

# ANÁLISIS DE LA MICROESTRUCTURA Y DE LAS FASES DE RECUBRIMIENTOS DE ZIRCONIA-ALÚMINA ( $ZrO_2-Al_2O_3$ ) ELABORADOS POR PROYECCIÓN TÉRMICA

## MICROSTRUCTURE AND PHASES ANALYSES OF ZIRCONIA- ALUMINA ( $ZrO_2-Al_2O_3$ ) COATINGS PRODUCED BY THERMAL SPRAY

ANDRÉS GONZÁLEZ H

*Grupo de Investigaciones Pirometalúrgicas y de Materiales - GIPIMME, Universidad de Antioquia agonzalez@udea.edu.co*

ESPERANZA LÓPEZ

*Profesor Titular del Depto. de Materiales - GIPIMME, Universidad de Antioquia melopez@udea.edu.co*

ANA TAMAYO

*Ingeniera de Materiales – GIPIMME, Universidad de Antioquia, anavtamayoc@gmail.com*

EDWARD RESTREPO

*Ingeniero de Materiales – GIPIMME, Universidad de Antioquia, edwpepo@hotmail.com*

FREDY HERNÁNDEZ

*Estudiante de Ingeniería de Materiales – GIPIMME, Universidad de Antioquia, ejfhn121@udea.edu.co*

Recibido para revisar Mayo 16 de 2009, aceptado Octubre 27 de 2009, versión final Noviembre 30 de 2009

**RESUMEN:** Los recubrimientos utilizados como barreras térmicas sirven para proteger materiales expuestos a altas temperaturas, los cuales suelen estar formados por una capa cerámica superior, que normalmente está compuesta de zirconia ( $ZrO_2$ ). El estudio de la microestructura en recubrimientos elaborados por proyección térmica siempre es un paso intermedio y necesario en su procesamiento y en el logro de excelentes propiedades para una determinada aplicación. Por esta razón, el objetivo del trabajo fue analizar la microestructura y las fases presentes en recubrimientos de zirconia-alúmina elaborados por proyección térmica por llama. Los resultados muestran que el corto tiempo en la llama, la rápida solidificación y la difusión entre la zirconia-alúmina del polvo cerámico durante la formación del recubrimiento, genera dos tipos de laminillas (*lamellas*) en la capa superior: la primera está constituida por *lamellas* que tienen diferentes tonalidades de grises causadas por las pequeñas variaciones en la composición de la solución sólida de zirconia tetragonal con alúmina amorfa y la otra estructura está constituida por *lamellas* de morfología granular caracterizada por precipitados de zirconia monoclinica en una matriz de alúmina.

**PALABRAS CLAVE:** Proyección térmica por llama, rociado térmico, recubrimientos zirconia-alúmina, microestructura, fases, barreras térmicas.

**ABSTRACT:** Those coatings used as thermal barriers are designed to protect materials exposed to high temperatures, typically consist of a ceramic top layer, which normally is made of zirconia ( $ZrO_2$ ). The study of the microstructure in coatings produced by thermal spray is always a necessary and intermediate step in processing and achieving excellent properties for a particular application. For this reason, the objective of the work was to analyze the microstructure and the phases found in zirconia-alumina coatings produced by flame spray. The results show that for short time in the flame, rapid solidification and interdiffusion zirconia - alumina of the ceramic powder during the coating formation induces two types of lamellas in its top layer: one is constituted by lamellas with different gray shades caused by small variations in the composition of tetragonal zirconia and amorphous alumina in solid solution,

and the other structure consists for lamellas with a granular morphology constituted by monoclinic zirconia precipitated in an alumina matrix.

**KEYWORD:** Flame spray, zirconia-alumina coatings, microstructure, phases, barrier thermal coatings.

## 1. INTRODUCCIÓN

La demanda de materiales más resistentes y de mejores propiedades para aplicaciones en procesos industriales en condiciones de desgaste, ambientes de corrosión y expuestos a altas temperaturas, cada vez está creciendo y como consecuencia de estos requerimientos, se ha avanzado en los últimos años, en el desarrollo de una alternativa de solución conocida como proyección térmica o rociado térmico (“Thermal Spray”) que permite aplicar recubrimientos de diferentes materiales [1]. El objetivo de todo recubrimiento es modificar la superficie de un material (normalmente metálico) con el fin de mejorar sus propiedades y su desempeño, ya que muchos casos en la industria, la vida útil de los materiales depende de las características y propiedades de su superficie que interactúan con un determinado ambiente de trabajo.

Todas las aplicaciones en procesos industriales han permitido que en el mercado norteamericano de los recubrimientos cerámicos se hayan manejado ventas del orden de US \$ 1,4 billones en 2007 y se espera que ésta cifra aumente a US \$ 1,9 billones para el 2012 aunque la industria mundial de los recubrimientos es muy superior (US \$~91 billones en 2007 incluyendo las pinturas). La técnica de proyección térmica domina el mercado, con aproximadamente el 65% de las ventas totales en el campo de los recubrimientos cerámicos. Otras técnicas de aplicación de recubrimientos como la deposición química de vapor (CVD) representaron la segunda mayor cuota del mercado con casi el 16% y la tercera mayor fracción de la tecnología, la representó la deposición física de vapor (PVD) con el 14% en el 2006 [2].

