

# Caracterización morfológica de polvos cerámicos para la fabricación de recubrimientos termorrociados

## Morphological characterization of ceramic powders for thermal sprayed coatings manufacture

**Miriam del Rosario Romero-Plaz**  
Especialista en Soldadura  
Docente Departamento de Ingeniería Metalúrgica  
Universidad Nacional Experimental  
Politécnica "Antonio José de Sucre"  
Puerto Ordaz, Venezuela  
miriamromeroplaz@gmail.com

**Sugehis María Liscano-Durán**  
M.Sc. en Ingeniería Metalúrgica  
Docente Departamento de Ingeniería Metalúrgica  
Universidad Nacional Experimental  
Politécnica "Antonio José de Sucre"  
Puerto Ordaz, Venezuela  
lissug@gmail.com

**Andreina Palomo Hernández**  
Ingeniero Metalúrgico, Ingeniero de Proyectos  
Departamento de Ingeniería Metalúrgica  
Universidad Nacional Experimental  
Politécnica "Antonio José de Sucre"  
Puerto Ordaz, Venezuela  
andreipher@gmail.com

**Penélope Padilla-Marín**  
Ingeniero Metalúrgico,  
Investigador Departamento de Ingeniería Metalúrgica  
Universidad Nacional Experimental  
Politécnica "Antonio José de Sucre"  
Puerto Ordaz, Venezuela  
penelopejpm@gmail.com

**Resumen—** Las propiedades de los recubrimientos cerámicos, no solo se ven afectadas por los parámetros eléctricos asociados a la deposición, sino también están influenciadas por el material de alimentación. Características como: elementos constitutivos, morfología, fases y distribución granulométrica de los polvos cerámicos, influyen en la rugosidad y acabado superficial de los recubrimientos, como también en la porosidad, dureza y tenacidad de los mismos. Por lo anterior, el siguiente estudio se basa en la caracterización de polvos cerámicos de Carburo de Tungsteno (WC-12%Co), Alúmina-Titania (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13%TiO<sub>2</sub>; sistemas empleados en la obtención de recubrimientos termorrociados. Para ello, se evaluaron sus características químicas y morfológicas empleando las técnicas de Difracción de Rayos X, Microscopía Óptica y Microscopía Electrónica de Barrido con EDX; relacionándose a su vez, la morfología y distribución granulométrica con propiedades microestructurales como la porosidad y microdureza en recubrimientos obtenidos a partir de estos sistemas cerámicos.

**Palabras Claves—** Microdureza, Morfología, Polvos Cerámicos, Porosidad, Termorrociado.

**Abstract—** The properties of the ceramic coatings are not only affected by the electrical parameters associated with the deposition, but are also influenced by the feed material. Characteristics as constituent elements, morphology, phase and particle size distribution of ceramic powders, and influence roughness and surface quality of coatings, as well as in the porosity, hardness and

toughness thereof. Based on the above, the following study is based on the characterization of Tungsten Carbide (WC-12%Co) and Alumina-Titania (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13%TiO<sub>2</sub>); systems used in obtaining thermal sprayed coatings. To do this, its chemical and morphological characteristics were evaluated using X-ray diffraction, Optical Microscopy and Scanning Electron Microscopy with EDX, which the morphology and size distribution were relating with the microstructural properties such as porosity and microhardness of coatings obtained from these ceramic systems.

**Keywords—** Microhardness, Morphology, Ceramic Powders, Porosity, Thermal Spray.

### 1. INTRODUCCIÓN

Las piezas metálicas en la industria están sometidas a condiciones severas de servicios, tales como altas temperaturas y fenómenos de desgaste, generando un deterioro progresivo de las superficies metálicas que conlleva a una drástica reducción de la eficiencia operativa de las piezas y, en el peor de los casos, a su ruptura definitiva de manera catastrófica [1]. Existen ciertos sistemas de protección superficial que consisten en depositar un recubrimiento cerámico, el cual disminuye el perfil de temperatura de la superficie del

cerámico a la interface sustrato-recubrimiento, y además, protege del deterioro por abrasión. Por tal motivo, este recubrimiento tiene aplicaciones en condiciones de desgaste a altas temperaturas [2], [3].

