



Manufacture of oxy-acetylene thermally sprayed coatings on refractory substrates from unconventional feedstock material

Edwin H. Cadavid-Iglesias ^a, Fabio Vargas-Galvis ^a, María Esperanza López-Gómez ^a, Carlos Mario Mesa ^b,
Fabio Alonso Vargas ^b, Guillermo Latorre ^c & Gabriel Peña ^d

^a Grupo GIPIMME, Universidad de Antioquia, Medellín-Colombia. edwin.cadavid@udea.edu.co, fabio.vargas@udea.edu.co, esperanza.lopez@udea.edu.co

^b Erecos S.A.S, Medellín-Colombia. carlos.mesa@erecos.com, fabio.vargas@erecos.com

^c Instituto Colombiano del Petróleo, Ecopetrol-ICP, Piedecuesta, Santander, Colombia. guillermolatorrecortes@gmail.com

^d Grupo GIFIMAC y GITEC, Universidad Francisco de Paula Santander, Cúcuta, Colombia. ggabrielp@yahoo.com

Received: June 7th, 2017. Received in revised form: August 23th, 2017. Accepted: September 19th, 2017

Abstract

A chromite mineral and two industrial residues produced in the petrochemical and thermoelectric industries, were selected, characterized, processed and deposited on refractory bricks. By means of X-ray fluorescence and X-ray diffraction the chemical composition and crystallographic phases of raw materials were analyzed, morphology and particle size was determinate using Scanning Electron Microscopy. The materials were deposit by oxyacetylene thermal spray on silica-alumina refractory bricks and high alumina low cement concrete, commercial references ER-40 and CBC-50 from ERECO S.A.S.. The parameters used for the coating deposition were optimized based on preliminary test and simulations using the Jets&powders software. The chromite mineral coating displayed greater structure homogeneity than the other two coatings; the last ones presented partially melted particles and high porosity. However, based on the chemical composition, the response to adhesion test and the crystallographic phases present in the coatings, all of them are potential candidates to be used as protective barriers against corrosive effects on refractories.

Keywords: thermal spray; coatings; refractory; adherence; Industrial residues; residues reuse.

Elaboración de recubrimientos cerámicos sobre sustratos refractarios utilizando proyección térmica oxiacetilénica a partir de materias primas no convencionales

Resumen

Se seleccionaron, caracterizaron, procesaron y depositaron sobre ladrillos refractarios, dos residuos industriales provenientes de procesos de la industria petroquímica y termoeléctrica, así como un mineral de cromita. La composición química y las fases cristalográficas de cada uno de estos polvos fueron determinadas mediante Fluorescencia y Difracción de Rayos X, mientras que la morfología y tamaño de partícula fueron analizados mediante Microscopía Electrónica de Barrido. Estos polvos fueron depositados mediante proyección térmica oxiacetilénica sobre ladrillos refractarios silico-aluminosos y concretos de alta alúmina de bajo cemento, cuyas referencias comerciales de la empresa Erecos S.A.S. son ER-40 y CBC-50 respectivamente. Los parámetros utilizados para la elaboración de los recubrimientos fueron optimizados a partir de recubrimientos elaborados previamente y de los resultados de simulaciones realizadas con el software Jets&poudres. De los recubrimientos obtenidos el que presentó mayor homogeneidad en su estructura fue el elaborado con el mineral de cromita, los demás evidenciaron gran cantidad de partículas sin fundir y mayor porosidad. Sin embargo, por la composición química, su buena adherencia y las fases presentes en los recubrimientos todos son potenciales candidatos para ser usados como medio protector contra el deterioro de refractarios expuestos a altas temperaturas.

Palabras clave: proyección térmica; recubrimientos; refractarios; adherencia; residuos industriales; reutilización de residuos.

How to cite: Cadavid-Iglesias, E.H., Vargas-Galvis, F., López-Gómez, M.E., Mesa, C.M., Vargas, F.A., Latorre, G. and Peña G., Elaboración de recubrimientos cerámicos sobre sustratos refractarios utilizando proyección térmica oxiacetilénica a partir de materias primas no convencionales. DYNA 85(205), pp. 338-347, June, 2018.

1. Introducción

Los recubrimientos cerámicos depositados mediante proyección térmica son ampliamente utilizados para proteger estructuras, equipos y componentes de equipos expuestos a condiciones tribológicas altamente agresivas, así como a ambientes corrosivos y a altas temperaturas [1-5].

En el ámbito industrial este tipo de recubrimientos son depositados principalmente sobre sustratos metálicos, sin embargo, algunos trabajos realizados por otros investigadores han demostrado su potencial para proteger materiales refractarios [6-8].

Bolelli y sus colaboradores [6] han recubierto mediante proyección térmica por plasma a partir de polvos comerciales, ladrillos refractarios convencionales (prensados y sinterizados) de Alúmina-Mullita usados en hornos para la producción de vidrio. De acuerdo con pruebas de resistencia química y abrasiva realizadas a los refractarios recubiertos, concluyeron que su desempeño es similar al de refractarios de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ electro-fundidos cuyo valor comercial es entre 15 y 20 veces superior al de un ladrillo convencional recubierto [6].

A pesar de los excelentes resultados reportados por Bolelli y sus colaboradores [6] respecto al mejoramiento del desempeño de refractarios convencionales, su uso en el ámbito industrial ha sido limitado, debido principalmente a que el mercado objetivo no ha asumido el aumento en el costo que implica la aplicación del recubrimiento.

Teniendo en cuenta que uno de los factores que más influye en el costo de los recubrimientos cerámicos depositados mediante proyección térmica son los polvos de partida, (cuyos precios han incrementado debido a la disminución de las reservas minerales de las cuales provienen) [9], el uso de materias primas no convencionales podría reducir significativamente el costo de los recubrimientos depositados sobre refractarios, dando mayores posibilidades para su utilización industrial.