El amplio uso de la proyección térmica a nivel mundial se debe principalmente a la versatilidad de esta técnica y a la disponibilidad de un buen número de materiales a depositar, lo que permite aplicar recubrimientos de diferente composición

química, sobre sustratos de tamaño y forma variada [3].

Esta técnica usa una antorcha (pistola) para calentar el material, ya sea en forma de polvo, hilo o varilla, hasta fundirlo o semifundirlo y luego mediante un gas, propulsarlo hacia el sustrato a una alta velocidad logrando así el apilamiento y solidificación de las partículas proyectadas sobre la superficie, obteniendo de ésta forma el recubrimiento. La microestructura y propiedades de los recubrimientos aplicados por ésta técnica depende tanto de la energía térmica (calor) como de la energía cinética (velocidad de las partículas) involucradas en el proceso, como de la solidificación y sinterización de las partículas después de su aplicación [4,5]. De las técnicas de proyección térmica, el proceso que utiliza la combustión o llama de baja velocidad (flame spray) es la más seleccionada por su versatilidad, su sencillez y economía.

Algunos recubrimientos aplicados para proteger a los metales a alta temperatura son conocidos como barreras térmicas, las cuales se caracterizan principalmente por ser delgadas, tener una baja conductividad térmica y una elevada resistencia al choque térmico.

Los recubrimientos elaborados como barreras térmicas pueden ser depositadas por proyección térmica y suelen estar compuestos de un sistema de capas, en el cual sobre el sustrato (metálico), se deposita una capa de anclaje o intermedia y después una capa superior cerámica, siendo la más utilizada la zirconia ( $ZrO_2$ ) principalmente por su reducida conductividad térmica (0.8 – 1.5 W/m<sup>2</sup>K) [6]. Generalmente el material utilizado para obtener la capa intermedia es principalmente una aleación a base de níquel, la cual le confiere al sistema resistencia a la corrosión. Los recubrimientos de zirconia son muy utilizados en la industria aeronáutica para alabes de turbinas, boquillas y barreras de combustión, y piezas para el transporte de gases [7]. También son utilizados

en la industria automotriz en motores diesel y en diferentes componentes de maquinas que están expuestas a altas temperaturas como partes de hornos, conductos de extracción de gases calientes, etc. Sin embargo, la baja conductividad térmica de la zirconia limita mucho sus aplicaciones tribológicas, debido a la alta temperatura de contacto que alcanza cuando está en fricción con otro material induciendo esfuerzos térmicos en el recubrimiento siendo perjudiciales para sus propiedades mecánicas. Es conocido que la alúmina es un excelente material para aplicaciones de resistencia al desgaste [8]. La alúmina tiene una alta conductividad térmica (3 veces mayor que el de la zirconia) y una dureza más alta. Por lo tanto, es interesante combinar las propiedades favorables de la alúmina (tribológicas) y de la zirconia (aislantes) para conseguir mejorar el desempeño de materiales adicionando alúmina a la zirconia, para ser utilizados en ambientes que se combinen fricción y alta temperatura [9].

Las características microestructurales de un recubrimiento aplicado por proyección térmica combinada con otras características (como propiedades mecánicas, tribológicas, etc.) determinan las propiedades integrales del recubrimiento. Por esto, el objetivo del trabajo es analizar y caracterizar la microestructura y la composición de las fases de recubrimientos compuestos de zirconia-alúmina elaborados por proyección térmica por llama (flame spray) y relacionarlos con las fases y morfología de los polvos de partida.

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1 Materiales utilizados y elaboración de los recubrimientos.

Los polvos utilizados para obtener los recubrimientos por proyección térmica por combustión fueron  $ZrO_2$  (68wt%) -  $Al_2O_3$  [10] (MetaCeram, Eutectic – Castolin®) para obtener una capa superior y un polvo de Ni - 5%Al - 5%Mo [10] (Proxon 21021, Eutectic-Castolin®) para obtener la capa intermedia o de anclaje. El sustrato utilizado fue un acero AISI/SAE 1020 y antes de aplicar los recubrimientos se realizó

una limpieza de su superficie mediante el proceso de chorro abrasivo de alúmina a  $90^\circ$  y a una distancia de  $\sim 30$  mm, con el fin de eliminar cualquier película de óxido y/o grasa y generar una superficie con una alta rugosidad para aumentar la adherencia de la capa metálica intermedia (capa de níquel). La rugosidad promedio (Ra) de los sustratos fue de  $\sim 5$   $\mu m$ .

El equipo utilizado para la elaboración de los recubrimientos fue la antorcha *Terodyn 2000* de la marca comercial Eutectic-Castolín. Los gases utilizados para el proceso fueron oxígeno y acetileno a una presión de salida de 50 psi y 12 psi respectivamente.

