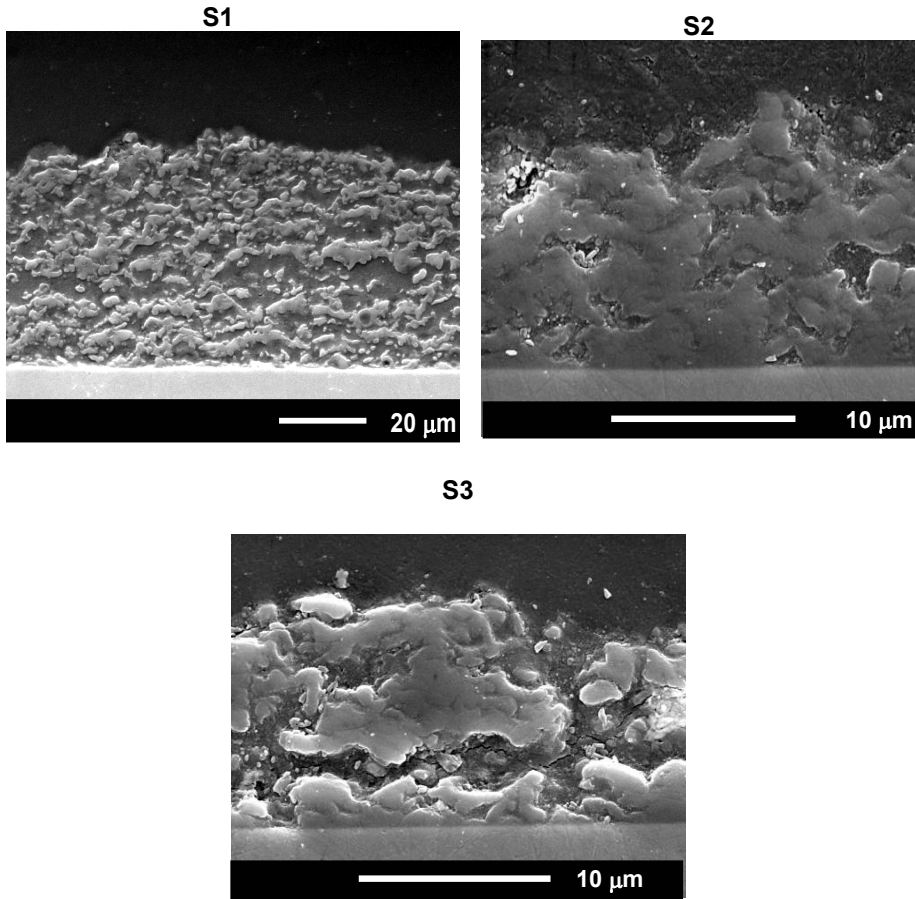


Figura 5. 36. Recubrimientos SPS a partir de suspensiones nanométricas comerciales

Comparando los recubrimientos obtenidos en las mismas condiciones pero con dos cargas del polvo en suspensión distintas: S1 de 30% en masa y S2 de 10% en masa; se pone de manifiesto que el recubrimiento se vuelve menos cohesivo al aumentar la carga en polvo. En los cortes transversales se aprecian los huecos dejados por el material arrancado en la etapa de pulido durante la preparación de la muestra, zonas grises más oscuras en la Figura 5.36.

Las imágenes de EC MEB presentadas en la Figura 5.37 están referidas a las fracturas de los recubrimientos lo que confirman este fenómeno.

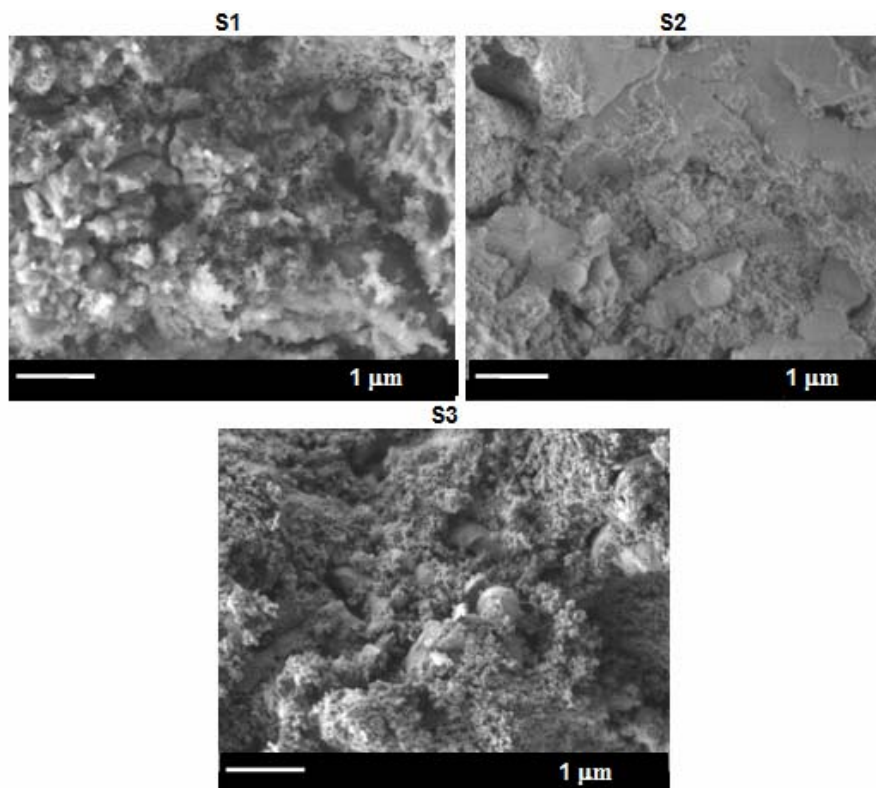


Figura 5.37 Recubrimientos SPS a partir de suspensiones comerciales nanométricas

El recubrimiento S1 está compuesto en su mayoría por partículas del mismo aspecto y tamaño que el polvo inicial que aparecen en forma de racimos. Esta estructura no es coherente, y es arrancada durante el pulido. El espesor del recubrimiento obtenido con la mayor carga aumenta entre 6 y 7 veces al multiplicar el contenido de polvo nanométrico por 3. La influencia de la carga de polvo de la suspensión en la arquitectura de los recubrimientos puede ser explicada en términos de energía disponible en el plasma. Con una carga mayor, esta energía no es suficiente para garantizar un tratamiento adecuado de todas las partículas. Además, la fase líquida de la suspensión es el agua, por lo que se requiere 3 veces más de energía para vaporizarse que una fase líquida alcohólica: (2257 kJkg^{-1} para el agua contra 841 kJkg^{-1} para el etanol.)

Si comparamos los recubrimientos proyectados con la misma carga de polvo, en este caso 10%, e idénticos parámetros del plasma pero a dos distancias diferentes, 30 y 40 mm, las áreas no cohesivas, vistas en la sección transversal, se incrementan con el aumento de la distancia de proyección. Para una distancia de 30 mm, el recubrimiento S2 contiene una mayor cantidad de partículas bien fundidas y aplastadas. Aún así, la entalpía es insuficiente para que todas las partículas del polvo de la suspensión hayan pasado por el mismo fenómeno. Para 40 mm de distancia, el recubrimiento S3 es menos cohesivo debido a la baja inercia de las partículas en el momento del impacto por tener que recorrer una distancia mayor.

Comparando la microestructura del recubrimiento S2 con la del recubrimiento P1 obtenido del polvo submicrométrico, podemos observar claras diferencias. Para este último la microestructura es laminar compuesta por capas aplastadas, partículas esféricas resolidificadas o mal aplastadas y partículas no tratadas. Al contrario, la microestructura del recubrimiento producido con un tamaño de partícula más pequeño, 10 nm, es más compacta, suavizada sin presencia de las capas aplastadas u otras estructuras granulares. Los límites y fronteras de los diferentes elementos microestructurales son apenas perceptibles. Se justifica en el tamaño de partículas iniciales. Al reducir el tamaño del polvo, la estructura resultante del depósito es más fina y densa, con defectos de tamaño aun más pequeño.

Al disminuir el tamaño de las partículas para proyección cambian también algunas de sus propiedades fisicoquímicas, en particular la temperatura de fusión. En condiciones de equilibrio y con la presión de gas constante la relación entre la temperatura de fusión y el radio R de una partícula se expresa de manera siguiente:

$$T_R = T_0(1 - 2\alpha_{12}\Omega/RQ) \quad (5.1)$$

Donde, T_0 es la temperatura de fusión de una partícula fronteriza con el material fundido a lo largo de la frontera plana ($R=\infty$), α es energía superficial relativa en la frontera de las fases, Ω - el volumen de partículas en una de las fases, R es el radio de la partícula, Q es calor de fusión escondido [126]. Según la expresión (5.1) la temperatura de fusión decrece con la disminución del tamaño de partícula, lo que significa que teniendo disponible la misma entalpía de plasma es decir la misma temperatura de proyección las

partículas de menor tamaño se fundirán antes que las más grandes. Y se obtendrá un recubrimiento con mayor cohesión entre capas aplastadas.

Como en el caso anterior para la comprobación de la composición del material obtenido se realizó un análisis complementario mediante EDX. En la Tabla 5.7 se presenta la composición del material obtenida con esta técnica a fin de resaltar la composición del recubrimiento.

Tabla 5.7. Relación de la composición de los recubrimientos S1, S2 y S3.

Referencia	S1	S2	S3
% Al_2O_3	90.1	87.8	89.8
% TiO_2	9.9	12.2	10.2

5.2.2.2. Estructura cristalina del los recubrimientos SPS.

El patrón de difracción de rayos X del recubrimiento P1 obtenido de la suspensión de polvo submicrométrico se muestra en la Figura 5.38.

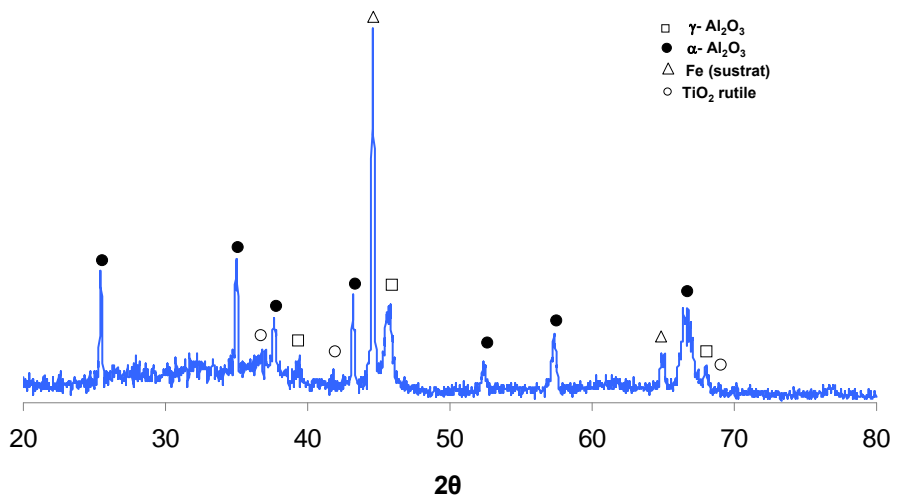


Figura 5.38. DRX del recubrimiento a partir de suspensión de polvo submicrométrico.

El recubrimiento está compuesto por las siguientes fases: α -alúmina, γ -alúmina y rutilo. Debido al bajo espesor del recubrimiento obtenido por SPS, además de las fases propias del recubrimiento aparecen 2 picos de hierro que corresponden al acero del sustrato en el patrón de difracción.

El programa AbsorbDX permite conocer la profundidad de penetración de los rayos X en el recubrimiento conociendo el ángulo de difracción de Al_2O_3 y TiO_2 de más alta intensidad, la densidad del material y la longitud de onda del haz. Bajo las condiciones de análisis, la profundidad de penetración del haz para generar el 90% de la intensidad de la altura máxima medida al ángulo preciso debe ser mayor o igual a $40\ \mu\text{m}$ para un recubrimiento denso. Esta profundidad puede aumentar dependiendo de la porosidad del recubrimiento. En la presente investigación el espesor de algunos recubrimientos es inferior a $40\ \mu\text{m}$, entonces es inevitable que el haz llegue al sustrato. Para generar el 90% de la intensidad del pico máximo del hierro en un patrón de difracción es suficiente tener solo $1\ \mu\text{m}$ de espesor de material que contiene este elemento. Así, cuando el haz de rayos X alcance el sustrato, el pico de alta intensidad del hierro aparece en el patrón de difracción.