De acuerdo con lo anterior, en este trabajo se pretende elaborar recubrimientos con la técnica de proyección térmica por combustión a partir de materias primas no convencionales sobre elementos refractarios con la intención de mejorar su resistencia superficial en ambientes corrosivos de altas temperaturas.

2. Metodología experimental

2.1. Tratamiento, caracterización y análisis de materias primas

Debido a su naturaleza refractaria, se seleccionaron dos residuos provenientes de procesos de la industria petroquímica y termoeléctrica nombrados catalizador de reforma y cenizas volantes, así como un mineral de cromita, como posibles candidatos para ser usados como materias primas en recubrimientos aplicados por proyección térmica.

Con el fin de adecuar cada una de las materias primas a los requerimientos de tamaño que tiene el proceso de proyección térmica, las partículas del catalizador de reforma y las del mineral de cromita fueron molidas en un molino de bolas. Los polvos obtenidos, junto con las cenizas volantes fueron clasificados por tamizado a la fracción -270 + 325 de la serie Tyler.

Su composición química y fases cristalográficas fueron determinadas mediante fluorescencia de rayos X y difracción de rayos X respectivamente empleando un espectrómetro ARL OPTIMIX™ y un difractor Panalytical-Empyrean con ánodo de cobre de radiación $K\alpha$ $\lambda=1.540598\text{\AA}$ con una velocidad de escaneo de $0.026^\circ/\text{minuto}$, los espectros de difracción obtenidos fueron analizados mediante el método de Rietveld haciendo uso del software PANalytical HighscorePlus con el fin de cuantificar las fases cristalinas detectadas en cada muestra. Por su parte, la morfología de las partículas, después de la molienda y del tamizado, fueron analizadas por medio de un ensayo de microscopía de barrido electrónico en un equipo de marca Jeol™ JSM-6490LV.

2.2. Caracterización de sustratos

La rugosidad en la superficie del sustrato influye directamente en la adherencia del recubrimiento, razón por la cual generalmente se realiza una preparación superficial al material sobre el cual será depositado el recubrimiento, con el fin de proporcionarle suficiente área de anclaje a las partículas que serán depositadas sobre él. Normalmente la rugosidad se mide a través de instrumentos de contacto como perfilómetros y rugosímetros, no obstante, en el caso de los ladrillos refractarios utilizados en este trabajo, la superficie posee cambios topográficos excesivos que superan la capacidad de medida de los instrumentos de contacto, razón por la cual fue necesario utilizar una técnica de no contacto que permite correlacionar la rugosidad de la superficie del sustrato con su porosidad superficial.

De acuerdo con lo anterior, se evaluó la porosidad superficial de los ladrillos refractarios de referencia ER-40 y de concreto refractario de referencia CBC-50, ambos fabricados por la empresa ERECO S.A.S., los cuales fueron utilizados como sustrato; para la determinación de la porosidad superficial se utilizó el método de análisis de imágenes a partir de fotografías tomadas a la superficie de cada uno de los ladrillos, utilizando un microscopio estereográfico y el software ImageJ. Los valores de porosidad reportados son el promedio de las medidas obtenidas a partir de 5 imágenes, las cuales fueron seleccionadas tratando de cubrir un área representativa de la superficie de la muestra y teniendo en cuenta el tamaño de los poros.

2.3. Elaboración de recubrimientos

Para establecer las condiciones adecuadas para la elaboración de los recubrimientos mediante proyección térmica, se llevó a cabo la elaboración de recubrimientos preliminares complementados con simulaciones numéricas realizadas con el software Jets&Poudres [10] desarrollado por la Universidad de Limoges, el cual permite determinar el perfil de temperaturas de llamas oxiacetilénicas a partir del flujo del gas combustible y comburente, así como el número de Sommerfeld (K), que indica si una partícula proyectada sobre un sustrato tendrá alta posibilidad de adherirse a él [4].

Los flujos de gas utilizados para la simulación de los perfiles de temperatura de la llama son mostrados en la Tabla 1. Por su parte, las características físicas, así como las propiedades térmicas teóricas de las partículas a las cuales se les determinó el número de Sommerfeld, calculadas con base en el porcentaje de fases cristalográficas presentes en las materias primas, son mostradas en la Tabla 2.

Tabla 1.

Relaciones volumétricas usadas en la simulación.

C2H2 [L/min]	O2 [L/min]	Relación volumétrica
	31	1:1,4
	37	1:1,7
22	55	1:2,5
	70	1:3,2
	88	1:4,0

Fuente: Cadavid, E.

Tabla 2.

Propiedades térmicas teóricas de las partículas.

	Mineral de Cromita	Catalizador de reforma	Cenizas volantes
Densidad [Kg/m ³]	4129.9	3860	1888
Calor específico [J/KgK]	812.5	1276.9	2161.6
Conductividad térmica [J/msK]	7.2	29.1	4.4
Temperatura de fusión [K]	2126.5	2332.9	2065.6
Calor latente de fusión [J/Kg]	2526392.5	1180819.2	964769.8
Masa molar [g/mol]	170.5	103.9	235.4

Fuente: Cadavid, E.

Tabla 3.

Parámetros usados para la elaboración de los recubrimientos.

	Mineral de cromita	Catalizador de reforma	Cenizas volantes
Distancia de proyección [cm]	9	9	8
Flujo de materia prima [g/min]	13.6	12.6	6
Pases de precalentamiento	5	5	7
Pases de proyección	18	10	12
Flujo de Oxígeno [L/min]	55	92	88
Flujo de Acetileno [L/min]	22	22.5	22
Flujo de Nitrógeno [L/min]	17	17	17

Fuente: Cadavid, E.