Para obtener los recubrimientos, primero se precalentó el sustrato (acero AISI/SAE 1020) hasta alcanzar una temperatura aproximada de  $150$   $^\circ C$  y luego se depositó una capa base de níquel que sirve como material de unión o anclaje entre el sustrato y finalmente se depositó la capa de zirconia. En la Figura 1 se puede observar la elaboración del recubrimiento.



**Figura 1.** Elaboración de los recubrimientos por proyección térmica por llama

**Figure 1.** Productions of coatings by flame spray

Las condiciones de elaboración del recubrimiento fueron establecidas con base en los resultados de estudios previos y en las especificaciones de los fabricantes. En la obtención de la capa de zirconia-alúmina y de níquel se utilizó aire comprimido para aumentar la energía cinética de las partículas. Las condiciones de elaboración de las capas se presentan en la Tabla 1. Este tipo de antorcha *Terodyn 2000* puede lograr una

temperatura en la llama de  $\sim 3100$  °C [11] la cual es necesaria para fundir o semifundir las partículas durante el proceso. Después de la aplicación de los recubrimientos, éstos fueron enfriados al aire libre.

**Tabla 1.** Condiciones de elaboración para la capa superior e intermedia del recubrimiento

**Table 1.** Conditions of production for the bond coat and superior coat

Condiciones de Operación	Ni-5%Al	ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Presión de Aire (psi)	20	40
Distancia al sustrato (cm)	10	9
Flujo de oxígeno (ft <sup>3</sup> /h)	73.5	138.6
Flujo de acetileno (ft <sup>3</sup> /h)	57.1	30

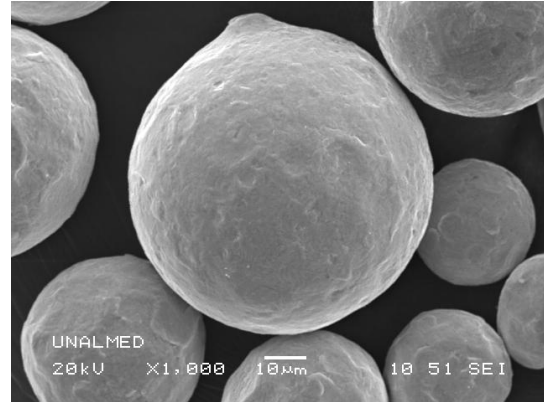
## 2.2 Caracterización de los polvos y del recubrimiento obtenido.

Los polvos y los recubrimientos fueron caracterizados morfológicamente mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB), químicamente mediante espectroscopia de energía dispersiva (EDS) y fluorescencia de rayos x (FRX). El recubrimiento para ser analizado por MEB y EDS, fue cortado por su sección transversal, montado en resina y luego fue desbastado con papel abrasivo N° 100, 220, 320, 400, 600, 1200 y finalmente pulido con pasta de diamante de 1  $\mu$ m. Los análisis de FRX de los polvos y de la superficie de recubrimiento permitieron determinar la composición química de cada uno de ellos.

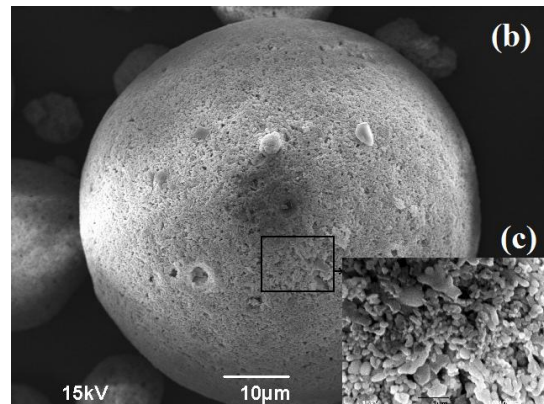
Los análisis de difracción de rayos x (DRX) de los polvos y de los recubrimientos determinaron las fases presentes, las cuales fueron halladas por comparación directa de las intensidades y posición de los picos con los patrones de la base del software Xpert Highscore de Panalytical®. Los patrones de indexación utilizados para identificar las fases tienen como referencia de 01-078-1807 para la zirconia monoclinica, 01-0791771 para la zirconia tetragonal y 01-0750-788 para la alúmina en forma de corindón.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 3.1 Polvos utilizados para obtener los recubrimientos.



**Figura 2.** Polvos de Níquel  
**Figure 2.** Powders of Nickel

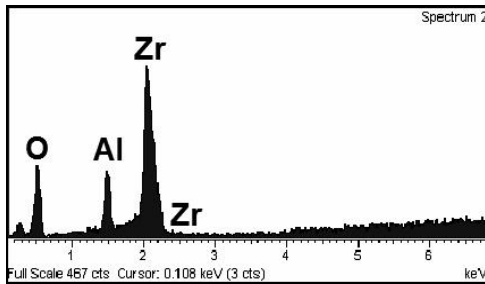


**Figura 3.** Polvos de ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (a) 1000X  
(b) 2000X (c) 20.000X

**Figure 3.** Powders of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (a) X1000  
(b) X2000 (c) X20.000

El análisis morfológico realizado a los polvos de Níquel (Proxon) y zirconia/alúmina (Metaceram) mediante MEB, estableció que las partículas de Níquel poseen una geometría completamente esférica, con tamaño de partícula que oscila entre 15 - 75  $\mu\text{m}$  (Ver Figura 2).