Las imágenes de la Figura 5.29 indican que el recubrimiento está bien solidificado y no presenta gran cantidad de partículas sin fundir, por lo que se puede afirmar que la existencia de grandes cantidades de fase α no es debido a la presencia del material de partida sin tratar en el recubrimiento. Entonces esta distribución de fases es propio del proceso de SPS y seguramente se debe a la corta distancia de proyección en comparación con el proceso de APS.

El flujo de calor que recibe el recubrimiento aumenta al disminuir la distancia de proyección. Las capas aplastadas que se forman durante la formación del recubrimiento se enfrían más lentamente y eso permite la transformación de la fase γ en fase α durante la proyección. La posibilidad de recocido del recubrimiento durante la proyección también sería viable. Chraska et al. [127] y Shaw et al. [12] han demostrado que un tratamiento térmico del recubrimiento de alúmina con la mayor parte de su estructura en forma de fase γ produce la transformación a fase α a través de varias fases intermedias cuando la temperatura supera $1000\ ^\circ\text{C}$. La bibliografía menciona otro fenómeno que

podría explicar esta distribución de fases en el recubrimiento. Es la llamada difusión de fonones, “phonon scattering” [128]. El calor se transmite principalmente por vibración de la estructura en las cerámicas base óxido. La disminución del tamaño de grano del material conduce al aumento de los enlaces entre granos, lo que favorece el aumento de la difusión de fonones y la disminución de la conductividad térmica.

La titania está presente en el recubrimiento en su modificación polimorfa de rutilo, igual que en el material de partida. Como se mencionó en el apartado 2.2.1.2, la única fase estable a alta temperatura de este óxido es el rutilo y todas las demás fases se transforman al rutilo a temperatura superior a 400 °C.

La Figura 5.39 presenta el patrón de difracción de los recubrimientos SPS obtenidos a partir de las suspensiones comerciales de partículas nanométricas. El recubrimiento S1 no está bien solidificado y contiene en su estructura una cantidad importante de partículas no fundidas, como ya se mencionó en el apartado anterior. Así el espectro de difracción de este recubrimiento es similar al del material de partida y contiene las mismas fases, incluidas la δ alúmina y la anatasa.

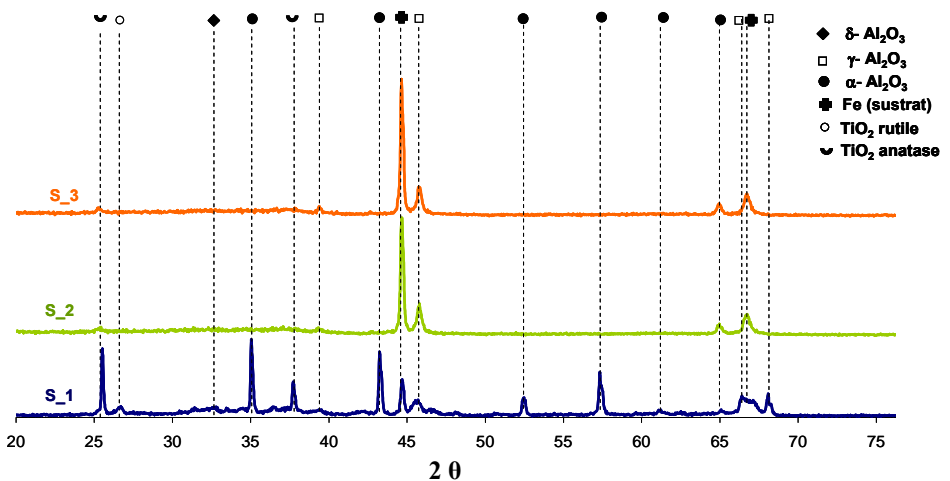


Figura 5.39. DRX de los recubrimientos SPS obtenidos a partir de suspensiones comerciales de polvo nanométrico

Los espectros de DRX de los recubrimientos S2 y S3 (10%) son similares entre sí, sin importar las diferencias en la carga de polvo y los parámetros de proyección. La

alúmina está presente mayoritariamente bajo la forma de fase γ , como en el caso del recubrimiento convencional obtenido por APS, y la fase de titania se presenta como rutilo. La justificación de la presencia de fase γ podría ser la misma que para los recubrimientos de APS. La alúmina se solidifica en forma de fase γ durante el enfriamiento. Sin embargo, la fase α es la que predomina para el recubrimiento obtenido por SPS a partir de la suspensión fabricada con polvos submicrométricos. Los datos indican que cuanto más disminuye el tamaño del polvo, las fases iniciales de éste más se conservarán en el recubrimiento.

Una de las hipótesis propuestas en esta investigación es la posibilidad de que exista un efecto de recocido del recubrimiento durante la proyección debido al gran flujo de calor que causa la reducción de la distancia de proyección, lo que provocaría la transformación de las fases de alúmina a su fase α . Pero como hemos visto en el caso del polvo nanométrico inicial, compuesto por las fases γ y δ de la alúmina, no da lugar a la existencia de un recubrimiento con alúmina de tipo α . Por tanto, esta hipótesis debe ser abandonada.

Otra hipótesis a considerar sería la ausencia de enfriamiento en el momento del impacto como consecuencia del alto flujo de calor a la que está sometida la partícula del material a lo largo de su trayectoria hasta el sustrato, lo que evitaría las transformaciones de fase. Cuanto mayor sea la velocidad de enfriamiento de las partículas en el instante del impacto mayor será la cantidad de fase γ . La velocidad de enfriamiento depende de la superficie de intercambio: inicialmente en la interfase entre una capa aplastada y el sustrato, o entre ésta y una capa aplastada depositada anteriormente; así como la resistencia térmica de contacto en la interfase. Tal resistencia está asociada al enfriamiento de las capas aplastadas. En la medida que más se aplaste la capa más grande será su superficie de contacto. La resistencia de contacto será menos importante y una mayor velocidad de enfriamiento de las capas será propiciada.

Anteriormente, ha sido comparada la estructura de los recubrimientos elaborados con diferente tamaño de partícula. Para el recubrimiento con la estructura un tamaño de partícula de 300 nm es granular. En la estructura granular, la resistencia térmica de

contacto es más grande y la velocidad de enfriamiento más baja. No ha sido impulsada la formación de la fase γ y la fase inicial α se mantiene, en coincidencia con lo apuntado por Tarasi [81].

En el recubrimiento obtenido con el polvo de tamaño de partícula de 10 nm, la estructura es completamente diferente. Es más coherente, sin capas discernibles, propenso a una mayor velocidad de enfriamiento. Por tanto, favorable para la formación de fase γ . Sin embargo la resistencia térmica de contacto no parece ser la influencia dominante en los cambios de fase.

Existe otra hipótesis que no puede ser excluida y surge dada la reducción del tamaño de partículas. Cuando el tamaño de las partículas se hace muy pequeña, aparece el efecto Knudsen [129] y la transferencia de calor del plasma hacia la partícula es limitado [70]. Si el tamaño de partícula sumergida en el plasma es del mismo orden de magnitud que el camino libre medio de esta última, las colisiones entre las partículas son menos numerosas que las de ellos con la superficie y se producen discontinuidades en la temperatura desarrollada en la superficie de la partícula. De esta forma, las fases α y γ presentes en el polvo también se conservan en los recubrimientos obtenidos de polvos de tamaño de partícula en el rango de 10 a 300 nm.

5.2.3. Conclusiones parciales sobre la influencia del proceso en la microestructura de recubrimientos Al_2O_3 -13% TiO_2

La obtención de los recubrimientos nanoestructurados cerámicos de Al_2O_3 -13% TiO_2 ha sido realizada mediante dos procesos: proyección por plasma atmosférico convencional APS de material en forma de polvo de aglomerado nanoestructurado y proyección por plasma SPS de material en forma de suspensión de partículas submicrométricas y nanométricas.

Recubrimientos APS

Se ha encontrado que los recubrimientos obtenidos por APS partiendo de polvo con y sin tratamiento térmico poseen la misma microestructura laminar que consta de: a)

capas aplastadas y bien fundidas de material, b) partículas parcialmente fundidas, c) partículas sin fundir del polvo de partida. Esta estructura presenta además defectología como: a) poros de forma esférica procedentes de las partículas de polvo de partida, b) grietas entre capas aplastadas de recubrimiento, c) falta de cohesión entre ellas.

El tratamiento térmico del material de partida produjo: a) aumento la densidad del recubrimiento, b) mejora de la cohesión interlaminar e intralaminar, c) pérdida del tamaño nanométrico de la estructura del recubrimiento.

En los recubrimientos APS convencional todos los cambios en las propiedades del material están provocados por el cambio de fases en los recubrimientos y no por los cambios en la microestructura. El recubrimiento obtenido a partir del polvo atomizado sin tratamiento térmico está compuesto por: a) fase mayoritaria de γ -alúmina, b) α -alúmina, c) una pequeña cantidad del óxido mixto de alúmina y titanía presente como tialita. La composición de recubrimiento se reparte en 97% en peso para la fase γ y 3% para la fase α .

El recubrimiento obtenido a partir del polvo atomizado tratado térmicamente no sufre un cambio de fases tan importante en comparación con el material de partida. La relación entre las fases α y γ de la alúmina queda fijada al 50% en peso. Esa cantidad de fase α viene propiciada por la fusión del material durante el tratamiento térmico.

Recubrimientos SPS

La microestructura de capas aplastadas de los recubrimientos APS ha dado paso a una microestructura más granular caracterizada por: a) láminas más o menos aplastadas, de las partículas fundidas y no fundidas en el caso de los depósitos obtenidos por SPS., b) afinamiento de la microestructura reduciendo el tamaño de los defectos dentro de los recubrimientos, c) mejoramiento de la fuerza de las conexiones entre las capas aplastadas gracias al aumento del número de átomos en las interfaces como consecuencia del afinamiento de grano.

También se observan cambios en la composición de los recubrimientos del tipo SPS en cuanto a que contienen más cantidad de α Al_2O_3 que un recubrimiento de APS. Aunque esta fase es sinónimo de partículas sin fundir dentro de un recubrimiento convencional, su presencia en cantidad significativa en los recubrimientos SPS puede deberse a: a) la disminución en la velocidad de enfriamiento de las capas a causa de su estructura granular, b) disminución del enfriamiento de las capas aplastadas en el momento del impacto con el sustrato. La titania está presente en fase de rutilo en todos los recubrimientos SPS.

Se investigó la influencia de los parámetros de proceso en la calidad de recubrimientos: distancia de proyección y carga de polvo en la suspensión. Distancia de proyección creciente implica: a) menor cohesión en la estructura de los recubrimientos, b) capas con menor grado de aplastamiento por reducción en la velocidad del impacto de las partículas, c) mayor porosidad en el recubrimiento. En términos de composición, el aumento de la distancia de proyección favorece la formación de fase γ . Las capas no se aplastan lo suficiente, lo que aumenta la resistencia térmica del contacto en la interfase y reduciendo así la velocidad de enfriamiento. Eso no es favorable a la formación de la fase α , y por tanto, el flujo de calor sería responsable de la presencia de fase γ , disminuyendo la cinética de la solidificación.

El aumento de la carga de polvo hasta 30% en la suspensión produce recubrimientos con una estructura poco coherente, compuesta en su mayoría por partículas del mismo tamaño y aspecto que el polvo inicial. Con una carga mayor, la energía disponible en el plasma no es suficiente para garantizar un tratamiento térmico adecuado de todas las partículas.

5.3. Propiedades mecánicas de los recubrimientos

Las propiedades mecánicas de los recubrimientos obtenidos serán presentados teniendo en cuenta los resultados derivados de los ensayos de dureza, nanoindentación y desgaste por deslizamiento en seco, tal como se describió en los apartados 4.6y 4.7.

5.3.1. Dureza de los recubrimientos obtenidos

Todos los recubrimientos presentan una microestructura compleja, con una defectología importante. Para determinar la verdadera dureza de estos materiales se utilizó la técnica de nanoindentación asistida de un módulo de nanovisión que permite la localización exacta del lugar del ensayo.

5.3.1.1. Microdureza Vickers

Los recubrimientos obtenidos por el proceso APS poseen un espesor suficiente para la realización de ensayos de microdureza Vickers. En la Tabla 5.8 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 5.8. Microdureza de los recubrimientos APS.