Los recubrimientos fueron elaborados en la cámara de proyección térmica ARESTE I de la Universidad de Antioquia, la cual está equipada con una antorcha Eutectic Castolin Terodyn™ 2000 modificada y posee dispositivos electromecánicos para controlar los principales parámetros de la proyección, así como un pirómetro óptico para medir la temperatura de precalentamiento del sustrato. En la elaboración de los recubrimientos se utilizó el Roto Jet RPA3 para guiar y acelerar las partículas dentro de la llama. La velocidad lineal de desplazamiento de la antorcha frente a los sustratos fue de 0,59 cm/s y la velocidad de rotación del porta-muestras fue de 92,2 RPM. Los demás parámetros usados para elaborar los recubrimientos son presentados en la Tabla 3.

2.4. Caracterización de los recubrimientos

La caracterización estructural de los recubrimientos se realizó mediante microscopía de barrido electrónico utilizando un equipo de marca Jeol™ JSM-6490LV, mientras que sus fases cristalinas se identificaron por medio de Difracción de Rayos X utilizando un equipo PANalytical Empyrean con los mismos parámetros de la sección 2.1. Las pruebas de adhesión se realizaron mediante pull off de acuerdo con la norma ASTM D4541[11].

Tabla 4.

Resultados de la prueba de Fluorescencia de Rayos X de las materias primas.

Elemento	Mineral de cromita [% peso]	Catalizador Reforma [% peso]	Cenizas volantes [% peso]
Fe	40.53	0.84	37.89
Cr	36.61	---	0.13
Mg	8.66	---	0.04
Al	6.61	69.58	21.26
Ti	5.39	---	0.76
Si	2.17	1.87	34.34
Ni	---	24.06	0.23
Na	---	2.81	---
S	---	0.81	0.62
P	---	---	0.11
K	---	---	2.57
Ca	---	---	1.99

Fuente: Cadavid, E.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de materias primas

De acuerdo a los resultados del análisis químico, consignados en la Tabla 4, se pudo establecer que el mineral de cromita está constituido principalmente por hierro, cromo, aluminio, magnesio y titanio; por su parte, en el catalizador de reforma los principales constituyentes son aluminio y níquel, acompañados de silicio, sodio y azufre. Así mismo se evidenció que las cenizas volantes contienen principalmente silicio, aluminio y hierro. Los elementos anteriores pueden estar en forma de óxido o mezclados entre sí formando compuestos.

3.1.1. Fases cristalográficas

Los materiales refractarios deben ser resistentes al calor, a esfuerzos mecánicos de compresión y tensión, a esfuerzos térmicos, a la corrosión/erosión y a la abrasión mecánica, por ende, se debe prestar especial atención a su composición química y en particular a la presencia de fases que les puedan conferir dichas propiedades.

Con base en las pruebas de difracción de rayos X realizadas a los materiales estudiados, se evidenció que las fases cristalinas de mayor proporción en el mineral de cromita son el aluminato de magnesio $MgAl_2O_4$, la magnesioferrita $Mg_8Al_{6.32}Fe_{9.68}O_{32}$ y el silicato de hierro Fe_2SiO_4 . Por su parte, la fase predominante en el catalizador de reforma es el corindón o alúmina α , seguida por óxido de níquel. En lo que respecta a las cenizas volantes, sus fases predominantes son la mullita y el cuarzo.

En la Fig. 1. y en la Tabla 5 se presentan los espectros de difracción y los porcentajes de fases determinadas por medio de refinamiento Rietveld en las materias primas utilizadas para la elaboración de los recubrimientos.

Mineral de cromita

En lo que respecta a las principales fases que constituyen el mineral de cromita, se ha encontrado que las espinelas son de gran importancia para el buen desempeño de los materiales expuestos a altas temperaturas [12]; por otro lado el aluminato de magnesio ($MgAl_2O_4$), es usado en revestimientos de cucharas de acero y en otras aplicaciones

Tabla 5.
Porcentajes de fases determinadas en las materias primas.

Fase cristalina	Mineral de cromita [% en peso]	Catalizador de reforma [% en peso]	Cenizas Volantes [% en peso]
Aluminato de magnesio (MgAl ₂ O ₄)	29.1	--	--
Magnesioferrita	21.7	--	--
Silicato de hierro	19.6	--	--
Magnesiocromita	7.7	--	--
Periclasa	9.3	--	--
Cromita	0.5	--	--
Magnetita	3	--	--
Greenalita	0.4	--	--
Ilmenita	4.6	--	--
Óxido de titanio	4.1	--	--
Corindón	--	79.7	--
Óxido de Níquel	--	12.5	--
Aluminato de Níquel	--	6.3	--
Níquel	--	1.5	--
Mullita	--	--	45
Cuarzo	--	--	40
Hematita	--	--	10
Óxido de magnesio	--	--	5

Fuente: Cadavid, E.

refractarias debido a sus propiedades termo-mecánicas y resistencia a la corrosión a altas temperaturas con presencia de escorias acidas/básicas [13-16].

Por su parte, la fayalita (silicato de hierro), es utilizada para la producción de forsterita, la cual es de gran utilidad en la elaboración de ladrillos refractarios. Así mismo la magnesiocromita presenta alta resistencia química contra ortosilicatos de Mg, Sr, Ba y Ca [17-20].

Se ha reportado también la adición de minerales tales como periclasa, forsterita, caolinita y serpentina, en refractarios de magnesia (MgO) [21,22] con el fin de reducir su costo de producción.

Igualmente, la adición de ciertos dopantes, entre ellos la hematita (Fe₂O₃), el óxido de titanio (TiO₂) y la ilmenita (FeTiO₃), tienden a mejorar ciertas propiedades de refractarios fabricados con base en el sistema MgO - CaO, entre ellas el control de tamaño de grano, lo que conlleva una disminución en la infiltración de escoria [23-25].

Por otro lado la magnesioferrita contribuye como unos de los principales agentes ligantes en los materiales refractarios de magnesia [26,27].

• *Catalizador de reforma*

Respecto a las principales fases presentes en el catalizador de reforma, se ha reportado que el aluminato de níquel NiAl₂O₄ ha sido propuesto para aplicaciones como material magnético, pigmentos, catalizadores y en materiales refractarios gracias a su estructura tipo espinela [28].