Los recubrimientos cerámicos u óxido cerámicos fabricados por las diferentes técnicas de termorrociado, suelen presentar buen comportamiento en condiciones agresivas de servicio, ya que poseen una alta resistencia mecánica y térmica. Su extrema dureza, sumada a las bajas propiedades de fricción y su estabilidad química, permiten la utilización de estos recubrimientos en una gran diversidad de aplicaciones y servicios [4]. Estas propiedades no solo son el resultado de los parámetros de proceso utilizados durante el proceso de deposición, sino que también dependen de las características del material de alimentación como: elementos constitutivos, morfología, fases y distribución granulométrica de los polvos, las cuales influyen tanto en la rugosidad y acabado superficial de los recubrimientos, como también en la porosidad, dureza y tenacidad del mismo [5], [6]. Por lo tanto, este estudio se basa en la evaluación de los polvos cerámicos, específicamente en los sistemas carburo de tungsteno 12% cobalto (WC-12%Co) y alúmina- 13% titania ( $Al_2O_3$ -13% $TiO_2$ ), empleados en la obtención de recubrimientos resistentes a temperaturas elevadas, partículas abrasivas, corrosión e impacto.

## 2. DESARROLLO

### 2.1. Procedimiento Experimental

Los materiales objeto de estudio son polvos comerciales para termorrociado de la casa Sulzer Metco, USA, identificados como: Metco® 130SF ( $Al_2O_3$ - $TiO_2$ ) y Diamalloy® 5872NS (WC-12%Co), a partir de los cuales se depositaron, industrialmente, recubrimientos por las técnicas de termorrociado por plasma y HVOF (High Velocity Oxy-Fuel) respectivamente. En ambos casos, se siguieron los parámetros operativos de la empresa PLASMATEC, C.A (Guarenas, Venezuela). El tamaño de partículas de los polvos se determinó a través del análisis granulométrico, empleando el clasificador SONIC SIFTER, Tamices W.S. Tyler ISO 565 BS 410 y USA Standard ASTM 1170; el

tamaño de las mallas oscilaron entre 230-1250, tomándose 20 gr. de muestra en cada caso. La composición química de ambos sistemas fue determinada empleando la técnica de Difracción de Rayos X y las características morfológicas mediante observación con Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido, marca FEY modelo Quanta 600F, acoplado a un Micro-analizador por Dispersión de Energía.

Luego de la caracterización química y morfológica de los polvos cerámicos, se procedió a la fabricación de los recubrimientos usando la tecnología de termorrociado por plasma; evaluándose, primeramente, la porosidad de los mismos mediante análisis de imagen, utilizando para ello, un Microscopio Óptico, marca Nikon Eclipse TS-100, acoplado a un sistema de análisis de imágenes Leco IA 32. Finalmente, se determinó la dureza de cada recubrimiento mediante la aplicación de un barrido en la sección transversal de los especímenes en un Microdurómetro Leco AMH300.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Análisis Granulométrico de Polvos Cerámicos

De acuerdo con la Tabla I, se tiene que el D80 para los polvos de  $Al_2O_3$  se encuentra en la malla 800, es decir, que el tamaño de partícula predominante en la muestra es de 15  $\mu m$ . Por su parte, para el polvo de WC-Co, el D80 se encontró en la malla 425, en otras palabras, el tamaño de partícula predominante es de 32 micrones, encontrándose dentro de las especificaciones técnicas de Sulzer Metco [7]. (Ver Tabla I).