Referencia	Dureza HV
Sin tratamiento térmico	386 ± 53
Con tratamiento térmico	528 ± 14

Se observan valores de dureza relativamente bajos para ese tipo de recubrimientos en comparación con los datos encontrados en la bibliografía [1, 2, 12, 90], estos son atribuidos a la alta porosidad encontrada en dichos recubrimientos. De hecho, la dureza aumenta según disminuye la porosidad del recubrimiento sin tratamiento térmico hacia el recubrimiento con el tratamiento térmico. Para medir la dureza de forma más precisa se utilizó el equipo de nanoindentación, los resultados del estudio realizado se presentan a continuación.

5.3.1.2. Nanoindentación

Ciclo de ensayos de nanoindentación

Los ensayos se realizaron en el modo de medición continua de la rigidez del contacto, en inglés CSM: Continuous Stiffness Measurement. Esta técnica proporciona la medición de la dureza y el módulo a una profundidad muy baja, aunque el problema de la localización de las indentaciones aún está presente. De hecho, las marcas

producidas por una punta Berkovich tienen un tamaño 6 veces mayor que esta en la profundidad analizada. Esto significa que para una profundidad de penetración de 30 nm, se obtiene una marca de 180 nm en la superficie de la muestra. Cuando se hacen indentaciones en un material con una estructura compleja, saber dónde se llevaron a cabo las indentaciones es una cuestión crítica.

En los primeros ensayos se aplicó una técnica muy útil para observar las indentaciones. Con el módulo de Nanovision™ acoplado al nanoindentador, la marca se observa inmediatamente después de la prueba a través de un análisis asistido con la misma punta del indentador mismo. Esta tecnología se basa en el principio del microscopio de fuerza atómica (AFM) trabajando en modo contacto. Las imágenes digitalizadas en 3D adquiridas con la tecnología Nanovision™ se utilizan para seleccionar la ubicación precisa de las hendiduras y observar las indentaciones realizadas. Un ejemplo de la imagen de la superficie del recubrimiento obtenida con esta técnica después del ensayo se expone en la Figura 5.40.

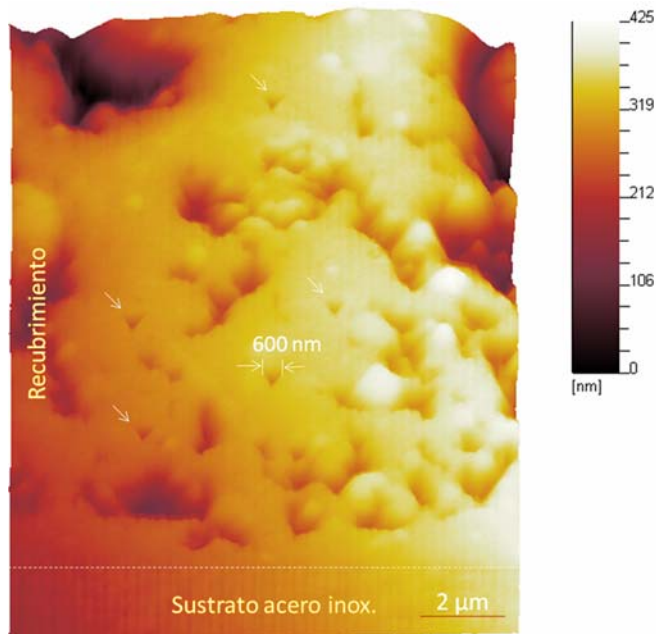


Figura 5.40. Imagen del recubrimiento obtenida con el módulo Nanovision™.

Desafortunadamente la desviación estándar en las medidas realizadas con esa técnica no ha sido similar para todos los materiales. Por esta razón, se decidió prescindir de esa técnica en los ensayos definitivos. Sin embargo, se ha propuesto para futuras investigaciones la aplicación de esta técnica para la caracterización de recubrimientos obtenidos por SPS.

Recubrimientos por APS

En la Tabla 5.9 se presentan los valores de módulo y dureza obtenidos para los recubrimientos APS a partir de polvo sin y con tratamiento térmico. Se debe señalar que para realizar las medidas se han elegido las zonas completamente fundidas.

Tabla 5.9. Propiedades mecánicas de los recubrimientos APS.

Propiedad	Sin tratamiento	Con tratamiento
H (GPa)	17.3 ± 1.5	21.5 ± 3.4
E (GPa)	206 ± 11	291 ± 35

La dureza obtenida por el método de nanoindentación es mucho más alta que la obtenida por el ensayo de microdureza Vickers y se aproxima a la del material másico de alúmina convencional. Esto se debe, en primer lugar a la elección del lugar de ensayo en las zonas completamente fundidas y en segundo lugar a que el ensayo no está influido por la porosidad cerrada del material ni por el agrietamiento debajo del indentador, dado lo minúscula de la carga aplicada.

Sin embargo, el recubrimiento obtenido a partir del polvo sin tratamiento térmico muestra un menor valor de módulo elástico y de dureza que los de su análogo obtenido con el polvo tratado térmicamente. La evolución de los valores de estas características mecánicas durante los ensayos de nanoindentación se refleja en la Figura 5.41.

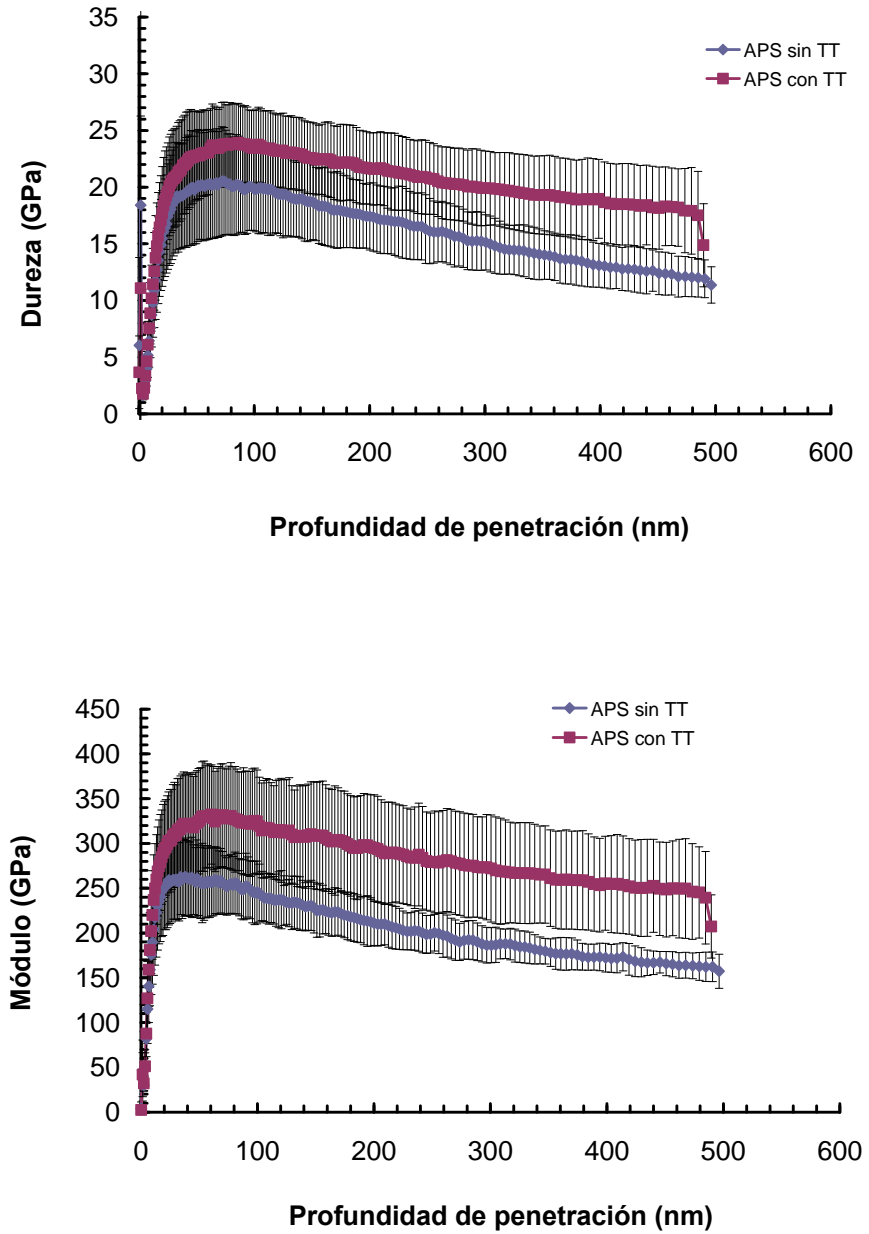


Figura 5.41. Valores de dureza y módulo de los recubrimientos de APS.

Recubrimientos por SPS

El rango de espesor de los recubrimientos obtenidos mediante proyección de suspensión, entre 10 y 20 μm , no permite realizar medidas de microdureza, dado que el área de contacto del indentador a menor carga que permite el equipo es superior al espesor del recubrimiento. Por esa razón la dureza de este tipo de recubrimiento se evaluó únicamente mediante el equipo de nanoindentación. La evolución de los valores de dureza y módulo durante los ensayos de nanoindentación para los cuatro tipos de recubrimientos se ilustra en la Figura 5. 42.

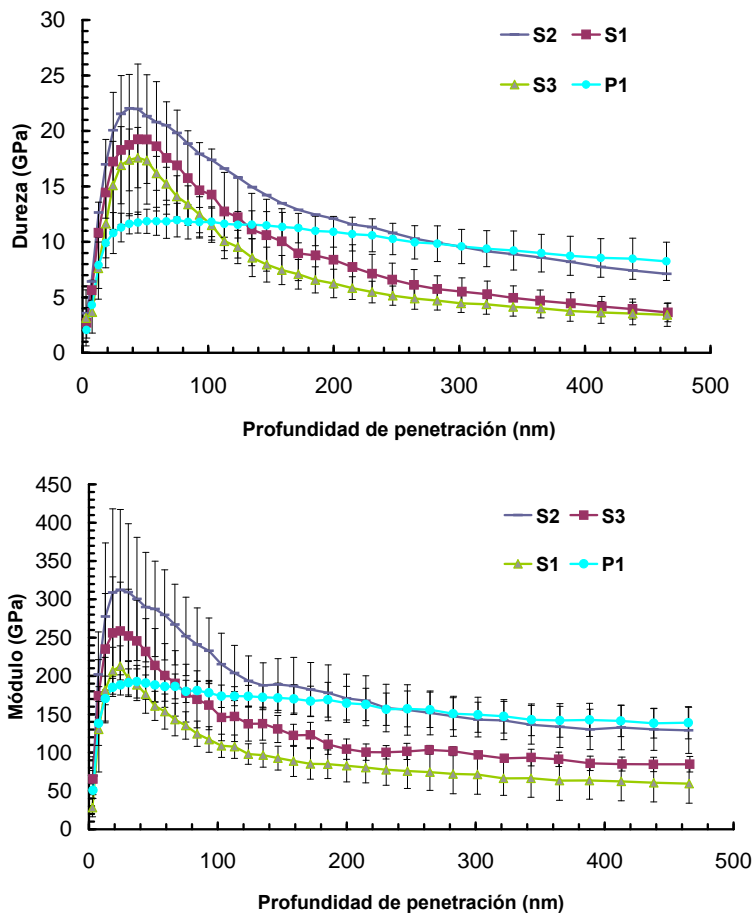


Figura 5.42. Dureza y módulo elástico de los recubrimientos de SPS.

Las curvas tienden a estabilizarse durante los primeros 100 nm de profundidad y luego decrecen debido al efecto del tamaño de huella. Cuanto más grande sea más afecta al valor de la dureza la presencia de la resina de embutición alrededor de la muestra. Este efecto es más intenso para la curva de módulo dado que el campo de tensiones bajo el indentador es más grande en este caso. Así que para ese tipo de material elegimos un rango de penetración representativo de las muestras entre 75 y 125 nm de profundidad.

Se han calculado los valores medios y las desviaciones estándares de la dureza y el módulo elástico de los recubrimientos SPS y son presentados en la Tabla 5.10. Por regla general las medidas de dureza tienen mayor dispersión que las medidas de módulo elástico debido a que estas son más sensibles a un mal contacto del indentador con la muestra por causa de la rugosidad relativa de la superficie.