Los polvos de  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  contienen partículas de geometría regularmente esférica con tamaño de partícula que oscila entre 4  $\mu\text{m}$  - 70  $\mu\text{m}$  (Ver Figura 3). Además éste polvo no presenta algún otro tipo de partícula (Figura 3a), lo que evidencia que los compuestos de zirconia y alúmina están aglomerados en cada partícula en forma de gránulos ultrafinos que tienen un tamaño menor a 1  $\mu\text{m}$  (nanométricos), como se observa en la Figura 3c. Este tipo de compuestos son corroborados con el análisis de Espectrometría de Energía Dispersiva (EDS) realizado a las partícula del polvo donde se evidencia la presencia de compuestos que contienen Zr, Al y O (Ver Figura 4).

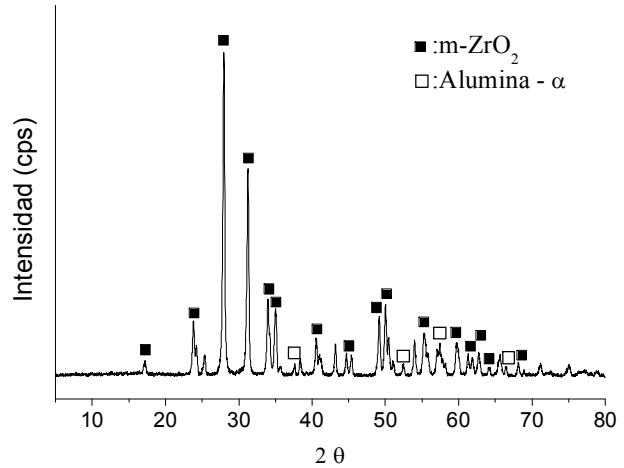


**Figura 4.** Espectro de EDS realizado a una partícula del polvo de  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$   
**Figure 4.** EDS Spectrum made a particle of the  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  powder

En la Figura 5 se muestran los picos característicos de la difracción de RX de los polvos de  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , donde se evidencia la presencia de las fases de zirconia en su estructura cristalina monoclinica ( $m\text{-ZrO}_2$ ) y óxido de aluminio en forma de alúmina -  $\alpha$  (corindón). Estas dos fases son las que se presentan en el aglomerado ultrafino (nanométrico) existente en cada partícula micrométrica. Es común encontrar la zirconia en su forma cristalina monoclinica ya que ésta fase es estable a temperatura ambiente.

Los datos proporcionados por el análisis de Fluorescencia de RX (FRX) realizado a los

polvos muestra su composición química (Ver tabla 2). Estos porcentajes de los óxidos son muy similares a los suministrados por el fabricante donde mencionan que el porcentaje de  $\text{ZrO}_2$  es del 64% aproximadamente [10].



**Figura 5.** Espectro de DRX del polvo de  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$   
**Figure 5.** XRD pattern of the powder of  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

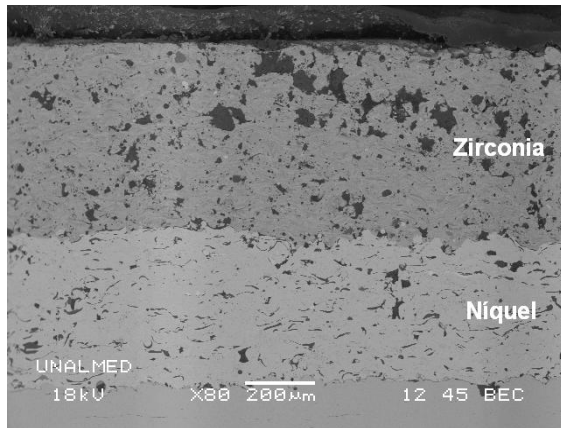
**Tabla 2.** Resultados del análisis realizado al polvo de  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  mediante FRX  
**Table 2.** Results of the analysis of the  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  powder by XRF

Compuesto	% Wt
$\text{ZrO}_2$	59.72
$\text{Al}_2\text{O}_3$	35.70
$\text{HfO}_2$	0.94
$\text{MgO}$	0.35
$\text{SiO}_2$	0.30
$\text{Y}_2\text{O}_3$	0.25