Por otro lado, estudios han demostrado que la adición de NiO en refractarios básicos elaborados con base en MgAl₂O₄, disminuye su reactividad respecto a mezclas de gases que contienen O₂ gas / SO₂ / SO₃ los cuales corroen los refractarios provocando pérdida de masa en el material, y aunque sus propiedades físicas tienden a disminuir con la adición de NiO, es posible obtener refractarios con propiedades similares a las de aquellos sin la adición del NiO [29].

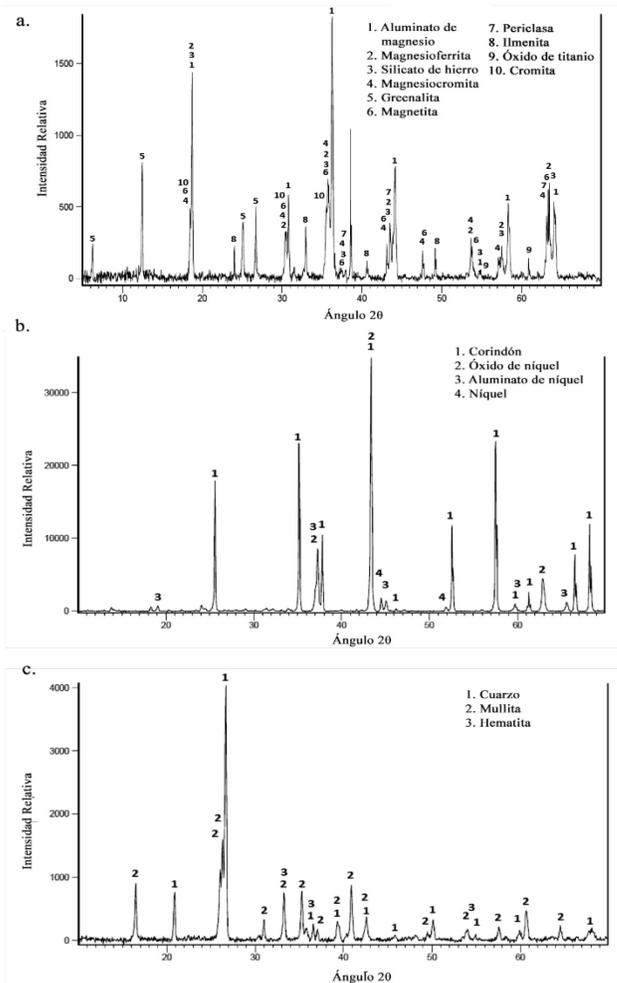


Figura 1. Difractogramas de las materias primas, a. Mineral de cromita, b. Catalizador de Reforma y c. Cenizas volantes.

Fuente: Cadavid, E.

Por su parte, la alúmina tiene gran resistencia a la corrosión en medio ácido a altas temperaturas, por ende, es ampliamente usada como materia prima para la elaboración de refractarios; generalmente estos materiales se definen dependiendo del contenido de alúmina en su composición y otros agregados como el Fe₂O₃. Entre los principales están las arcillas refractarias, bauxita y la alúmina sinterizada [30].

Cenizas Volantes

En lo concerniente a las fases presentes en las cenizas volantes, se ha reportado que la mullita no solo tiene buenas propiedades refractarias a altas temperaturas, sino también excelente capacidad de aislamiento eléctrico, baja razón de cedencia, baja expansión y conductividad térmica, buena resistencia química, térmica y física, haciéndola potencialmente útil en un gran rango de aplicaciones, desde refractarios hasta sustratos electrónicos [31,32].

Por otra parte la sílice es una materia prima altamente demandada en la industria de los refractarios, ya que gracias a sus propiedades y que en presencia de alúmina permite la formación de mullita, puede ser usada en diversas aplicaciones como en refractarios silico-aluminosos para

recubrimientos en hornos de laboratorios, soportes refractarios, aislantes térmicos, en la industria cerámica, del papel, y las relacionadas con la producción de alimentos, estos refractarios son relativamente menos costos que otros ladrillos refractarios elaborados a partir de materias primas de difícil obtención y procesamiento [33]. No obstante, en compañía de mullita, la sílice es utilizada para la fabricación de refractarios de bajo peso [34], sin embargo la presencia de altos volúmenes de fase vítrea (de 30 a 70%), asociada al cuarzo, puede resultar en una disminución de la resistencia termo-mecánica de los refractarios mullíticos [35].

Los resultados anteriores permiten establecer que aunque los materiales evaluados no son los empleados convencionalmente para elaborar recubrimientos depositados por proyección térmica, las fases que los constituyen están presentes comúnmente en materiales refractarios, y es de esperar que las transformaciones cristalográficas que se podrían dar durante la fabricación de los recubrimientos no alteren significativamente el desempeño que ellos puedan tener a las condiciones a las cuales dichos refractarios son expuestos generalmente. Las transformaciones de fase que experimentan cada uno de los polvos durante la elaboración de los recubrimientos son presentadas en la sección 3.3.

3.1.2. Morfología y fluidez de la materia prima

En la Fig. 2. Se presenta la morfología de las partículas de mineral de cromita y del catalizador de reforma luego del proceso de molienda y tamizado, así como de las cenizas volantes después de ser tamizadas y clasificadas en un rango de tamaño entre 45 y 53 μm . En el proceso de elaboración de recubrimientos por proyección térmica este rango de tamaño de partícula favorece el flujo de los polvos y la fusión de las partículas, ya que si estas son demasiado pequeñas (normalmente inferiores a 5 μm) dificultan su transporte por los conductos de la antorcha de proyección, dando como resultado recubrimientos discontinuos, mientras que partículas demasiado grandes (generalmente superiores a 60 μm) dificultan su fusión en la llama, dando como resultado recubrimientos con partículas parcialmente fundidas y por ende una mayor porosidad en el recubrimiento [36].