Tabla 5.10. Valores de la dureza y el módulo elástico de los recubrimientos SPS

Propiedad	P1	S1	S2	S3
H (GPa)	11.7 ± 1.3	17.8 ± 3.9	14.5 ± 4.0	12.0 ± 1.4
E (GPa)	177 ± 13	224 ± 41	157 ± 15	115 ± 14

Los recubrimientos obtenidos con la suspensión de partículas nanométricas presentan durezas más elevadas que el recubrimiento obtenido de la suspensión de partículas submicrométricas. Este resultado se corrobora con lo planteado por la ley de Hall – Petch citada en el panorama científico, que manifiesta que la disminución del tamaño de grano conduce a un aumento de dureza. La mayor dureza se presenta en el material S1 que podría atribuirse a su mayor contenido de alúmina según el análisis de EDX (ver Tabla 5.7), en comparación con los materiales S2 y S3.

Como ya se ha discutido en el apartado 5.3.2.1, el recubrimiento S2 posee mayor cohesión y está mejor consolidado que el recubrimiento S3. Por lo tanto el mayor valor de dureza y de módulo del material S1 se debe a una estructura más homogénea. La diferencia del valor obtenido es más intensa en el caso del módulo dado que la medida de esta propiedad mecánica es más sensible a la rugosidad superficial, que se podría traducir en la porosidad relativa de la muestra.

5.3.3. Rugosidad

Antes de proyectar el recubrimiento se realizaron dos diferentes preparaciones de la superficie en la suposición de una mejora de la adherencia al sustrato. En el caso de APS se procedió a granallar la superficie para crear una rugosidad. Para el SPS se procedió a pulirlo hasta un acabado espejo. La fijación mecánica se considera el mecanismo predominante de adhesión de los recubrimientos cerámicos sobre sustratos metálicos.

Este mecanismo requiere una rugosidad media del sustrato del mismo orden de magnitud que el espesor medio de las capas aplastadas del recubrimiento. Esas últimas se extienden respetando los contornos de las asperezas en el momento del impacto y se contraen durante el enfriamiento. Dependiendo del tamaño del material de partida, la técnica de preparación de la superficie es: granallado o pulido. Como ya se ha mencionado en el apartado 2.5.1, el tamaño medio de partícula es de 20 a 40 μm para APS convencional. La rugosidad del sustrato ha de ser entre 4 y 5 μm para un buen anclaje mecánico de las partículas. Con proyección de partículas de diámetro inferior a 1 μm , la rugosidad media debe ser como máximo 0.1 μm . Por esa razón los sustratos se someten a pulido especular.

Tabla 5.11. Rugosidad media de los recubrimientos

	APS _{ST}	APS _{TT}	P1	S1	S2	S3
Ra (μm)	13.3 \pm 0.9	4.1 \pm 0.2	3.2 \pm 0.3	1.8 \pm 0.1	0.9 \pm 0.05	1.3 \pm 0.05
Rz (μm)	66.2 \pm 4.8	25.7 \pm 1.8	19.5 \pm 2.2	11.4 \pm 0.6	6.4 \pm 0.4	8.3 \pm 0.4

En la Tabla 5.11 están presentes las rugosidades medias obtenidas para los recubrimientos de SPS y APS: sin (ST) y con tratamiento térmico (TT). Los recubrimientos obtenidos por APS muestran rugosidades superiores a las de los recubrimientos SPS. La diferencia se debe en primer lugar a la preparación del sustrato previa a la proyección. En segundo lugar, está relacionada con la porosidad de los recubrimientos APS. En efecto, la profundidad de la rugosidad media Rz es elevada puesto que alta es la porosidad de los recubrimientos. Con el tratamiento térmico bajan los valores de porosidad de los recubrimientos y su rugosidad sigue la misma tendencia.

En cuanto a los recubrimientos obtenidos por SPS la rugosidad parece estar estrechamente relacionada con el tamaño del material de partida. Al reducir el tamaño de partícula de 300 μm a 20 nm la rugosidad disminuye a la mitad. Además la rugosidad aumenta con el incremento de la distancia de proyección, como se desprende de la comparación entre S2 y S3, y con la carga de material en suspensión, evidenciada por los datos de las muestras S1 y S2.

Una de las aplicaciones de este tipo de recubrimiento es la protección de paredes de pistón de cilindro en el motor del automóvil. Para esa aplicación una rugosidad media Ra superior a 1.2 μm no está aconsejada para evitar la fricción y desgaste excesivo del material. La producción industrial de calidad exige que las piezas se sometan a un mecanizado después de la deposición del recubrimiento APS convencional. La posibilidad de reducir la porosidad con el SPS podría suponer una reducción de costes de fabricación de las piezas.

5.3.3. Conclusiones parciales sobre las propiedades mecánicas de los recubrimientos

Sobre la dureza y módulo de los recubrimientos APS:

Los valores de microdureza obtenidos en los recubrimientos obtenidos por APS son menores que los encontrados en las referencias bibliográficas. En este caso, la dureza aumenta, según disminuye la porosidad del recubrimiento sin tratamiento térmico, hacia valores propios del recubrimiento con el tratamiento térmico.

Los valores de nanoindentación en estos recubrimientos se aproximan a los valores del material másico, aunque siguen la misma tendencia del recubrimiento APS proyectado con polvo tratado térmicamente que muestra valores superiores. El alto valor de dureza se atribuye a la reducida área de indentación en la parte del material completamente fundido.

Sobre la dureza y módulo de los recubrimientos SPS:

Ha sido imposible técnicamente evaluar la microdureza de los recubrimientos SPS debido a su bajo espesor, pero la reducción del tamaño de partícula de material de partida a la escala nanométrica permite aumentar su dureza y su módulo elástico.

La elevada dureza obtenida en el material S2 podría atribuirse a un mayor contenido de alúmina. La reducción de la distancia de proyección aumenta la dureza y el módulo elástico del recubrimiento proyectado con SPS.

Sobre la rugosidad de los recubrimientos:

Al reducir el tamaño de partículas del material de partida la rugosidad decrece significativamente. Se ha encontrado que la rugosidad está directamente relacionada con la porosidad de los recubrimientos. El aumento de la distancia de proyección y/o la carga del material en suspensión conducen a un aumento en la rugosidad.

5.4. Comportamiento tribológico de los recubrimientos.

Como se ha mencionado en el capítulo 2, apartado 2.5.5.4, el comportamiento mecánico en general de los recubrimientos cerámicos, y en particular frente al desgaste, puede ser mejorado mediante la disminución del tamaño de partícula del material a proyectar, cambiando la microestructura del recubrimiento.

La presentación y discusión de los resultados obtenidos tras la realización de los ensayos de tribología sobre esos materiales es objeto de este estudio. Este estudio se realizó a través de la determinación de dos parámetros tribológicos: coeficiente de rozamiento μ , y tasa de desgaste K_v .

Dado que el objetivo de este estudio es evaluar las propiedades de los recubrimientos con la disminución del tamaño de grano del material de partida se han seleccionado los recubrimientos que han mostrado las mejores propiedades mecánicas y la microestructura más homogénea para sacar las conclusiones sobre la influencia en el comportamiento a desgaste del tamaño de partícula de recubrimiento.

A continuación se presentan y se discuten los resultados obtenidos en el recubrimiento proyectado por APS con el polvo de partida tratado térmicamente (APS), y de dos recubrimientos obtenidos por proyección SPS de suspensión de partículas de tamaño: submicrométrico (P1) y nanométrico (S2).

5.4.1. Coeficiente de rozamiento.

Los coeficientes de rozamiento de los distintos materiales ensayados en esta investigación fueron determinados a partir de los registros dinámicos realizados mediante el tribómetro descrito en el capítulo anterior.

Todos los ensayos fueron realizados bajo condiciones de rozamiento en seco. La rugosidad de la superficie media de los recubrimientos es diferente en función del tamaño de la partícula del material de partida, los parámetros de proyección y de la rugosidad inicial del sustrato. El coeficiente de fricción es muy dependiente de la rugosidad de la superficie. Para comparar el comportamiento tribológico, los recubrimientos deben tener la misma rugosidad superficial. Así que la rugosidad de los recubrimientos ha sido reducida mediante pulido con el papeles de SiC hasta un valor de Ra inferior a $1\ \mu\text{m}$. Excepto el recubrimiento APS sin tratamiento térmico, donde no ha sido posible reducir Ra por causa de su alta porosidad.

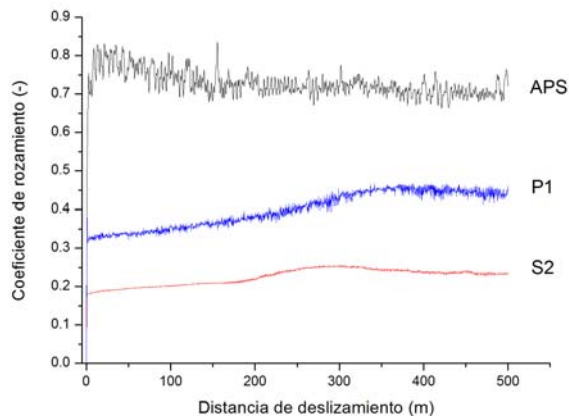


Figura 5.43. Conducta del coeficiente de fricción respecto a la distancia de deslizamiento de los recubrimientos.

En la Figura 5.43 se muestra la evolución del coeficiente de fricción respecto a la distancia de deslizamiento de los materiales estudiados. El recubrimiento obtenido por proyección APS del polvo secado por atomización y con tratamiento térmico muestra el mayor valor de coeficiente de fricción en consonancia con los resultados obtenidos por Darut [123]. Los materiales P1 y S2 muestran una notable reducción en esos valores, especialmente S2. Por otra parte, el material APS presenta un comportamiento irregular en el coeficiente de fricción durante el ensayo, que no es observado con la misma magnitud en el resto de materiales. Este comportamiento puede ser debido a la alta porosidad presentada en el recubrimiento APS que induce a vibraciones de baja frecuencia en el tribómetro [130].

La evolución del coeficiente de fricción se divide habitualmente en dos regiones fundamentales: periodo de transición, rodaje o “runnig-in” y estado estacionario [131]. El material APS muestra un periodo de transición caracterizado por un rápido incremento del valor del coeficiente de fricción hasta aproximadamente 50 m de distancia de deslizamiento. Esta etapa está asociada con una abrupta eliminación de fragmentos de los materiales que conforman el tribopar, causando un incremento en los surcos por abrasión de acuerdo a la fenomenología del desgaste por tres cuerpos, y consecuentemente en el valor del coeficiente de fricción. Después de esta primera etapa, se alcanza un estado estacionario donde el coeficiente de fricción se reduce hasta un valor casi constante. En esta etapa, los residuos de desgaste que han sido extraídos de la superficie están siendo nuevamente embebidos y adheridos a ésta. Se va formando una capa tribológica que a medida que continúa el movimiento se va puliendo lo que contribuye a la reducción del coeficiente de fricción.

Sin embargo, el período inicial es más prolongado en el resto de materiales y el coeficiente de rozamiento no se incrementa tan rápidamente. En el material P1 se extiende hasta los 300 m de distancia de deslizamiento mientras en el S2 hasta 200 m. En esta primera etapa, a diferencia de lo que ocurre en el material APS, no existe un arranque abrupto de material, al ser las capas aplastadas más finas. El arranque de material es de menor cuantía. Por esta razón, el proceso de formación de residuos de desgaste es más lento, lo que implica se alcance más tarde el estado estacionario. En el estado estacionario, al que se tarda más en llegar, se ha creado una fina capa de residuos

de desgaste que como en el caso del material APS contribuye a que el coeficiente de fricción alcance un valor casi constante.

Es notable la reducción del coeficiente de fricción en el material S2, aproximadamente 73% respecto al recubrimiento obtenido por APS. La reducción del valor del coeficiente de fricción está relacionada con el tamaño de las capas aplastadas en la microestructura del recubrimiento y la fuerza de cohesión entre ellos. Por tanto, es de esperarse un mayor valor del coeficiente de fricción en el material APS al tener los elementos microestructurales, láminas o splats, de mayor tamaño respecto a los demás. Por el contrario, el tamaño de grano nanométrico del material S2 favorece esta reducción. Este comportamiento, es conforme a lo expuesto por Darut [131], muestra que Para los recubrimientos obtenidos por APS el desgaste se produce por la delaminación de las capas aplastadas. Su exfoliación tiene que ver con la baja fuerza de cohesión entre ellas dada la presencia de porosidad y grietas, generando así el tercer cuerpo. El mecanismo de desgaste en los recubrimientos obtenidos por SPS es completamente distinto. No se ha observado exfoliación de las capas aplastadas, sino la formación de una capa tribológica y una abrasión progresiva de la misma. Este tipo de mecanismo de desgaste es posible gracias a la buena cohesión entre capas aplastadas que impide la delaminación del recubrimiento y propagación de las grietas.