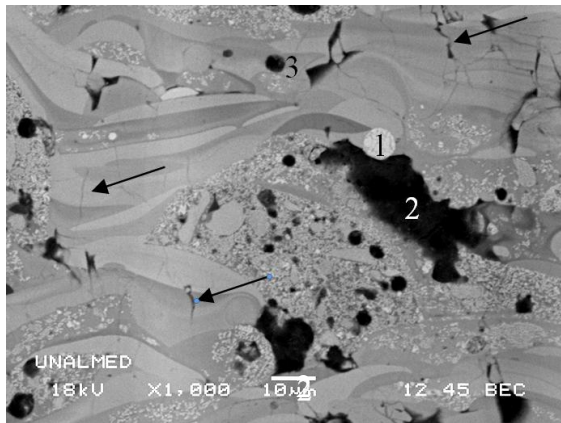
### 3.2. Microestructura de los recubrimientos obtenidos

La microestructura del recubrimiento obtenido se muestra en la figura 6. La estructura laminar del recubrimiento es producto de partículas individuales fundidas de níquel que forman la capa intermedia y las partículas fundidas y semifundidas de  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  que se apilaron y se solidificaron tomando una estructura de *lamellas* (laminillas) en su capa superior. Además, el recubrimiento también comprende de poros

interlaminares (debido al espacio formado durante el apilamiento de las *lamellas*), poros, partículas no fundidas y grietas que aparecen perpendicularmente a la dirección de formación de las *lamellas* indicadas por una flecha en la Figura 6b.



(a)



(b)

**Figura 6.** Micrografías MEB de la sección transversal de los recubrimientos obtenidos a (a) 80X y (b) 1000X: Las flechas indican grietas, 1: Partículas sin fundir, 2: Poros interlaminares y 3: Poros

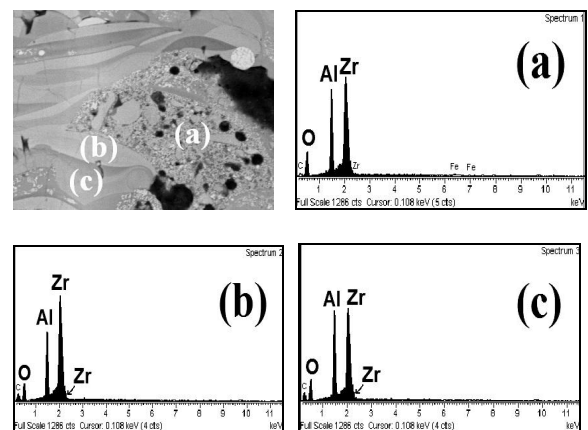
**Figure 6.** SEM micrographs of cross-sectioned coatings at (a) 80X and (b) 1000X. The arrows show cracks, 1: Particles without melting, 2: Pores between splats and 3: Pores

Las grietas pueden ser producto de la naturaleza cerámica de la capa superior debido a la influencia de su tenacidad a la fractura y a los cambios de volumen de las estructuras cristalinas (asociados a cambios de fase) que se pueden presentar durante la proyección y solidificación del recubrimiento. Estos cambios de fase son

ocasionados a la influencia de los altos gradientes de enfriamiento ( $10^3 - 10^6$  °K/s) y calentamiento involucrados en los procesos de proyección térmica [12, 13]. Otro factor influyente en la formación de las grietas puede ser la diferencia en los coeficientes de dilatación térmica de las fases presentes en el recubrimiento. Por todo esto, es importante realizar un control en el desarrollo microestructural del recubrimiento, inspeccionando y evaluando las fases que se van a formar durante su solidificación ya que éstas van a definir, en gran medida, las propiedades y sus posteriores aplicaciones.

En la estructura del recubrimiento obtenido se pueden apreciar tres diferentes clases de *lamellas*, como se muestra en la Figura 6b (*lamellas* con tonalidades de grises claros, grises oscuros y granulados), a los cuales se le realizaron análisis de EDS para saber si tenían diferente composición química.

Los resultados indican que los tres tipos de *lamellas* presentaban espectros con picos de elementos de Zr, Al y O, lo que indica que ésta estructura laminar era de similar composición y correspondían a compuestos con pequeñas variaciones en los porcentajes de sus elementos (Zr, Al y O), como se observa en la Figura 7. Además, estos porcentajes son diferentes con respecto a los obtenidos en el polvo de partida, lo que indica que estas *lamellas* no provenían de partículas sin fundir.