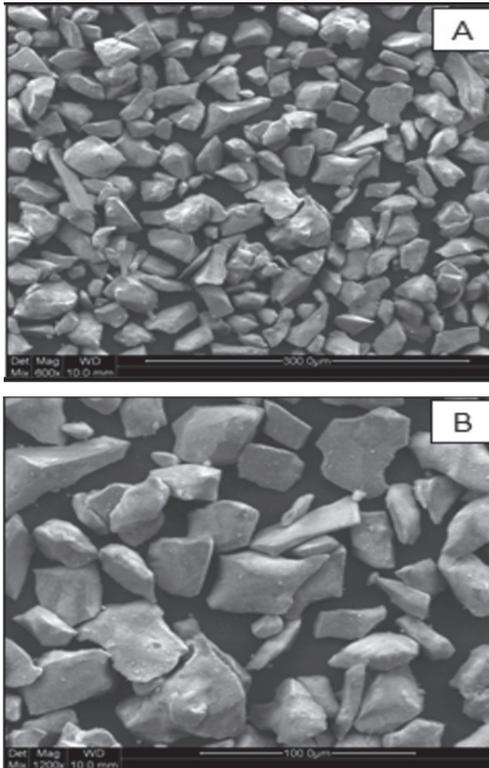
TABLA I  
GRANULOMETRÍA DE MATERIAL DE MAYOR PROPORCIÓN

Mallas	Micrones	$Al_2O_3$ - $TiO_2$	WC-Co
325	45	-	9,5
400	38	-	-
425	32	14,54	82,5
800	15	75,04	16
1250	10	2,34	-

### 3.2. Análisis Morfológico de los Polvos Cerámicos

#### 3.2.1. Polvo Cerámico de $Al_2O_3-TiO_2$ (Metco 130)

Fig. 1. MICROESTRUCTURA DEL POLVO CERÁMICO DE ALÚMINA-TIO<sub>2</sub> MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) A) A 600X B) A 1200X



En la Fig. 1, las partículas de polvo Alúmina-TiO<sub>2</sub> muestran una geometría poligonal irregular que coincide con estudios anteriores [14], [15]. La composición química obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido con Microanalizador por Dispersión de Energía (EDX) se presenta en la Tabla II.

Fig. 2. ANÁLISIS EDX DE UNA NANOPARTÍCULA DE ALÚMINA-TIO<sub>2</sub>

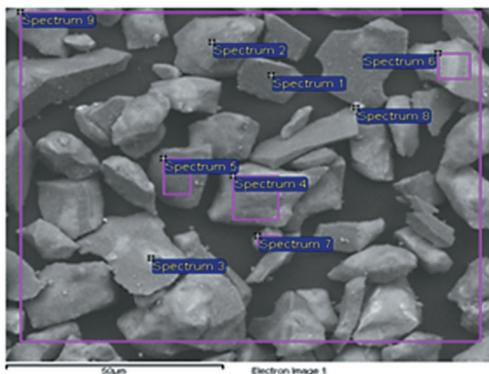


TABLA II  
RESULTADOS EDX EN PARTÍCULAS DE  $Al_2O_3-TiO_2$

Punto	C	O	Al	Si	Ti
1	-	46.26	48.86	-	4.87
2	8.91	28.15	5.18	-	57.76
3	9.83	48.83	11.67	1.65	28.01
4	8.31	40.03	13.92	-	37.74
5	-	53.29	3.18	-	10.53
6	9.37	51.45	18.3	0.36	20.51
7	10.39	42.13	20.36	-	27.12
8	13.85	50.62	6.84	-	28.69
9	32.78	40.55	14.82	-	11.85

Mediante los resultados obtenidos por el Microanálisis EDX (Fig. 2) de los polvos de Alúmina-TiO<sub>2</sub>, se encontró que este compuesto consta de elementos como: C, O, Al y Ti y con un valor despreciable (2%) de Si. Asimismo, se evidencia que la distribución de los elementos Al, Ti y O se encuentra de forma variable en todo el aglomerado de la partícula.

#### 3.2.2. Polvo Cerámico de WC-12%Co

El análisis morfológico por MEB, realizado al polvo cerámico WC-12%Co, arrojó que cada partícula está formada por un aglomerado de nanopartículas de carburo de tungsteno y cobalto de superficie porosa, el cual se presenta con una geometría mixta: esférica y cilíndrica como se muestra en la Fig. 3(A) los diámetros de partículas oscilan entre 15,74 µm y 38,95 µm la partícula más grande (Fig. 3(B)).