5.4.2. Desgaste.

Como se ha mencionado antes, el análisis de la resistencia al desgaste por deslizamiento en seco de los recubrimientos estudiados, se realizará teniendo en cuenta el valor de tasa de desgaste calculado. Los valores de tasa de desgaste de los recubrimientos analizados, son presentados en la Tabla 5.12. Como se puede observar, el material S2 presenta el menor valor de tasa de desgaste de todos los materiales, tendencia que coincide con su valor de coeficiente de fricción.

Tabla 5.12. Tasa de desgaste de los recubrimientos ensayados

Ref. recubrimientos	APS	P1	S2
$K_V (10^{-14} \text{ m}^3/\text{m}\cdot\text{N})$	2280	47	22

Los patrones de daño presentados en las imágenes de SEM de las huellas de desgaste están en correlación con los valores de razón de desgaste citados en la Tabla 5.12.

Las superficies de desgaste permiten verificar cada uno de los mecanismos presentes en estos ensayos. En las figuras 5.44 a 5.45 se muestran las morfologías superficiales del desgaste producido en los recubrimientos ensayados.

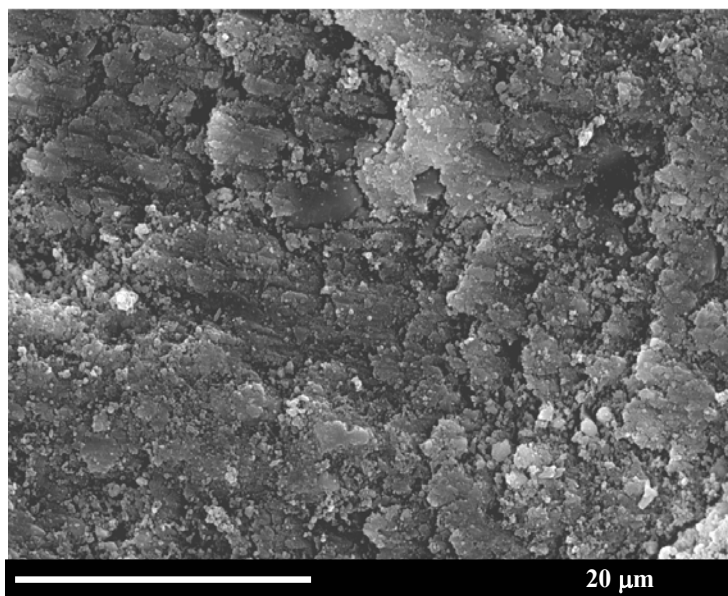


Figura 5.44. Huella de desgaste del recubrimiento APS con TT

La Figura 5.44 presenta la morfología de la huella de desgaste del recubrimiento APS con tratamiento térmico (TT). Se observa la formación de una capa tribológica con presencia de aglomerados de residuos de desgaste característicos del mecanismo de desgaste abrasivo. Los residuos aparecen como puntos brillantes en la micrografía. Así mismo se pueden ver surcos en el sentido del movimiento de deslizamiento. El material presenta fracturación de la capa tribológica en el sentido perpendicular al del movimiento. La imagen revela la condición de desgaste severo en el recubrimiento APS.

El desgaste también puede clasificarse en términos de medio y severo. Esta clasificación se basa en la naturaleza del desgaste, no en la cantidad. La diferencia radica principalmente en el perfil de la huella de desgaste y luego en la razón del mismo. Perfiles gruesos y altas razones de desgaste son característicos de un desgaste severo. Muchos tipos de mecanismos de desgaste tienen forma media y severa. También muchos materiales pueden exhibir ambos tipos de conductas. La transición entre estos dos estados está comúnmente asociada a varios parámetros del tribosistema: velocidad, temperatura, carga y lubricación. En cerámicos, el desgaste medio está asociado a bajas razones de desgaste y a superficies pulidas [133].

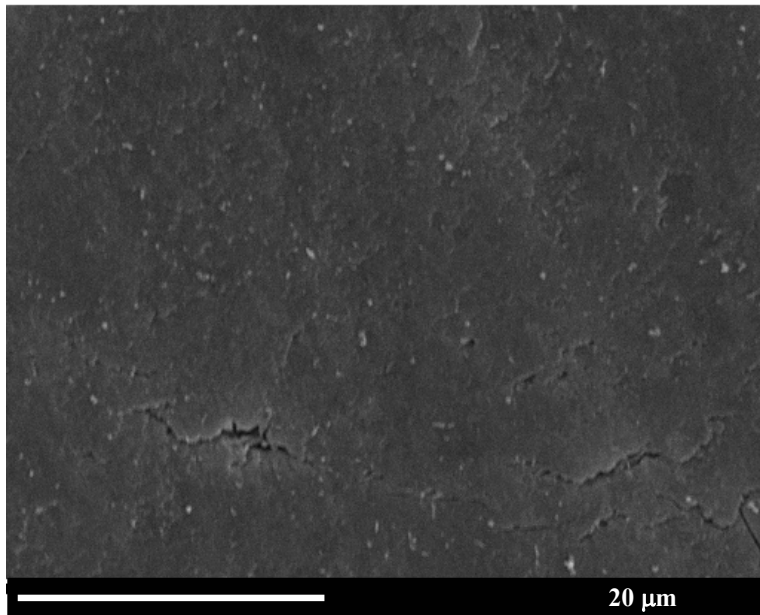


Figura 5.45. Huella de desgaste del recubrimiento P1

La huella del recubrimiento P1 se presenta en la Figura 5.37. La comparación con el material APS indica una huella categorizada de medio desgaste. Se observa la presencia de una capa tribológica heterogénea sobre toda la superficie, aunque de menor grado que para el APS. Se aprecian signos de raspado en el sentido del movimiento, grietas perpendiculares al movimiento y una gran cantidad de residuos de desgaste en forma de puntos brillante que aún no han sido adheridos a la superficie.

Los residuos de desgaste de la capa tribológica adheridos a la superficie no forman aglomerados, lo que se justifica en el menor tamaño de grano obtenido con la proyección SPS. Al ser menor el tamaño de grano, el arranque de material transcurre con menor intensidad y la formación de la capa tribológica es menor también.

La Figura 5.46 contiene la huella de desgaste del recubrimiento S2. Es una huella heterogénea. En algunas zonas hay indicios de formación de una capa tribológica mientras en otras aún se puede observar la microestructura original. Se observa la fragmentación y extracción de material, residuos de desgaste que todavía no han sido adheridos a la superficie y que permanecen sobre ella actuando como tercer cuerpo abrasivo.

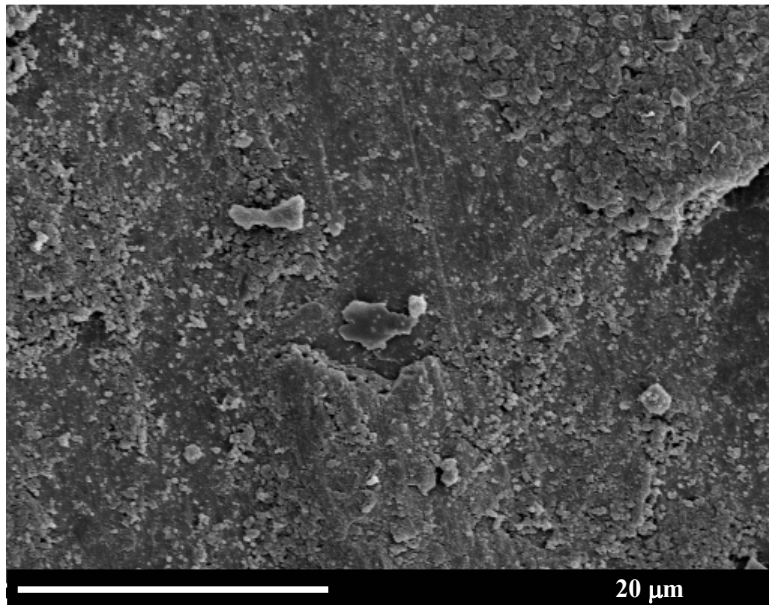


Figura 5. 46. Huella de desgaste del recubrimiento S2

Aparecen raspados en el centro de la huella debido principalmente a la acción de estos residuos de desgaste entre las dos superficies en contacto. El patrón de daño mostrado en este recubrimiento está en consonancia con los menores valores del coeficiente de fricción y de tasa de desgaste obtenidos. Se puede decir por tanto que en este material se observa el estadio de desgaste inicial de todos los materiales analizados.

5.4.3. Conclusiones parciales sobre el comportamiento tribológico de los recubrimientos

Se ha encontrado que el mayor valor del coeficiente de fricción se obtiene en el recubrimiento obtenido por APS de polvo secado por atomización y con tratamiento térmico.

Se ha obtenido una significativa reducción de un 73% en el coeficiente de fricción del material S2 respecto al recubrimiento obtenido por APS. La reducción del valor del coeficiente de fricción está relacionada con el menor tamaño de las capas aplastadas en la microestructura del recubrimiento, lo que promueve una intensa fuerza de cohesión entre ellos.

La menor resistencia al desgaste por deslizamiento en seco es presentada por el recubrimiento proyectado por APS. Este recubrimiento muestra el mayor valor de tasa de desgaste, de 2 órdenes de magnitud respecto al resto. Este tipo de recubrimiento está más sensibilizado a un desgaste severo.

El recubrimiento nanométrico tipo S2 presenta la mejor resistencia al desgaste por deslizamiento en seco. Además, presenta el patrón de daño menos agresivo, en correlación con el menor valor de coeficiente de fricción y tasa de desgaste. Al disminuir el tamaño de partícula de material el daño producido por desgaste decrece en intensidad. El coeficiente de fricción también sigue la misma tendencia.

6. CONCLUSIONES

6. CONCLUSIONES.

En este trabajo se ha realizado la caracterización microestructural y mecánica del recubrimiento cerámico 87%Alumina- 13%Titania. Esta caracterización se ha enfocado en el efecto del tamaño de partícula del material de partida y del proceso de obtención del recubrimiento, en este caso APS y SPS, en la microestructura, propiedades mecánicas y tribológicas. Las conclusiones de este trabajo se exponen a continuación y están referidas a cada una de las etapas de la investigación.

6.1 Estudio previo. Selección y obtención de materias primas.

En esta etapa se desarrollaron tres tipos de recubrimientos mediante la técnica de proyección por plasma atmosférico (APS), utilizando materiales de partida comerciales con diferentes tamaños de partícula: micrométrico, nanoestructurado densificado y nanométrico. El estudio previo demostró que la utilización del polvo nanoestructurado densificado en condiciones de proyección óptimas constituye la vía más apropiada para la obtención de recubrimientos cerámicos con una estructura nanométrica.

6.2. Procesado de los polvos nanoestructurados.

El proceso inicial de reconstitución mediante secado por atomización de suspensiones y un posterior tratamiento térmico de estos polvos constituyen la vía más adecuada para la obtención de un material con características aptas para ser proyectado por plasma atmosférico (APS). En este trabajo, el procesado de los polvos nanoestructurados por este método no permite obtener un material de partida nanométrico ni recubrimientos con propiedades mejoradas.

En el proceso de secado por atomización se obtuvo un polvo que consigue mantener su estructura nanométrica pero con alta porosidad. Un tratamiento térmico a una temperatura de 1250 °C con 1 hora de exposición permite obtener un polvo reconstituido con una porosidad semejante al material comercial, sin embargo el tamaño de partícula es superior a los 100nm a partir de los 1150°C por lo que no se considera un material nanométrico.

6.3. Influencia del proceso de fabricación de los recubrimientos.

Los recubrimientos nanoestructurados cerámicos de Al_2O_3 -13% TiO_2 se obtuvieron mediante dos procesos: proyección por plasma atmosférico convencional (APS) con material en forma de polvo aglomerado nanoestructurado y proyección por plasma de suspensión (SPS) con material en forma de suspensión de partículas submicrométricas y nanométricas.

6.3.1 Proyección por plasma atmosférico convencional (APS).

En los recubrimientos obtenidos por APS a partir del polvo con y sin tratamiento térmico se obtuvo la misma estructura laminar compuesta por:

- capas aplastadas y bien fundidas de material,
- partículas parcialmente fundidas,
- partículas sin fundir del polvo de partida.