**Figura 7.** Espectros de EDS realizados a diferentes zonas del recubrimiento

**Figure 7.** EDS spectrums made at different areas of the coating

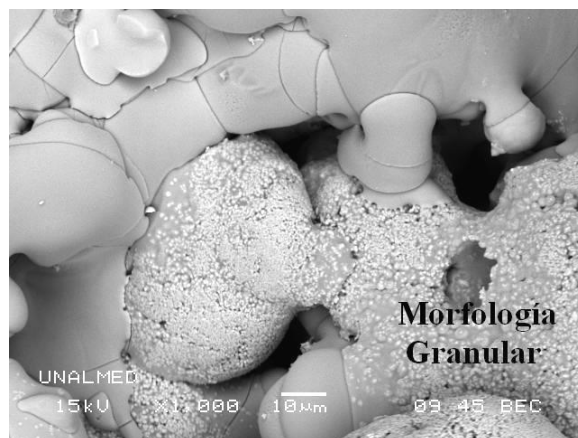
De acuerdo a éste análisis de EDS, se puede establecer que en este recubrimiento no existen *lamellas* totalmente de zirconia o de alúmina. Esto es corroborado con lo reportado en la literatura, ya que según Suffner et al [14] y por Kim [12], los recubrimientos de zirconia - alúmina (elaborados por APS) generalmente presentan *lamellas* de zirconia que tienen una morfología blanca brillante y *lamellas* de alúmina que presentan una morfología muy oscura observadas en micrografías de SEM realizadas por detector de electrones retrodispersados (BSE). Estas *lamellas* individuales de zirconia y alúmina no se alcanzaron a formar en el recubrimiento en estudio debido especialmente a que los polvos están formados de partículas ultrafinas aglomeradas que prefieren mezclarse o alearse, antes de separarse.

También, se demuestra en las mismas investigaciones [12, 14] que las zonas con colores grises en micrografías por BSE obtenidas en este tipo de recubrimientos, están compuestas por una mezcla de zirconia-alúmina que tienen pequeñas diferencias en su composición y esto es reflejado en la variación de las tonalidades de grises, lo que ocurre exactamente en el tipo de recubrimiento analizado en este trabajo (ver Figura 7, zonas b y c).

Información adicional se pudo obtener con el análisis de la morfología de la superficie, en la que se observó que existen dos tipos de morfologías de *splats* (ver Figura 8) y éstas son muy diferentes a la morfología superficial presentada en el polvo de partida. De esto se puede establecer que el corto tiempo de paso del polvo por la llama y su solidificación durante la formación y el apilamiento de los *splats*, hace que se genere una difusión entre los dos principales materiales que se encuentran aglomerados ( $ZrO_2$  y  $Al_2O_3$ ), creando así dos tipos de estructuras: una solución sólida homogénea que varían en el porcentaje de estos compuestos (ya analizada anteriormente) y otra que tiene morfología granular (ver Figura 8 parte inferior derecha y Figura 7, zona a). De acuerdo a análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de un trabajo reciente [14], se pudo establecer que la morfología granular presentada el recubrimiento en estudio, corresponde a precipitados de  $ZrO_2$

(granos blancos brillantes) embebidos en una matriz de alúmina (Ver figura 8).

Los precipitados tienen un tamaño menor a  $1\mu m$  y éstos son consecuencia principalmente de las variaciones de composición de la concentración de zirconia en la solución sólida [14]. También, el precipitado pudo ocasionarse debido a que los compuestos del polvo no se alearon totalmente en estado fundido durante la trayectoria y/o el impacto en el proceso de proyección térmica.



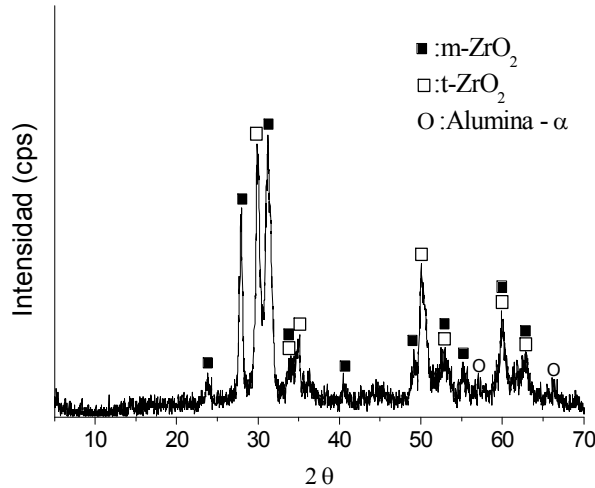
**Figura 8.** Morfología de la superficie del recubrimiento obtenido

**Figure 8.** Surface morphology of the coating obtained

De otro lado, la zirconia pura, a diferencia de muchos otros cerámicos [15], tiene tres transformaciones polimórficas: la fase cúbica (c) estable desde su punto de fusión ( $2680^{\circ}C$ ) hasta  $\sim 2380^{\circ}C$ ; a temperaturas inferiores, la fase cúbica se transforma en tetragonal (t) que es estable hasta  $\sim 1240^{\circ}C$  y por último, a temperaturas inferiores hasta temperatura ambiente, la fase estable es la monoclinica (m). Las formas cúbica y tetragonal del  $ZrO_2$  pueden ser también estabilizadas a temperatura ambiente por la formación de soluciones sólidas de la zirconia con otros óxidos. La estabilidad de la t- $ZrO_2$  depende en gran medida de la adición de un óxido estabilizante que disminuye la temperatura de su transformación [16]. Estos estabilizantes están en forma de  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$  [17].

El análisis de DRX del recubrimiento obtenido muestra dos tipos de fases de la zirconia: m- $ZrO_2$  y t- $ZrO_2$  (Ver figura 9) y alúmina en forma de:

$\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$ . Además, el difractograma presenta tres tipos de estructuras cristalinas identificadas en el recubrimiento, dos de las cuales ya habían sido presentadas en el polvo de partida.