La Fig. 4 muestra un detalle de una de las partículas del aglomerado de WC donde se realizó el análisis EDX y la Tabla III los resultados de los espectros respectivos.

Generalmente, las partículas del Carburo de Tungsteno presentes en estos aglomerados son de forma rectangular [10] y del Cobalto de forma cilíndricas angulares [11]. De acuerdo con el análisis por EDX de la Fig. 4, se puede observar que las zonas oscuras del aglomerado corresponden al Cobalto (Co) y las zonas blancas corresponden al Tungsteno (W) (Ver Tabla III).

Fig. 3. MEB DEL POLVO CERÁMICO CARBURO DE TUNGSTENO CON 12% DE COBALTO; A) PARTÍCULAS DE WC-CO, B) DIÁMETRO MAYOR Y MENOR DE PARTÍCULAS.

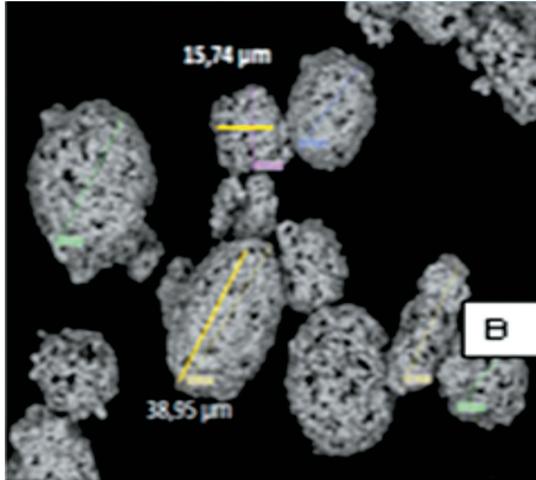
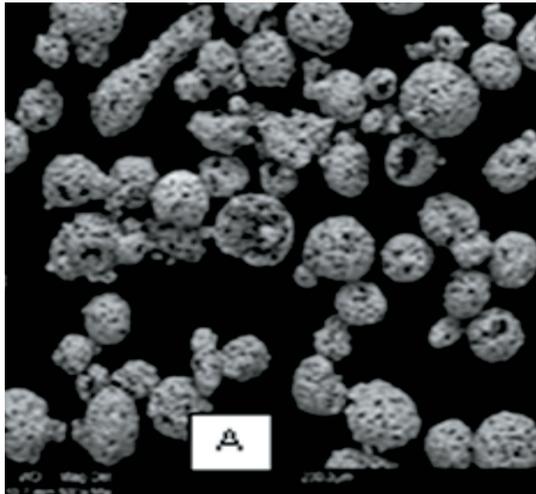


Fig. 4. MEB CON ANÁLISIS DE EDX DE UNA PARTÍCULA DEL AGLOMERADO DE CARBURO DE TUNGSTENO 12% CON COBALTO.

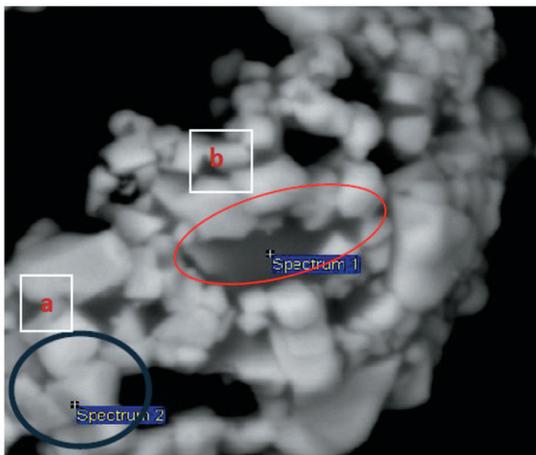


TABLA III  
RESULTADOS EDX EN AGLOMERADOS DE CARBURO DE TUNGSTENO 12% DE COBALTO

	C	O	Co	W
Punto 1	9.64	69.61	-	20.84
Punto 2	20.62	2.54	2.38	74.45

De acuerdo a investigaciones anteriores, la ventaja de la utilización de polvo aglomerado es que durante la proyección se funde solo la capa superficial del aglomerado y se mantiene la estructura nanométrica dentro del aglomerado. Las partículas aglomeradas pueden llegar al sustrato en alguna de estas tres formas: completamente fundidas, parcialmente fundidas o completamente sólidas [9].