En la estructura se encontraron algunos defectos:

- poros de forma esférica procedentes de las partículas de polvo de partida,
- grietas entre capas aplastadas de recubrimiento,
- falta de cohesión entre ellas.

Con el tratamiento térmico del material de partida aunque se pierde el tamaño nanométrico de la estructura del recubrimiento se obtuvieron algunas mejoras en cuanto al aumento de la densidad del recubrimiento y la mejora de la cohesión interlaminar e intralaminar.

Se ha encontrado que la principal causa de los cambios en las propiedades del material de los recubrimientos por APS convencional es el cambio de fase en los recubrimientos y no los cambios en la microestructura. En este aspecto, el recubrimiento obtenido a partir del polvo atomizado sin tratamiento térmico está compuesto por una fase mayoritaria de γ -alúmina (97% en peso), una fase de α -alúmina (3% en peso) y una pequeña cantidad del óxido mixto de alúmina- titanita en forma de tialita (2% en peso). Sin embargo, el recubrimiento obtenido a partir del polvo atomizado tratado térmicamente no sufre cambios de fase tan importantes, la relación entre las fases α y γ de la alúmina queda

fijada al 50% en peso. Esta cantidad de fase α viene propiciada por la fusión del material durante el tratamiento térmico.

6.3.2 Proyección por plasma de suspensión (SPS).

La proyección de los recubrimientos por SPS favorece la formación de una microestructura de capas aplastadas más granular que la obtenida en los recubrimientos por APS, caracterizada por:

- láminas más o menos aplastadas de las partículas fundidas y no fundidas en el caso de los depósitos obtenidos por SPS,
- afinamiento de la microestructura reduciendo el tamaño de los defectos dentro de los recubrimientos,
- intensificación de las conexiones entre las interfaces de las capas aplastadas como consecuencia del afinamiento de grano.

Se ha encontrado una mayor cantidad de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la composición de los recubrimientos por SPS respecto a los recubrimientos por APS. La presencia de esta fase es sinónimo de partículas sin fundir dentro de un recubrimiento convencional por lo que su presencia en cantidad significativa en los recubrimientos por SPS puede deberse a:

- una disminución en la velocidad de enfriamiento de las capas a causa de su estructura granular,
- una disminución del enfriamiento de las capas aplastadas en el momento del impacto con el sustrato.

Los parámetros del proceso como distancia de proyección y carga de polvo de la suspensión fueron investigados en cuanto a la calidad del recubrimiento.

De esta forma se encontró que un incremento de la distancia de proyección implica una menor cohesión en la estructura de los recubrimientos, una mayor porosidad y capas con un menor grado de aplastamiento debido a la reducción en la velocidad de impacto de las partículas. En cuanto a la composición, se observó que el aumento de la distancia de proyección favorece la formación de la fase γ . Este fenómeno es el responsable de que las capas no se aplasten lo suficiente provocando así un aumento de la resistencia térmica del contacto en la interfase y una reducción de la velocidad de enfriamiento. En estas

condiciones la formación de la fase α no se favorece y por tanto, el flujo de calor es el responsable de la presencia de la fase γ disminuyendo de esta forma la cinética de la solidificación.

Se ha encontrado que el incremento de la carga del polvo en la suspensión, hasta un 30%, produce recubrimientos con una estructura poco cohesiva que está compuesta en su mayoría por partículas de la misma morfología y tamaño que el polvo inicial. Este incremento provoca que la energía disponible en el plasma no sea suficiente para garantizar un tratamiento térmico adecuado de todas las partículas.

6.3.3 Rugosidad superficial del recubrimiento.

Se ha encontrado que una reducción del tamaño de partícula del material de partida tanto en SPS como en APS provoca una drástica disminución de la rugosidad final del recubrimiento.

Se ha observado que la rugosidad final del recubrimiento es directamente proporcional a la porosidad, por lo que un incremento de la porosidad produce recubrimientos más rugosos.

El incremento de los parámetros del proceso como distancia de proyección y/o la carga del material conducen a un aumento significativo de la rugosidad final.

6.4. Propiedades mecánicas de los recubrimientos.

Los recubrimientos proyectados por APS y SPS fueron caracterizados mecánicamente mediante el método de nanoindentación de la dureza y el módulo elástico.

6.4.1 Dureza y módulo elástico de los recubrimientos proyectados por APS.

Se ha encontrado que los valores de microdureza Vickers obtenidos en los recubrimientos por APS son menores que los proporcionados por la bibliografía. Resulta significativo que la dureza es inversamente proporcional a la porosidad, por tanto, una disminución de porosidad incrementa dureza del recubrimiento. Los mayores valores de

dureza son encontrados en el recubrimiento con tratamiento térmico del material de partida debido a la disminución de la porosidad.

Los valores obtenidos en el estudio de la dureza y el módulo de elasticidad por el método de nanoindentación son muy cercanos a los mostrados por el material mástico. Se ha observado una reducción similar a la mostrada en la microdureza entre el recubrimiento sin tratamiento térmico y su análogo con tratamiento térmico. Se ha obtenido un alto valor de dureza en este ensayo, atribuido a la reducida área de indentación en la parte del material completamente fundido.

6.4.2 Dureza y módulo elástico de los recubrimientos proyectados por SPS.

La evaluación de la microdureza ha resultado técnicamente imposible de determinar en los recubrimientos por SPS debido a su poco espesor.

El ensayo de nanoindentación en los recubrimientos proyectados por SPS mostró que una reducción del tamaño de partícula del material de partida hasta una escala nanométrica provoca un incremento significativo en su dureza y módulo elástico.

Se ha encontrado que el recubrimiento obtenido por SPS del polvo nanométrico con la carga de suspensión de 10% en peso y distancia de proyección de 30 mm presenta el mayor valor de dureza. Este resultado puede atribuirse a un mayor contenido de alúmina en la composición del recubrimiento.

Se ha observado que el parámetro del proceso que ejerce mayor influencia en la dureza y el módulo elástico de estos recubrimientos es la distancia de proyección. La reducción de la distancia de proyección provoca un aumento importante en la dureza y el módulo elástico.

6.5. Comportamiento tribológico de los recubrimientos.

El estudio del comportamiento tribológico de los recubrimientos obtenidos por SPS y APS se ha realizado analizando el coeficiente de fricción y la tasa de desgaste de los materiales.

El coeficiente de fricción promedio muestra su valor más elevado en el recubrimiento obtenido por proyección APS del polvo secado por atomización y con tratamiento térmico. Sin embargo, se ha encontrado una excelente reducción del coeficiente de fricción en el recubrimiento obtenido por SPS del polvo nanométrico con la carga de suspensión del 10% en peso y distancia de proyección de 30 mm. Esta reducción es de un 73% respecto al valor del coeficiente de fricción obtenido en el recubrimiento por APS. Esta notable disminución está relacionada con el tamaño de las capas aplastadas en la microestructura del recubrimiento y la fuerza de cohesión entre ellas.

El recubrimiento proyectado por APS presenta la menor resistencia al desgaste por deslizamiento en seco. Los altos valores de tasa de desgaste alcanzados por este recubrimiento indican que en estas condiciones de ensayo este material está sometido a desgaste severo y es propenso al fallo catastrófico.

Se ha encontrado una significativa resistencia al desgaste por deslizamiento en seco del recubrimiento obtenido por SPS del polvo nanométrico con la carga de suspensión de 10% en peso y distancia de proyección de 30 mm. La estructura de nanoescala presentada por estos recubrimientos constituye la causa principal de la reducción obtenida en el coeficiente de fricción y en la razón de desgaste.

Las marcadas diferencias en la resistencia al desgaste de los recubrimientos son corroboradas por los patrones de daño observados en las huellas de desgaste. Se ha observado que los principales mecanismos de desgaste en los recubrimientos son deformación plástica, adhesión y /o abrasión y formación de tribocapa.

7. BIBLIOGRAFÍA

7. BIBLIOGRAFÍA

1. Bharat Bhushan, B.K. Gupta ASM Handbook of Tribology: Materials, Coatings and Surface Treatments, 1991
2. M. Gell, E. H. Jordan, Y. H. Sohn, D. Goberman, L. Shaw, T. D. Xiao, “*Development and implementation of plasma sprayed nanostructured ceramic coatings*” J. Surf. & Coat.Tech. 146 (2001) 48-54
3. B. Gerard, “*Application of thermal spraying in the automobile industry*” Surface & Coatings Technology 201 (2006) 2028-2031.
4. Y. R. Liu, T. E. Fischer, A. Dent, “*Comparison of HVOF and plasma-sprayed alumina/titania coatings—microstructure, mechanical properties and abrasion behavior*” Surface & Coatings Technology 167 (2003) 68-76.
5. L. Pawlowski “*Finely grained nanometric and submicrometric coatings by thermal spraying: A review*” Surface and Coating Technology 202 (2008) 4318-4328
6. P. Fauchais, R. Etchart-Salas, V. Rat, J.F. Coudert, N. Caron, Kwittmann-Ténèze “*Parameters Controlling Liquid Plasma Spraying : Solutions, Sols, or Suspensions.*” Journal of thermal Spray Technology 17(1) (2008) 31-59
7. S. C. Tjong, Chen, H. “*Nanocrystalline materials and coatings*”, Materials Science and Engineering R: Reports 45 (2004) 88
8. F. Puzryakov A, “*Bases teóricas de la proyección térmica*”, MGT Bauman, Moscú, (2003), 360
9. M. Uma Devi “*On the nature of phases in Al₂O₃ and Al₂O₃-SiC thermal spray coatings*”, Ceramics International 30 (2004) 555-565
10. P. Fauchais, V. Rat, J.F. Coudert et al., *Operating parameters for suspension and solution plasma-spray coatings*, Surface & Coatings Technology, 202, 18, (2008) 4309-4317
11. R. McPherson, Journal of Materials Science V.15 (1980) 3141-3149
12. 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
13. O. Y. Guzik S., “*Sintetic monocristals*”, Metallurgia, Moscow, 1975

14. J. Iwaszko, "Surface remelting treatment of plasma-sprayed Al₂O₃ + 13 wt.% TiO₂ coatings" *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 3443-3451
15. I. Levin, L. A. Bendersky, D. G. Brandon, M. Ruhle "Cubic to monoclinic phase transformations in alumina", *Acta Materialia* 45 (1997) 3659-3669
16. 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
17. Y. Hu, H. L. Tsai, C. L. Huang, "Effect of brookite phase on the anatase-rutile transition in titania nanoparticles", *Journal of the European Ceramic Society* 23 (2003) 691-696
18. K.-R. Zhu, M.-S. Zhang, J.-M. Hong, Z. Yin, "Size effect on phase transition sequence of TiO₂ nanocrystals" *Materials Science and Engineering: A* 403 (2005) 87-93
19. A. Larsson, S. Rупpi, "Microstructure and properties of CVD γ -Al₂O₃ coatings" *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 19 (2001) 515-522
20. Y. Zeng, S. W. Lee, C. Ding, "Study on Plasma Sprayed Boron Carbide Coating" *Journal of Thermal Spray Technology* 11 (2002) 129-133
21. B. R. Marple, J. Voyer, J. F. Bisson, C. Moreau, "Thermal spraying of nanostructured cermet coatings" *Journal of Materials Processing Technology* 117 (2001) 418-423
22. S. Y. Semenov, B. M. Cetegen, "Experiments and modeling of the deposition of nano-structured alumina-titania coatings by detonation waves" *Materials Science and Engineering* 335 (2002) 67-81
23. D. Xiao, Y. Wang, P. Strutt, "Fabrication and evaluation of plasma sprayed nanostructured alumina-titania coatings with superior properties" *Materials Science and Engineering* 301 (2001) 80-89
24. J. Gang, J. P. Morniroli, T. Grosdidier, "Nanostructures in thermal spray coatings", *Scripta Materialia* 48 (2003) 1599-1604
25. E. Bouyer, F. Gitzhofer, M. I. Boulos, "The Suspension Plasma Spraying of Bioceramics by Induction Plasma" *JOM* 49 (1997) 58-62
26. G.J. Yang, C.J. Li, F Han, S.F. Mao 2003 "Thermal Spray 2003: Advancing the Science and Applying the Technology" ed C Moreau and B Marple (Ohio, USA: ASM International Materials Park) (2003) 675-800