Las partículas del catalizador de reforma y del mineral de cromita, Fig. 2a y 2b. Respectivamente, son irregulares y con planos de fractura producto de la molienda mecánica, esto podría dificultar su fluidez si no tienen un tamaño apropiado, por otro lado, las cenizas volantes, Fig. 2c. Son en su mayoría esféricas lo cual facilita su fluidez en los conductos que las transportan a la fuente de calor en el proceso de proyección térmica.

Con el fin de establecer si las partículas de cada polvo pueden ser transportadas por los conductos de la antorcha Eutectic Castolin Terodyn™ 2000 utilizada para elaborar los recubrimientos, se midió el flujo de las materias primas de acuerdo con lo establecido en la norma ASTM B213: "Standard Test Methods for Flow Rate of Metal Powders Using the Hall Flowmeter" [37]. La prueba consiste en depositar un volumen determinado de material en una copa, para determinar si fluye de manera continua por efecto de la gravedad, lo que indica que fluirá correctamente al momento

de elaborar el recubrimiento, de lo contrario debería ajustarse el tamaño de partícula de los polvos. Los resultados de esta prueba se muestran en la Tabla 6.

El flujo obtenido en cada una de las materias primas utilizadas para elaborar los recubrimientos fue continuo, lo que indica que estos materiales tendrán una fluidez suficiente para ser transportados por los ductos del equipo de proyección térmica, por lo tanto, la alimentación de los polvos de partida a la llama será continua, lo que favorece la obtención de recubrimientos homogéneos.

3.2. Porosidad superficial de los sustratos

De acuerdo con el análisis de imágenes realizado a la superficie de cada uno de los sustratos, se pudo establecer que la porosidad superficial del ladrillo y del concreto refractario es de $10.5 \pm 3.9\%$ y de $4.9 \pm 0.8\%$ respectivamente, y que el tamaño de los poros del ladrillo es más pequeño que en los refractarios de concreto. Superficies con porosidades como las medidas en los refractarios que se utilizarán como sustratos, aumentarán de forma importante la adhesión del recubrimiento, ya que cada uno de estos poros constituyen puntos de anclaje para las partículas depositadas.

3.3. Caracterización de los recubrimientos obtenidos

Los resultados de las simulaciones realizadas con el fin de predecir la afectación térmica de las materias primas en vuelo durante el proceso de proyección térmica por llama oxiacetilénica, se presentan en las Fig. 3, 4 y 5. Donde se aprecia el porcentaje de fusión y el valor del K-Sommerfeld para las diferentes materias primas a lo largo de la llama, así como los perfiles de temperatura de la llama respectivamente. Estas mediciones se obtuvieron con base en las relaciones volumétricas de gases especificadas en la Tabla 1.

En las Figs. 6 y 7. Se muestran los recubrimientos obtenidos y su microestructura respectivamente.

A partir del análisis realizado a las imágenes de la Fig. 7. Se pudo establecer que el espesor de los recubrimientos elaborados con el mineral de cromita, el catalizador de reforma y las cenizas volantes son $489.79 \pm 22 \mu\text{m}$, $570.10 \pm 29.8 \mu\text{m}$ y $423.06 \pm 21.5 \mu\text{m}$ respectivamente. Así mismo, en los recubrimientos elaborados con catalizador de reforma, Fig. 7b. Y cenizas volantes, Fig. 7c. Se evidencia la presencia de partículas sin fundir, lo que propicia la formación de defectos en la estructura del recubrimiento; por otro lado, en el recubrimiento elaborado con mineral de cromita las partículas alcanzaron un estado de fusión adecuado para la formación de lamellas con alto grado de empaquetamiento, Fig. 7a.

La falta de fusión de las partículas del residuo de catalizador de reforma y de las cenizas volantes está asociado a la alta porosidad de los polvos de partida, lo que reduce la transferencia de calor desde la superficie de la partícula hacia su interior durante el calentamiento en la llama oxiacetilénica utilizada para la proyección térmica.

Por su parte, los resultados del análisis de difracción de rayos X realizado a los recubrimientos depositados permitieron establecer que las fases cristalinas identificadas

en el recubrimiento elaborado con el mineral de cromita solo presenta una fase cristalina, aluminato de magnesio ($MgAl_2O_4$), Fig. 8a. Mientras que el recubrimiento depositado a partir del catalizador de reforma está constituido principalmente por alúmina γ , alúmina α y con una pequeña cantidad de níquel metálico, ver Fig. 8b. Por otro lado, las fases cristalinas presentes en el recubrimiento de las cenizas volantes son cuarzo, mullita y hematita, ver Fig. 8c.

Durante la elaboración de los recubrimientos, las materias primas sufren transformaciones de fase debido al tratamiento térmico al que son expuestas, este consiste en aumentos de temperatura, en muchos casos hasta su punto de fusión, y enfriamientos a tasas muy altas; por esta razón no todas las fases cristalográficas identificadas en las tres materias primas, ver Fig. 1. fueron detectadas en los recubrimientos obtenidos.

Por su parte, en la Tabla 7 se reporta el valor del esfuerzo de la falla producida durante el ensayo de adhesión mediante pull off. El análisis de la fractura producida hizo evidente que los recubrimientos elaborados con catalizador de reforma fallan de manera cohesiva entre capas del recubrimiento, lo que indica que la energía de enlace entre las partículas que lo conforman es menor a la fuerza de adhesión con el sustrato, esto se debe a que no logran un estado de fusión adecuado y por ende la estructura del recubrimiento es menos homogénea. Lo anterior puede influir negativamente en el desempeño del recubrimiento cuando sea expuesto bajo condiciones mecánicas que puedan promover la descohesión de las capas que lo constituyen. A pesar de lo anterior, es importante tener en cuenta que el valor del esfuerzo al que se produce la falla cohesiva es lo suficientemente alto como para soportar los requerimientos mecánicos a los que normalmente son expuestos los materiales refractarios. Por otro lado, los recubrimientos elaborados con residuos de cromita y cenizas volantes presentan fallas cohesivas en el sustrato, es decir, que los enlaces entre las capas de recubrimiento y su adherencia al sustrato son más fuertes que las fuerzas cohesivas del ladrillo refractario.