Normalmente, en la tecnología de termorrocido se utilizan polvos con morfología equiaxial o esférica y con un tamaño menor a 20 µm, ya que los polvos con estas características han mostrado un comportamiento aceptable en la mayoría de los casos [12], [13].

### 3.3. Caracterización química de los Polvos Cerámicos

La Fig. 5 corresponde al difractograma obtenido para el polvo de  $Al_2O_3-TiO_2$ , en el cual se tiene una mayor proporción de  $TiO_2$  (picos verdes) en comparación con la  $Al_2O_3$  (picos fucsias) y trazas de otros elementos.

Luego en la Fig. 6 se muestra una composición química para el polvo WC-12%Co, constituida principalmente con microcristales de Carburo de Tungsteno, representándose mediante los picos más altos de color azul. De igual forma, se corroboró como segundo elemento el Cobalto representado por las líneas de menor altura (color rojo).

### 3.4. Propiedades de los recubrimientos obtenidos a partir de los polvos cerámicos

En las micrografías mostradas en la Fig. 7, se tienen las microestructuras obtenidas para los recubrimientos fabricados a partir de Alúmina-Titania y Carburo de Tungsteno, las dos típicas de ambos sistemas. En el caso Alúmina-Titania, se observa una mayor porosidad en comparación con el recubrimiento de Carburo de Tungsteno.

Fig. 5. DIFRACCIÓN DE RAYOS X DEL POLVO CERÁMICO DE  $Al_2O_3-TiO_2$ .