27. F. Gitzhofer, M. E. Bonneau, M. Boulos, "Double Doped Ceria Electrolyte Synthesized by Solution Plasma Spraying with Induction Plasma Technology", in: ASM International, Singapore, Singapore, (2001) 61-68
28. P. Blazdell, S. Kuroda, "Plasma spraying of submicron ceramic suspensions using a continuous ink jet printer" Surface and Coatings Technology 123 (2000) 239-246.
29. K. Wittmann, F. Blein, J. F. Coudert, P. Fauchais, "Control of the injection of an alumina suspension containing nanograins in a DC plasma", in: C. C. Berndt, K. A.
30. J. Fazilleau, C. Delbos, V. Rat, J. F. Coudert, P. Fauchais, B. Pateyron, "Phenomena involved in suspension plasma spraying part I: suspension injection and behaviour." Plasma Chemistry and Plasma Processing 26 (2006) 371-391
31. H.B. Guo, S. Kuroda and H. Murakami, "Segmented thermal barrier coatings produced by atmospheric plasma spraying hollow powders", Thin Solid Films, , Vol 506-507 (2006) 136-139
32. Anand Kulkarni, A. Vaidya, A. Goland, S. Sampath and H. Herman, "Processing effects on porosity-property correlations in plasma sprayed yttria-stabilized zirconia coatings", Materials Science and Engineering A, Vol 359 Issues 1-2 (2003) 100-111.
33. C. Delbos, J. Fazilleau, V. Rat, J. F. Coudert, P. Fauchais, L. Bianchi, "Finely structured ceramic coatings elaborated by liquid suspension injection in a DC plasma jet", in: ASM International, 9639 Kinsman Road, OH 44073-0002, United States, Osaka, Japan, (2004) 534-539.
34. C. Delbos, J. Fazilleau, V. Rat, J. F. Coudert, P. Fauchais, B. Pateyron, "Finely structured ceramic coatings elaborated by liquid suspension injection in a dc plasma" Plasma Chemistry and Plasma Processing 26 (2006) 393-414.
35. S. Guessasma, G. Montavon, C. Coddet, "Velocity and temperature distributions of alumina-titania in-flight particles in the atmospheric plasma spray process", Surface and Coatings Technology 192 (2005) 70-76.
36. Ph. Roumillac, J. F. Coudert, P. Fauchais, "Influence of the arc chamber design and of the surrounding atmosphere on the characteristics and temperature distributions of Ar-H₂ and Ar-He spraying plasma jets", Mat. Res. Soc. Symp. Proc, Vol 190 (1991) 228-238.
37. M. P. Planche, J. F. Coudert and P. Fauchais, "Velocity measurements for arc jets produced by a dc plasma spray torch", Plasma Chem. Plasma Proc, Vol 18(2) (1998) 263-283.
38. S. Guessasma, C. Coddet, "Velocity and temperature distributions of alumina-titania in-flight particles in the atmospheric plasma spray process", Acta Materialia 52 (2004) 5157-5164.

39. M. Bounazef, S. Guessasma, G. Montavon, C. Coddet, “*Effect of APS process parameters on wear behaviour of alumina–titania coatings*”, *Materials Letters* 58 (2004) 2451-2455.
40. P. Fauchais, M. Fukumoto, A. Vardelle, M. Vardelle, “*Knowledge concerning splat formation: An invited review*”, *Journal of Thermal Spray Technology*, , Vol 13(3) (2004) 337-360.
41. L. Bianchi, A.C. Leger, M. Vardelle, A. Vardelle and P. Fauchais, “*Splat formation and cooling of plasma-sprayed zirconia.*”, *Thin Solid Films*, , Vol 305, (1997) 35-47
42. S. Sampath, X. Y. Jiang, J. Matejicek, A. C. Leger and A. Vardelle, “*Substrate temperature effects on splat formation, microstructure development and properties of plasma sprayed coatings Part I: Case study for partially stabilized zirconia*”, *Materials Science and Engineering A*, Vol 272, Issue 1 (1999) 181-188
43. J. A. S. Catherine M. Cotell, Fred A. Smidt, Jr., *ASM Handbook Surface Engineering*, (1994) 2535
44. P. Fauchais, V. Rat, C. Delbos, J. Fazilleau, J. F. Coudert, T. Chartier, and L. Bianchi, “*Understanding of suspension plasma spraying of finely structured coatings for SOFC*”, *IEEE Trans. on Plasma Science*, Vol 33(2) (2005) 920-930.
45. E.Brousse, G.Montavon, P.Fauchais et al., “*Thin and dense yttria-partially stabilized zirconia electrolytes for IT-SOFC manufactured by suspension plasma spraying*”, *International thermal spray conference* (2008, Maastricht)
46. C. Delbos, V. Rat, C. Bonhomme, J. Fazilleau, J. F. Coudert, P. Fauchais, “*Influence of powder size distributions on microstructural features of finely structured plasma sprayed coatings*”, *J. High. Temp. Mat. Proc*, Vol 8(3) (2004) 397-407.
47. K. Wittmann-Teneze, “*Etude de l’élaboration de couches minces par projection plasma*”, Thèse de 3e cycle, Université de Limoges, n° 60 (2001)
48. R. Rampon , C. Filiatre C., Bertrand G., “*Suspension plasma spraying of YPSZ coatings: suspension atomization and injection*”, *J. Therm. Spray Techn.*, 17, 1 (2008) 105-114
49. D. Waldbilig, O. Kesler, “*The effect of solids and dispersant loadings on the suspension viscosities and deposition rates of suspension plasma sprayed YSZ coatings*”, *Surf. Coat. Techn.*, in presse
50. R.Etchart-Salas, V.Rat, J. F Coudert. et al., “*Influence of plasma instabilities in ceramic suspension plasma spraying*”, *J. Therm. Spray Techn.*, 16, 5-6, (2007). 857-865

51. C.Marchand, C.Chazelas, G. Mariaux et al., “*Liquid precursor plasma spraying: observation of liquid feedstock break-up*”, International thermal spray conference (2008, Maastricht)
52. R. Etchart-Salas, V.Rat, J. F Coudert. et al., “*Influence of plasma instabilities in ceramic suspension plasma spraying*”, International thermal spray conference (2007, Pékin)
53. R.Etchart-Salas, V.Rat, J. F.Coudert et al., *Influence of plasma instabilities in ceramic suspension plasma spraying*, J. Therm. Spray Techn., 16, 5-6, (2007), 857-865
54. R.Etchart-Salas, V.Rat, J. F. Coudert et al., “*Parameters controlling properties of coatings sprayed by suspension plasma spraying*”, International thermal spray conference (2008, Maastricht)
55. C.Delbos, J.Fazilleau, V.Rat et al., “*Phenomena involved in suspension plasma spraying part 2: zirconia particle treatment and coating formation*”, Plasma Chem. Plasma P., 26 (2006) 393-414
56. R.Rampon, O.Marchand, C.Filiatre et al., “*Influence of suspension characteristics on coatings microstructure obtained by suspension plasma spraying*”, Surf. Coat. Techn., 202, 18 (2008) 4337-4342
57. C.Marchand, C.Chazelas, G.Mariaux et al., “*Liquid precursor plasma spraying: modeling the interactions between the transient plasma jet and the droplets*”, J. Therm. Spray Techn., 16, 5-6 (2007) 705-712
58. H.Kaßner, R.Vaßen, D.STOVER, “*Study on instant droplet and particle stages during suspension plasma spraying (SPS)*”, Surf. Coat. Techn., 202, 18, (2008) 4355-4361
59. C.Delbos, J.Fazilleau, V.Rat et al., “*Phenomena involved in suspension plasma spraying part 2: zirconia particle treatment and coating formation*”, Plasma Chem. Plasma P., 26, (2006) 393-414
60. R. Etchart-Salas «*Projection par plasma d'arc de particules submicroniques en suspension. Approche expérimentale et analytique des phénomènes impliqués dans la reproductibilité et la qualité des dépôts* » tesis doctoral Universidad de Limoges, N° 50 (2007)
61. K. Ramachandran and V. Selvarajan, “*Trajectory and temperature history of the particles of different sizes and their injection velocities in a thermal plasma*”, Computational Materials Science, Vol 6, Issue 1, (1996) 81-91.
62. M. Dzulko, G. Forster, K.D. Landes, J. Zierhut, Neubiberg/D, and K. Nassenstein,Betzdorf/D, “*Plasma torch developments*”, Proc of ITSC 2005, Basel, Switzerland. DVS,Düsseldorf, Germany.
63. Chang-Jiu Li, Cheng-Xin Li, Ya-Zhe Xing, Min Gao and Guan-Jun Yang, “*Influence of YSZ electrolyte thickness on the characteristics of plasma-sprayed*

- cermet supported tubular SOFC*", Solid State Ionics, Vol 177, Issues 19-25 (2006) 2065-2069
64. Bach, Fr.-W., Mohwald, K., Engl, L., Droßler, B., Hartz, K., "*Particle image velocimetry in thermal spraying*", Advanced Engineering Materials 8 (7), (2006) 650-653
65. H.M. Hohle, G. Barbezat, "*Triplex II-the quantum Step of plasma spraying Wissenschaften Kolloquieren*", Technische Universität, Ilmenau, Germany, 24-24 September 2003, e-proceedings, session 7.7.
66. M.I. Boulos, P. Fauchais, A. Vardelle, E. Pfender, "*Fundamentals of plasma particle momentum and heat transfer*", in Plasma Spraying : Theory and application, (Ed.) R Suryanarayanan, (Pub.) World Scientific Publishing Co, Singapore (1993) 3-60
67. P. Fauchais and A. Vardelle, "*Heat mass and momentum transfer in coating formation by plasma spraying*", International Journal of Thermal Sciences, , Vol 39, Issues 9-11 (2000) 852-870
68. M.I. Boulos, "*The inductively coupled radio-frequency plasma*", High Temp. Mat. Proc 1997, Vol 1, 17-34.
69. K.I. Li, M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, C. Trassy, "*Vaporization of metal powders in plasma spraying, in Thermal Spray: Practical Solution for Engineering Problems,*" (ed) C.C.Berndt, (pub) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1996, 457-552.
70. X. Chen, E. Pfender, "*Behavior of small particles in a thermal plasma flow*", Plasma Chem. Plasma Process., Vol 3(3), (198) 3351-366.
71. P. Fauchais, "*Understanding plasma spraying*", J. Phys. D: Appl. Phys Vol 37, (2004) 86-108.
72. J. Aubreton, G. Delluc, M-F. Elchinger, B. Pateyron, "*ADEP : Banque de données de l'Université de Limoges et du CNRS*", 1986, (Ed.) Direction des Bibliothèques, des Musées et de l'Information Scientifique et Technique, France.
73. C. Moreau, "*Advanced particle diagnostics for controlling plasma spray process*", in Sensors and Control 2004, Pub. ASM International, Materials Park, OH, USA, (2004)
74. Armor, J. N., Fanelli, A.J., Marsh, G.M. and Zambri, P.M., "*Nonaqueous spray-drying as a route to ultrafine ceramic powders*" J. Am. Ceram. Soc., 71 (11), (1988) 928-942
75. William J., Walker Jr., James S. Reed, Surendra K. Verma, "*Influence of Slurry Parameters on the Characteristics of Spray-Dried Granules*" J. Am. Ceram. Soc., 82 (7), (1999) 1711-1719