4. Conclusiones

Se elaboraron recubrimientos mediante proyección térmica oxiacetilénica sobre ladrillos refractarios silico-aluminosos y concretos de alta alúmina y bajo cemento, utilizando tres materias primas no convencionales (Mineral de cromita, residuos de catalizador de reforma y cenizas volantes).

Tabla 6. Resultados de medición de flujo de materia prima.

	Volumen [ml]	Peso [g]	Flujo [g/min]
Mineral de cromita		34	46.36
Catalizador de reforma	10	15.75	47.25
Cenizas volantes		6.96	13.92

Fuente: Cadavid, E.

Tabla 7. Resultados de ensayo de determinación de adherencia.

	Valor [MPa]	Tipo de falla
Mineral de cromita	8.35 ± 1.7	Cohesiva Sustrato
Catalizador	3.7 ± 0.4	Cohesiva Recubrimiento
Cenizas volantes	9 ± 1.1	Cohesiva del sustrato

Fuente: Cadavid, E

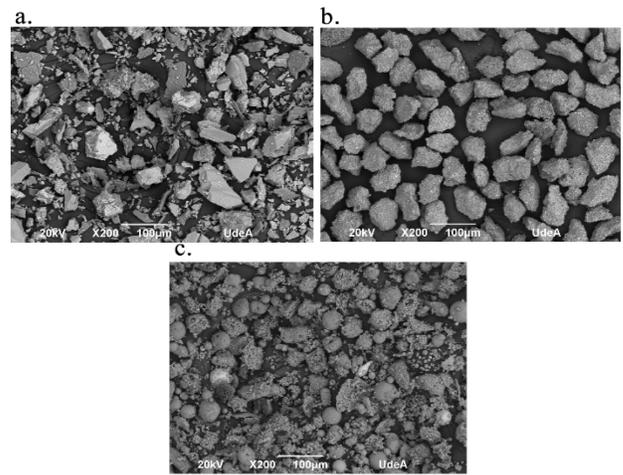
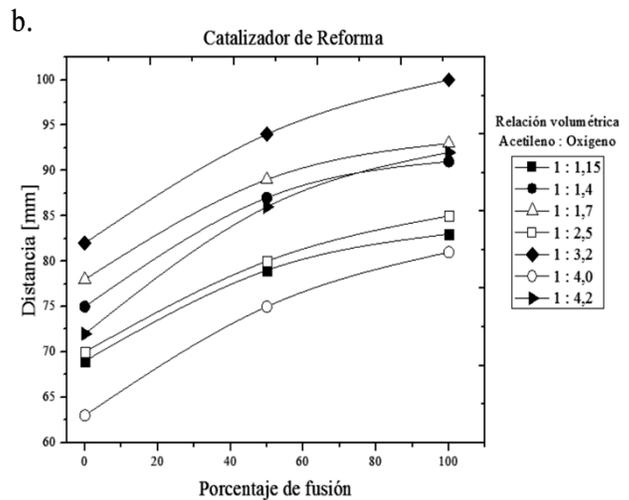
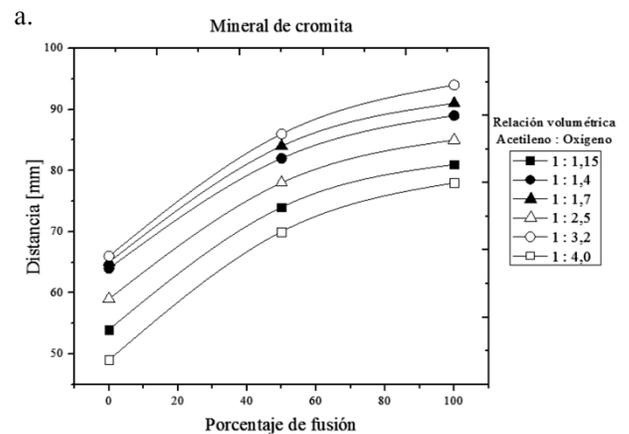


Figura 2. Morfología de las materias primas, a. Mineral de cromita, b. Catalizador de reforma y c. Cenizas volantes. Fuente: Cadavid, E.



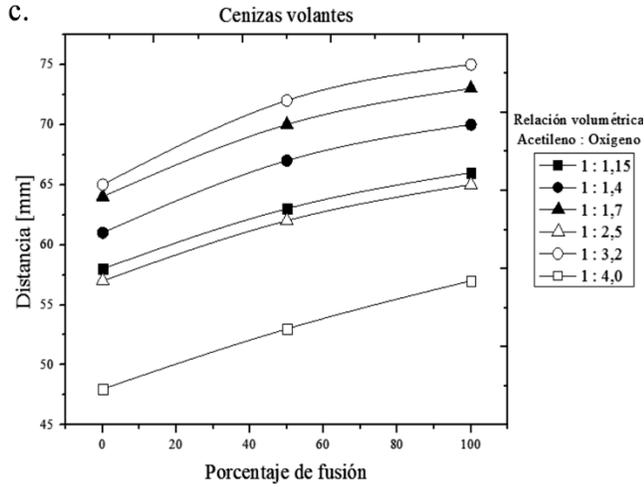


Figura 3. Porcentaje de fusión para diferentes relaciones volumétricas de a. El mineral de cromita, b. El catalizador de reforma y c. Las cenizas volantes. Fuente: Cadavid, E.