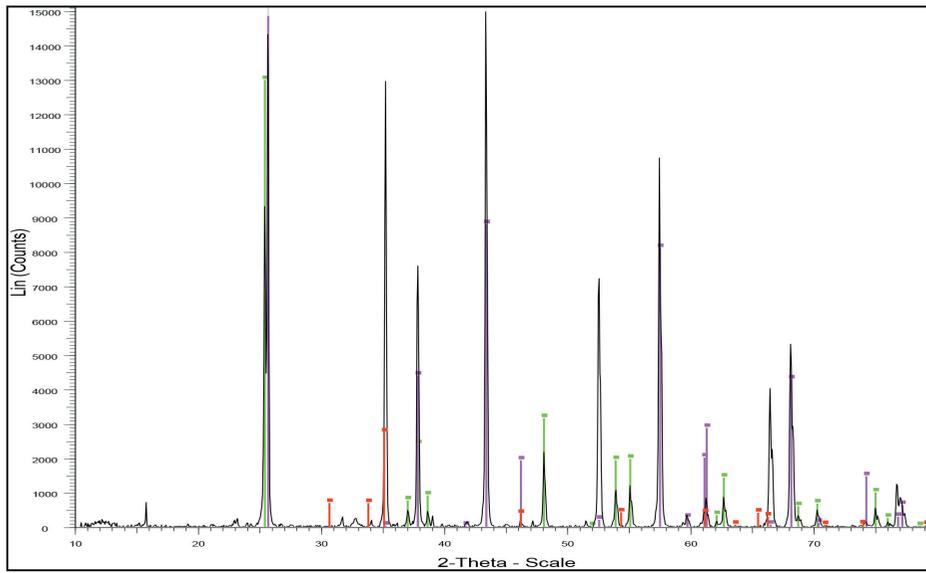


Fig. 6. DIFRACCIÓN DE RAYOS X DEL POLVO CERÁMICO WC-12%CO

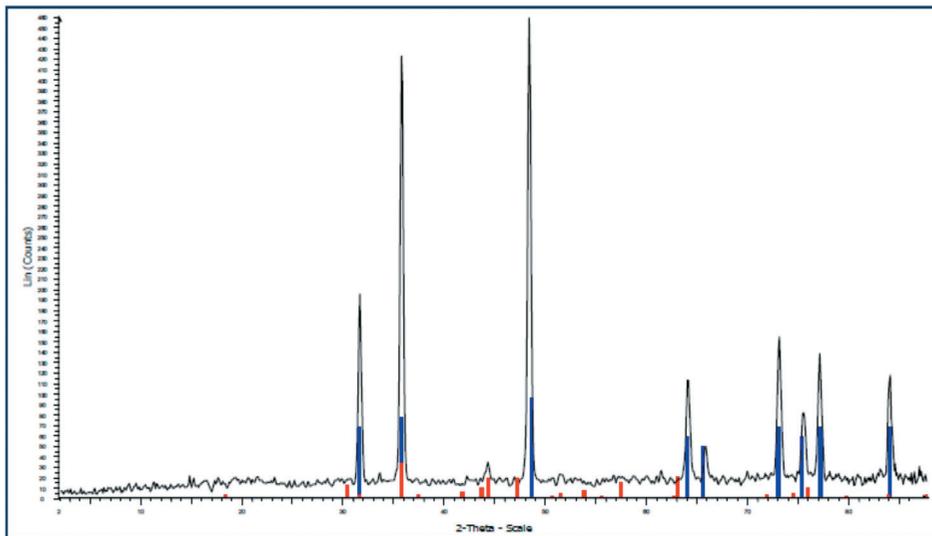
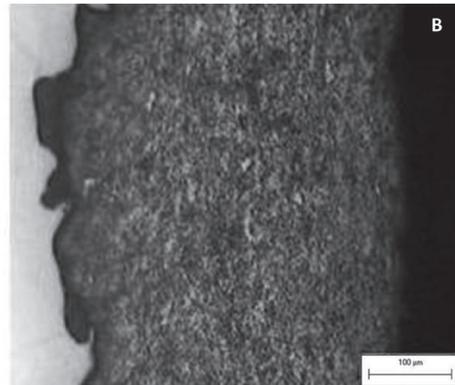
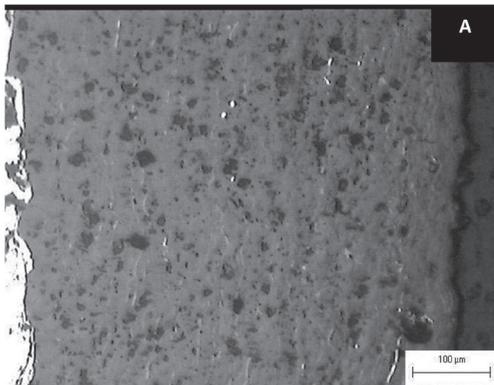


Fig. 7. MICROGRAFÍAS DE RECUBRIMIENTOS CERÁMICOS CON MICROSCOPIA ÓPTICA 100X  
A)  $Al_2O_3-TiO_2$ . B) WC-CO



En la tabla IV se reportan los valores de microdureza obtenidos mediante el barrido por indentación de la sección transversal de cada espécimen, así como los resultados de porosidad obtenidos por análisis de imagen con microscopía óptica.

TABLA IV

POROSIDAD Y MICRODUREZA PARA LOS RECUBRIMIENTOS FABRICADOS A PARTIR DE LOS POLVOS CERÁMICOS.

Recubrimiento	Porosidad (%)	Microdureza (Hv)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	7,69	841,48
WC-Co	7,40	869,10

De acuerdo con la tabla anterior, aunque ambos recubrimientos reportan valores de porosidad y microdureza cercanos, el WC-12%Co refleja una microdureza ligeramente mayor debido a la disminución de su porosidad [14]. De esta manera, al relacionar tales propiedades con las características morfológicas de los polvos estudiados, se tiene que las formas esféricas cilíndricas, como las características del WC-12%Co, podrían generar la mayor compacticidad del recubrimiento, favorecido a su vez, porque presenta una mayor homogeneidad en el tamaño de partícula. Estas características son sumamente importantes a la hora de definir los parámetros de deposición, pues del tamaño y de la forma de las partículas del material, dependerá el calor de combustión necesario para lograr su completa fusión [10].