**Figura 9.** Espectro de DRX del recubrimiento obtenido

**Figure 9.** XRD Spectrum of the coating obtained

La presencia de la nueva fase  $t\text{-ZrO}_2$  a temperatura ambiente en el recubrimiento, es debido a la interacción de la alúmina como elemento estabilizante. Este cambio martensítico y reversible ( $m \rightarrow t$ ) siempre viene acompañado por una disminución en el volumen de las celdas cristalinas entre 3-5% [17, 18], lo cual puede ser el producto de las grietas formadas en algunas *lamellas*, principalmente en las que tienen tonalidades grises como se muestra en las micrografías por SEM-BSE (Ver Figura 6b). Se ha demostrado que la zirconia tetragonal es estabilizada a temperatura ambiente desde altas temperaturas debido a la formación de soluciones sólidas de  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y debido a la alta solubilidad de la alúmina en la  $t\text{-ZrO}_2$  [17,18]. Una investigación reciente [19] demuestra que la fase  $t\text{-ZrO}_2$  aumenta su porcentaje en peso (alto de los picos en DRX) o empieza a aparecer, cuando la alúmina -  $\alpha$  disminuye hasta desaparecer y/o en algunos casos se transforma en alúmina -  $\gamma/\delta$  en el momento que aumenta la temperatura de recocido en el recubrimiento. La disminución o desaparición de los picos de alúmina en el DRX del recubrimiento puede ser explicado por la formación de alúmina amorfa o/y la disolución en el matriz de  $\text{ZrO}_2$  [19].

La composición química del recubrimiento obtenido se presenta en la Tabla 3. El motivo de la disminución de la fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en los datos de la composición realizados por FRX (ver Tablas 2 y 3) se pudo haber ocasionado debido al rápido enfriamiento efectuado en el proceso que puede haber ocasionado la integración del aluminio en la celda de la zirconia tetragonal o la pérdida de partículas ultrafinas de alúmina en el proceso de proyección.

**Tabla 3.** FRX del recubrimiento obtenido  
**Table 3.** XRF of coating obtained

Compuesto	% Wt
$\text{ZrO}_2$	76.34
$\text{Al}_2\text{O}_3$	21.53
$\text{HfO}_2$	1.02
$\text{SiO}_2$	0.26
$\text{Y}_2\text{O}_3$	0.14

Relacionando los resultados de los análisis de EDS de la microestructura con las fases evaluadas por DRX se puede establecer que las *lamellas* de diferente tonalidad de grises están asociados a la fase tetragonal, ya que ésta fase es estabilizada gracias a la alúmina y otros óxidos; y además porque forma una solución sólida de  $t\text{-ZrO}_2$  con una fase amorfa de alúmina [14] (debido a la rapidez de enfriamiento y la difusión), lo que ha sido corroborado en análisis de microscopía electrónica de transmisión (MET) en otro trabajo [19]. Es muy conocido que la presencia de la zirconia en su fase tetragonal, aumenta la resistencia mecánica y la tenacidad de este tipo de materiales. De otro lado, las *lamellas* de forma granular están asociados a la fase monoclinica ( $m\text{-ZrO}_2$ ), ya que la zirconia precipita en forma globular en una matriz de alúmina, según la literatura, debido a variaciones en la concentración de la zirconia en la matriz [14] o a la fusión parcial durante el proceso de proyección donde la *lamella* granular retiene la cristalinidad de la fase monoclinica de la zirconia. Esto último es corroborado en un reciente trabajo [19], donde se estudió recubrimientos de zirconia-alúmina elaborados por APS a los cuales se les realizó un tratamiento térmico de recocido (950 °C y 1200°C), donde demuestran que los picos de  $m\text{-ZrO}_2$  no cambian durante el tratamiento y está relacionado con partículas



parcialmente fundidas, es decir, no tuvieron una buena difusión.

#### 4. CONCLUSIONES

Los recubrimientos de zirconia - alúmina elaborados mediante proyección térmica por llama (flame spray) tienen una estructura compuesta por dos tipos de *lamellas* y defectos como poros interlaminares, poros estructurales, partículas sin fundir y grietas que pueden ser minimizados con el ajuste de los parámetros de aplicación. El polvo utilizado para su fabricación están constituido por partículas ultrafinas o nanométricas de zirconia monoclinica ( $m - ZrO_2$ ) y alúmina en forma de corindón ( $Al_2O_3 - \alpha$ ) las cuales están aglomeradas para formar partículas micrométricas regularmente esféricas. Este polvo en el corto tiempo de residencia en la llama durante la proyección y su rápida solidificación en la formación del recubrimiento genera dos tipos de laminillas (*lamellas*) que son caracterizados por la difusión entre los dos principales materiales del polvo de partida: zirconia y alúmina. Una de estas dos microestructuras en el recubrimiento se caracteriza por *lamellas* que tienen diferentes tonalidades de grises (en micrografías por SEM-BSE) debido a las pequeñas variaciones en la composición de la solución sólida de zirconia tetragonal con alúmina amorfa.