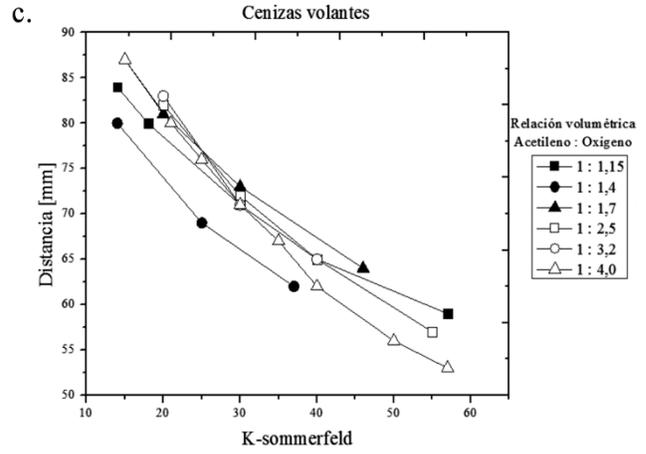


Figura 4. K- Sommerfeld para diferentes relaciones volumétricas de a. Mineral de cromita, b. Catalizador de reforma y c. Cenizas volantes. Fuente: Cadavid, E

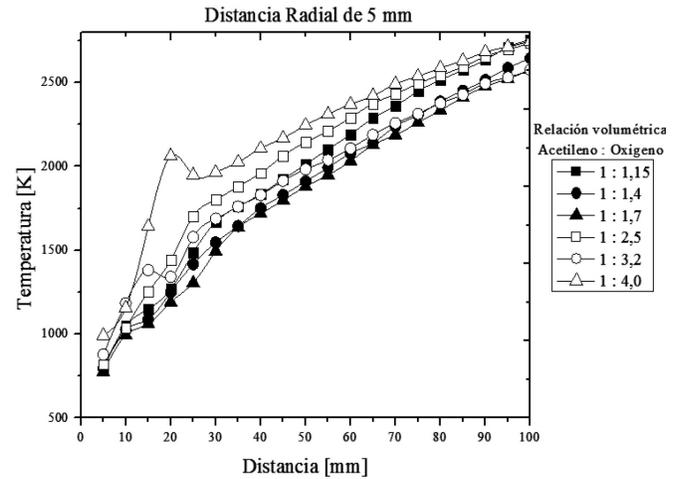
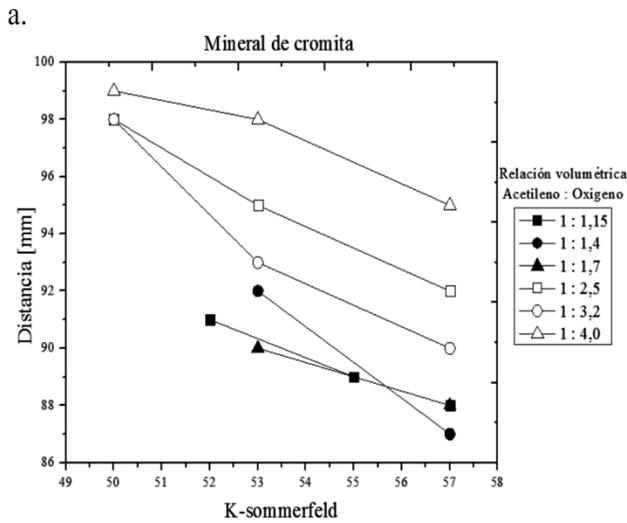


Figura 5. Perfiles de temperatura para diferentes relaciones volumétricas de oxígeno y acetileno Fuente: Cadavid, E.

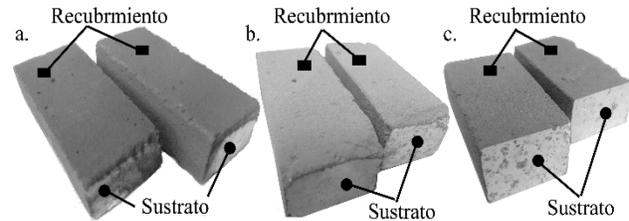
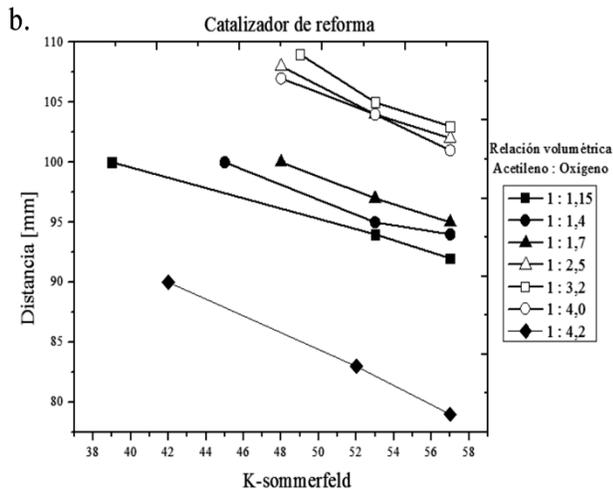


Figura 6. Recubrimientos elaborados con a). Mineral de cromita, b). Catalizador de reforma y c). Cenizas volantes. Fuente: Cadavid, E

El recubrimiento elaborado con el mineral de cromita mostró los mejores resultados respecto a su microestructura, la presencia de lamellas bien empaquetadas entre ellas indica que los parámetros utilizados para la proyección fueron propicios para la formación de un recubrimiento de baja recubrimiento

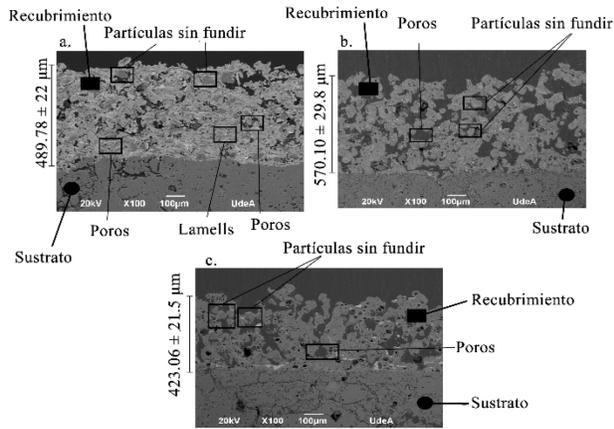


Figura 7. Microestructura de los recubrimientos elaborados con a. Mineral de cromita, b. Catalizador de reforma y c. Cenizas volantes.
Fuente: Cadavid, E