#### 4. CONCLUSIONES

El polvo cerámico de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> presenta una granulometría promedio de 15 µm con una morfología poligonal irregular de superficie porosa y está conformado químicamente por una mayor proporción de TiO<sub>2</sub>.

El polvo cerámico de WC-Co presenta un tamaño promedio de partícula de 32µm, con una morfología esférico-cilíndrica de superficie porosa, con una química compuesta por WC y Co, siendo el primer compuesto el que se encuentra en mayor proporción.

Las morfologías cilíndrico-esféricas, características del WC-12%Co, tienden a generar en los recubrimientos termorrociados, menor porcentaje de porosidad y por ende, una mayor microdureza.

#### REFERENCIAS

[1] T. Wentz, "Thermal spray process variability and methods of control mechanical engineering," Thesis Master Science. EE.UU: Stony Brook University, Aug. 2009. pp. 70-73.

[2] D.M. Crawford, "Laser- Baser particle visualization for optimization of thermal spray process (Advanced Materials y Processes)," Aug. 2011, pp. 47- 48.

[3] A. Keyvani, M. Saremi, M. Heydarzadeh, "Journal of alloys and compounds 509", 2011, pp. 8370-8377.

[4] A. Afrasiabi. "Aplication of plasma spraed YSZ-AL2O3 composite TBC on Ni-based Super Alloy (IN-738) and evaluation of the microestructure and its thermal stability," PhD Thesis. Under supervisión of Dr. M. Saremi. University of Tehran, 2008.

[5] X.Q. Cao, R. Vassen, D. Stoever, "Journal of the European Ceramic Society 24," 2004, pp. 1-10.

[6] A. Kyvani., M. Saremi, M. Heydarzadeh Sohi, "Journal of alloys and compounds 506," 2010, pp. 103-108.

[7] Sulzer Metco , "Aluminum oxide 13% Titanium Dioxide Powders," 2011.

[8] SulzerMetco, "Material Product Data Sheet Nickel Chromium Aluminum Cobalt Yttria Composite Powder," 2011.

[9] Klyastkina E, "Desarrollo y caracterización de recubrimientos cerámicos nanoestructurados obtenidos mediante proyección por Plasma Atmosférico," 2012.

[10] F. Arboleda, J. Arias, J. Parra, J. Vargas, "Caracterización de polvos para uso en materia prima en recubrimientos depositados mediante rociado térmico, Universidad de Antioquia, Colombia, 2011.

[11] M Arévalo, "Sólidos pulverulentos," 2007, pp. 3-27.

[12] J. Contreras, "Estudio de la influencia de la morfología y de la distribución de tamaños de partícula del polvo en la obtención de aleaciones base cu y base ni mediante la tecnología MIM," 2008.

[13] P. Padilla, "Estudio de la microestructura y propiedades mecánicas de recubrimientos termorrociados de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> y NiCrCoAlY," Pto.Ordaz, Venezuela: UNEXPO, 2012.

[14] A. González, F. Vargas, M. López, "Influencia de la rugosidad en la microdureza y en la resistencia al desgaste de recubrimientos aplicados mediante proyección térmica," Colombia: Universidad de Antioquia, 2007,

[15] A.C. Karaoglanli., E. Altuncu, I. Ozdemir, A. Turk, F. Ustel, "Structure and durability evaluation of YSZ+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite TBCs with APS and HVOF bond coats under thermal cycling conditions," Surface & Coatings Technology, Vol. 205, 2011, pp. 369-373.

[16] T. Wentz, "Thermal spray process variability and methods of control mechanical engineering. Thesis Master Science. EE.UU: Stony Brook University, Aug, 2009, pp. 70-73