-
76. J.S. Reed "Introduction to the Principles of Ceramic Processing" 2nd ed.; Wiley-Interscience, New York, (1995) 282-290.
77. F.S. Shaw "Spray-Drying: A traditional Process for Advanced Applications" Am. Ceram. Soc. Bull., 69 (9), (1990) 1484-1489
78. Cao, X. Q., Vassen, R., Schwartz, S., Jungen, W., Tietz, F., Stoever, D., "Spray-drying of ceramics for plasma-spray coating" J. Europ. Ceram. Soc. 20 (2000) 2433-2439
79. Song E.P., Ahn J., Lee S., Kim N.J., "Effects of critical plasma spray parameter and spray distance on wear resistance of Al₂O₃-8wt.%TiO₂ coatings plasma-sprayed with nanopowders", Surface & Coatings Technology (2008)
80. E. Celik "Preparation and characterization of Al₂O₃-TiO₂ powders by chemical synthesis for plasma spray coatings" Journal of Materials Processing Technology 128 (2002) 205-209
81. F.Tarasi, M.Medraj, A.Dolatabadi, et al., "Effective parameters in axial injection suspension plasma spray process of alumina zirconia ceramics", International thermal spray conference (2008, Maastricht)
82. C.Delbos, J.Fazilleau, J. F.Coudert et al., "Plasma spray elaboration of finely structured YSZ thin coating by liquid suspension injection", International thermal spray conference (2003, Orlando)
83. O.Tingaud, A.Grimaud, A.Denoirjean et al., "Suspension plasma-sprayed alumina coating structures: operating parameters vs. coating architecture", International thermal spray conference (2008, Maastricht)
84. R. Siegert, J. E. Doring, J. L. Marques et al., "Influence of the injection parameters on the suspension plasma spraying coating properties", International thermal spray conference (2005, Bâle)
85. O. Tingaud, A. Grimaud, A. Denoirjean et al., "Suspension plasma-sprayed alumina coating structures : operating parameters vs. coating architecture", J. Therm. Spray Techn., 17, 5-6, (2008) 662-670
86. L. Kabacoff, The AMPTIAC Newsletter 6 (2002) 37-43.
87. X. Lin, Y. Zeng, X. Zhou, C. Ding, "Microstructure of alumina-3wt. % titania coatings by plasma spraying with nanostructured powders", Mater. Sci. Eng, 357(1-2) (2003), 228-234
88. X. Lin, Y. Zeng, D. Ding, P. Zheng, "Tribological behavior of nanostructured Al₂O₃-3wt% TiO₂ coating against steel in dry sliding", Tribol. Lett., 17(1) (2004), 19-26
89. S.J.Schneider, Ceramics and Glasses, (1991), 963

90. D. Goberman, Y. H. Sohn, L. Shaw, E. Jordan, M. Gell, “*Microstructure development of Al₂O₃-13wt.%TiO₂ plasma sprayed coatings derived from nanocrystalline powders*”, *Acta Materialia* 50 (2002) 1141-1152
91. R. Westergard, N. Axen, U. Wiklund, S. Hogmark, “*An evaluation of plasma sprayed ceramic coatings by erosion, abrasion and bend testing*” *Wear* 246 (2000) 12-19
92. X. Lin, Y. Zeng, X. Zhou, C. Ding, “*Microstructure of alumina-3wt.% titania coatings by plasma spraying with nanostructured powders*” *Materials Science and Engineering A* 357 (2003) 228-234
93. B. Normand, V. Fervel, C. Coddet, , V. Nikitine, “*Tribological properties of plasma sprayed alumina-titania coatings: role and control of the microstructure*” *Surface & Coatings Technology* 123 (2000) 278-287
94. P. Fauchais, R. Etchart-Salas, C. Delbos et al., “*Suspension and solution plasma spraying of finely structured layers: potential application to SOFCs*”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 40, (2007), 2394-2406
95. R. Tomaszek, L. Pawlowski, L. Gengembre et al., “*Microstructural characterization of plasma sprayed TiO₂ functional coating with gradient of crystal grain size*”, *Surf. Coat. Techn.*, , 201, 1-2, (2006) 45-56
96. P. Fauchais, R. Etchart-Salas, V. Rat et al., “*Parameters controlling liquid plasma spraying: solutions, sols, or suspensions*”, *J. Therm. Spray Techn.*, , 17, 1, (2008) 31-59
97. O. Tingaud, A. Grimaud, A. Denoirjean et al., “*Effects of operating parameters on SPS alumina coatings structures to manufacture functionally-graded layers*”, *Rencontres internationales sur la projection thermique (3ème, 2007, Lille)*
98. J. Oberste Berghaus, J. G. Legoux, C. Moreau, “*Mechanical and thermal transport properties of suspension thermal sprayed alumina-zirconia composite coatings*”, *J. Therm. Spray Techn.*, , 17, 1, (2008) 91-104
99. E. P. Song, J. Ahn , S. Lee, N.J. Kim, *Microstructure and wear resistance of nanostructured Al₂O₃-8wt.%TiO₂ coatings plasma-sprayed with nanopowders* *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 1309-1315.
100. Joan Josep Roa Rovira “*Mechanical Properties Of Htsc At Micro/Nanometric Scale*” Tesis doctoral, Universidad de Barcelona, Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, 2010
101. K.A. Gross, S. Saber-Samandari *Revealing mechanical properties of a suspension plasma sprayed coating with nanoindentation* *Surface & Coatings Technology* 203 (2009) 2995-2999
102. L.V. Heping ,Wenming Zhao, Quanzhang Ana, Pulin Nie, JunWang, Paul K. Chu *Nanomechanical properties and microstructure of ZrO₂/Al₂O₃ plasma sprayed coatings* *Materials Science and Engineering A* 518 (2009) 185-189

103. J. Zhao, V.V. Silberschmidt, "Micromechanical analysis of effective properties of plasma sprayed alumina coatings" *Materials Science and Engineering A* 417 (2006) 287–293
104. A.K. Basak et al. "Structure and mechanical properties of plasma sprayed nanostructured alumina and FeCuAl–alumina cermet coatings" *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 2368–2373
105. P. Ctibor et al. "Structure and mechanical properties of plasma sprayed coatings of titania and alumina" *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 3509–3514
106. J. Rodriguez A. Rico, E. Otero, W.M. "Rainforth Indentation properties of plasma sprayed Al_2O_3 –13% TiO_2 nanocoatings" *Acta Materialia* 57 (2009) 3148–3156
107. S. Guessasma, M. Bounazef, P. Nardin, "Neural computation analysis of alumina–titania wear resistance coating" *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 24 (2006) 240-246.
108. L. C. Erickson, H. M. Hawthorne, T. Troczynski, "Correlations between microstructural parameters, micromechanical properties and wear resistance of plasma sprayed ceramic coatings" *Wear* 250-251 (2001) 569-575.
109. J. Hawk, Alman, D.E., Stoloff, N.S "Abrasive wear behavior of MoSi₂-Nb composites" *Scripta Metallurgica Et Materialia* 31 (1994) 473-478
110. Y. Wang, S. Jiang, M. D. Wang, S. H. Wang, T. D. Xiao, P. R. Strutt, "Abrasive wear characteristics of plasma sprayed nanostructured alumina/titania coatings" *Wear* 237 (2000) 176-185.
111. J. Ahn, B. Hwang, E. P. Song, S. Lee, N. J. Kim, "Metallurgical and Materials Transactions" *Physical Metallurgy and Materials Science* 37A (2006) 1851-1861.
112. H. Chen, Y. Zhang, C. Ding, "Tribological properties of nanostructured zirconia coatings deposited by plasma spraying", *Wear*, 253(7-8) (2002), 885-893.
113. S. Tao, B. Liang, C. Ding, H. Liao, C. Coddet, "Wear characteristics of plasma-sprayed nanostructured yttria partially stabilized zirconia coatings", *J. Therm. Spray Technol.*, 14(4) (2005), 518-523.
114. P. Bansal, P. H. Shipway, S. B. Leen, L. C. Driver, "Experimental validation of FE predicted fracture behaviour in thermally sprayed coatings" *Materials Science and Engineering: A* 430 (2006) 104-112
115. D. Dalmas, S. Benmedhakene, H. Kebir, C. Richard, A. Laksimi, J. M. Roleand, "Investigation of failure mechanisms in WC–Co coated materials" *Surface and Coatings Technology* 173 (2003) 130-143

116. C. S. Richard, G.Béranger, J.F. Flavenot, T. Grégoire, “*Four-point bending tests of thermally produced WC-Co coatings*” Surface and Coatings Technology 78 (1996) 284-294.
117. E. Klyatskina “*Caracterización microestructural y resistente de los recubrimientos cerámicos nanoestructurados*” Trabajo de investigación para obtención del Diploma de Estudio Avanzados (2007), 121
- 118.A. Bacciochini, G. Montavon, J. Ilavsky, A. Denoirjean, P. Fauchais, “*Porous architecture of SPS thick YSZ coatings structured at the nanometer scale (50 nm)*”, J. Therm. Spray Technol., 19(1-2) (2010), 198-206
- 119.R. McPherson, “*A review of microstructure and properties of plasma sprayed ceramic coatings*”, Surf. Coat. Technol., 39-40 (1989)
- 120.R. McPherson, “*The relationship between the mechanism of formation, microstructure and properties of plasma sprayed coatings*”, Thin Solid Films, 83 (1981), 297-310
- 121.C. C. Stahr, S. Saaro, L. M. Berger, J. Dubsky, K. Neufuss, M. Hermann, “*Dependance of the stabilization of alpha-alumina on the spray process*”, J. Therm. Spray Technol., 16(5-6), pp. 173-181 (2007), pp. 822-830
- 122.H.J. Seifert, A. Kussmaul, F Aldinger, “*Phase equilibria and diffusion paths in the Ti-Al-O-N system*”, J. Alloys Comp., 317-318 (2001), 19-25
- 123.G. Darut «*Elaboration de revêtements à structure sub-micrométrique pour applications tribologiques par projection plasma de suspensions*», Thèse de l'Université de Limoges, (2010), 1-322.
- 124.S. Valette, G. Trolliard, A. Denoirjean, P. Lefort, “*Iron/wustite/magnetite/alumina relationships in plasma coated steel: A TEM study*”, Solid State Ionics, 178(5-6) (2007), 429-437
- 125.G. Darut, E. Klyatskina, S. Valette, P. Carles, A. Denoirjean, G. Montavon, H. Ageorges, F. Segovia, M. Salvador “*Architecture and phases composition of suspension plasma sprayed alumina-titania sub-micrometer-sized coatings*” Materials Letters 67 (2012) 241-244
- 126.Ya. Geguzin, “Física de la sinterización” edición “Nauka” Moscú 1967 p.360.
- 127.P. Chraska, J. Dubsky, K. Neufuss, J. Pisacka, “*Alumina-base plasma-sprayed materials part I: Phase stability of alumina and alumina-chromia*”, J. Therm. Spray Technol., 6(3) (1997), 320-326
- 128.R. Vassen, D. Stover, “*Conventional and new materials for thermal barrier coatings, Functional gradient materials and surface layers prepared by fine particles technology*”, Pub. Springer, (2001), 199-216.
- 129.E. Pfender, “*Heat and momentum transfer to particles in thermal plasma flows*”, Pure Appl. Chem., 57(9) (1985), 1179-1195

130. T. Kagnaya, C. Boher, L. Lambert, M. Lazard, T. Cutard, “*Wear mechanisms of WC-Co cutting tools from high-speed tribological tests*”, *Wear* 267 (2009) 890–897
131. V. Fervel, B. Normand, C. Coddet, “*Tribological behavior of plasma sprayed Al₂O₃- based cermet coatings*”, *Wear* (1999) 70-77
132. J.K. Lancaster, “*The influence of substrate hardness on the formation and endurance of molybdenum disulphide films*”, *Wear* 10 (1967) 103–107
133. ASM Handbook. Failure, Analysis AND PREVENTION. Volume 11. (2002) as Volume 11 of the ASM Handbook. ISBN: 0-87170-704-7 ASM International Fundamentals of wear failures. Raymond G. Bayer

8. FUTURAS INVESTIGACIONES

8. FUTURAS INVESTIGACIONES.

Teniendo en cuenta el extenso estudio que se ha llevado a cabo en esta investigación, algunos temas se han abarcado con menos intensidad que otros. Por otro lado, otros aspectos han sido imposibles de abarcar, por ello se recomienda la continuación de la investigación o apertura de nuevas líneas en estos y otros temas que permitan complementar la referida investigación.

Con respecto a los recubrimientos nanoestructurados obtenidos por SPS es necesario explorar la posibilidad de aumentar el espesor del recubrimiento con el objetivo de variar las condiciones de desgaste. Al mismo tiempo sería de gran utilidad estudiar los mecanismos de desgaste involucrados para definir otros campos de aplicación en estos materiales.

Igualmente será interesante realizar un estudio completo sobre otras propiedades mecánicas en estos recubrimientos, como su resistencia a flexión, fuerza de adherencia al sustrato y resistencia al rayado. Disponiendo de recubrimientos de mayor espesor podrían evaluarse propiedades mediante los ensayos de flexión asistidos con emisión acústica así como técnicas de nanoindentación asistida con el módulo de nanovisión.

Finalmente, resulta de suma importancia, investigar acerca de la influencia de la composición de los recubrimientos en sus propiedades, cambiando el porcentaje de titania en la mezcla cerámica o añadiendo otros óxidos debido a su gran interés tecnológico, como circonita, o por su ventaja en el terreno económico o de la sostenibilidad.