La otra microestructura comprende de *lamellas* de una morfología granular que es caracterizada por precipitados de zirconia monoclinica en una matriz de alúmina. La presencia de la zirconia tetragonal en los recubrimientos de zirconia-alúmina hace que tengan buenas perspectivas con respecto a sus propiedades mecánicas.

#### 5. AGRACECIMIENTOS

Los autores agradecen al CODI de la Universidad de Antioquia por el financiamiento de este trabajo mediante el proyecto con código PR08-1-01.

#### REFERENCIAS

- [1] GONZÁLEZ, ANDRÉS y VARGAS, FABIO. Estudio de la influencia de las propiedades físicas y mecánicas en el comportamiento tribológico de recubrimientos duros para herramientas de corte y procesamiento de polietileno. Tesis de Maestría en Ingeniería. Medellín: Universidad de Antioquia, 2008.
- [2] MCWILLIAMS, ANDREW. High-Performance Ceramic Coatings: Markets and Technologies. USA: bcc research, 2007. Disponible online en: <http://www.bccresearch.com/report/AVM015D.html>
- [3] PAWLOWSKI, L. The science and engineering of thermal spray coating. Vol 1. New York: Wiley, 1995.
- [4] VARGAS, FABIO y LATORRE, GUILLERMO. Materiales de Ingeniería. Capítulo 6. Colombia: Ed. ECOPETROL, 2007.
- [5] MUÑOZ, JORGE Y CORONADO, JOHN. Análisis mecánico y tribológico de los recubrimientos Fe-Cr-Ni-C Y Ni-Al-Mo. Revista Dyna 74, Nro. 153, pp. 111-118. Medellín, Noviembre de 2007.
- [6] GÓMEZ-GARCÍA J. et al. Crecimiento y caracterización de recubrimientos cerámicos con aplicaciones como barreras Térmicas. Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 45 [2] 2006. pp. 70-74.
- [7] CAO, X.Q., VASSEN, R., STOEVEER, D. Ceramics materials for thermal barrier coatings. J. Eur. Ceram. Soc. 24, 2004. pp 1-10.
- [8] K.A. HABIB, J.J. SAURA, C. FERRER, M.S. DAMRA, E. GIMÉNEZ and L. CABEDO. Comparison of flame sprayed  $Al_2O_3/TiO_2$  coatings: Their microstructure, mechanical properties and tribology behavior. Surf. Coat. Technol. 201, pp.1436-1443.
- [9] B. LIANG, G. ZHANG, H. LIAO, C. CODDET, C. DING. Friction and wear behavior of  $ZrO_2-Al_2O_3$  composite coatings deposited by air plasma spraying: Correlation with physical

and mechanical properties. *Surf. Coat. Technol.* 203, pp 3235-3242.

[10] CASTOLIN EUTECTIC. Technical Data Book. North America. Disponible online en: [http://195.144.31.121/wNafta/pdf/2007\\_Eutectic\\_Data\\_Book\\_with\\_bookmarks.pdf](http://195.144.31.121/wNafta/pdf/2007_Eutectic_Data_Book_with_bookmarks.pdf)

[11] CANO, C. et al. Mullite/ZrO<sub>2</sub> coatings produced by flame spraying. *J. Eur. Ceram. Soc.* 28, 2008. pp 2191-2197.

[12] KIM, H. J. y KIM, Y.J. Amorphous phase formation of the pseudo-binary Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> alloy during plasma spray processing. *J. Mater. Sci.* 34, 1999. pp 29-33.

[13] DOSTA S. et al. Production and Characterization of metastable ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings obtained by APS + quench. *J. Therm. Spray Technol.*, 17(3) September 2008. pp. 360-364.

[14] SUFFNER J. et al. Microstructure and mechanical properties of near-eutectic ZrO<sub>2</sub>-60 wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produced by quenched plasma spraying. *Mater. Sci. Eng., A.* 506, 2009. pp 180-186.

[15] BRITO-CHAPARRO J.A. et al. Using high-purity MgO nanopowder as a stabilizer in two different particle size monoclinic ZrO<sub>2</sub>: Its influence on the fracture toughness. *Mater. Chem. Phys.* 114, 2009. pp. 407-414.

[16] FEDER, A. et al. Estabilidad en aire a altas temperaturas de circona tetragonal nitrurada y dopada con itria. VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos, Gandia 2002.

[17] SRDIC, VLADIMIR V. et al. Alumina ceramics with partially stabilized zirconia for cutting tools. *Mater. Res. Bull.* 43, 2008. pp. 2727-2735.

[18] JEREBSOV. D.A. Phase diagrams of the system: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>. *Ceram. Int.* 26, 2000. pp 821-823.

[19] CHRASKA, TOMAS. et al. Fabrication of bulk nanocrystalline alumina-zirconia materials. *Ceram. Int.* 34, 2008. pp 1229-1236.