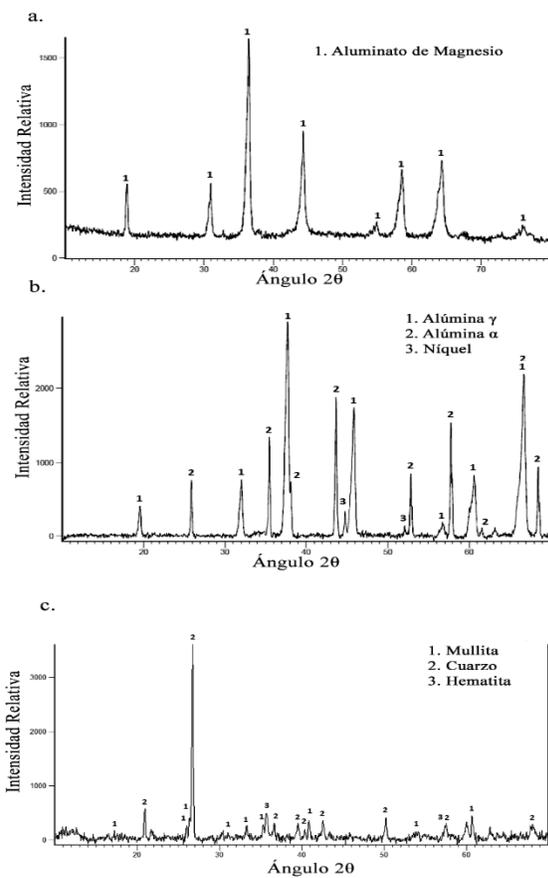


Figura 8. Difracción de rayos X para los recubrimientos elaborados con a. Mineral de cromita, b. Catalizador de reforma y c. Cenizas volantes.
Fuente: Cadavid, E

porosidad, cuya resistencia cohesiva y adhesión al sustrato es tan alta que supera la resistencia cohesiva del refractario. La única fase cristalina presente en este es el Aluminato de magnesio ($MgAl_2O_4$), que tiene buenas propiedades termo-mecánicas, alta resistencia a la corrosión en altas

temperaturas, por lo que este mineral resulta potencialmente útil para mejorar el desempeño de materiales refractarios cuyo comportamiento este asociado a los fenómenos que se desarrollan en su superficie.

Por su parte, las muestras elaboradas con los residuos industriales denominados catalizador de reforma y cenizas volantes presentaron en su estructura gran cantidad de partículas sin fundir, lo que conlleva a recubrimientos de alta porosidad. No obstante, la resistencia cohesiva y la adhesión al sustrato del recubrimiento depositado a partir de las cenizas volantes es superior a la resistencia cohesiva de los refractarios sobre los cuales fue depositado, lo cual no ocurre con el catalizador de reforma, pues su resistencia cohesiva es menor a la adhesión al sustrato y a la resistencia cohesiva de los refractarios sobre los que fue depositados.

La $Al_2O_3-\alpha$ y $Al_2O_3-\gamma$, principales fases cristalinas detectadas por difracción de rayos X en el recubrimiento elaborado a partir del catalizador de reforma gastado, le podrían conferir buenas propiedades refractarias a dicho material. No obstante, queda pendiente por estudiar si el níquel metálico que fue la otra fase detectada en la muestra puede alterar negativamente el desempeño del recubrimiento.

El cuarzo y la mullita detectados en el recubrimiento elaborado a partir de las cenizas volantes son fases generalmente presentes en algunos refractarios ácidos con buena resistencia química, sin embargo, queda por establecer si la hematita detectada puede poner en riesgo el desempeño térmico del recubrimiento.

Agradecimientos

Al Programa de Jóvenes Investigadores Colciencias 2015 y al CODI de la Universidad de Antioquia por el apoyo al proyecto PRG 14-1-04, en el cual estuvo enmarcada esta investigación.

Referencias

- [1] Herrmann, M., Toma, F.L., Berger, L.M., Kaiser, G. and Stahr, C.C., Comparative study of the corrosion resistance of thermally sprayed ceramic coatings and their bulk ceramic counterparts. *J Eur Ceram Soc.*, 34(2), pp. 493-504, 2014. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.08.033.
- [2] Vargas, F., Ageorges, H., Fauchais, P., López, M.E. and Calderon, J.A., Permeation of saline solution in Al_2O_3 -13wt.% TiO_2 coatings elaborated by atmospheric plasma spraying. *Surf Coatings Technol.*, 220, pp. 85-89, 2013. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.11.038.
- [3] Liu, H.F., Xiong, X., Li, X.B. and Wang Y.L., Hot corrosion behavior of Sc_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 thermal barrier coatings in presence of Na_2SO_4 + V_2O_5 molten salt. *Corros Sci.*, 85, pp. 87-93, 2014. DOI: 10.1016/j.corsci.2014.04.001.
- [4] Fauchais, P.L., Heberlein, J.V.R. and Boulos, M.I., *Thermal spray fundamentals from powder to part*. Boston, MA: Springer US; 2014. DOI: 10.1007/978-0-387-68991-3.
- [5] Secosan, I.F., Utu, D., Serban, V.A. and Brandl, W., Wear resistance of internal WC-CoCr coatings produced by high velocity oxy-fuel spraying. *4th Int Conf Adv Mater Struct AMS 2011*. 188, pp.416-421, 2012. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.188.416.
- [6] Bolelli, G., Cannillo, V., Lugli, C., Lusvarghi, L. and Manfredini, T., Plasma-sprayed graded ceramic coatings on refractory materials for improved chemical resistance. *J Eur Ceram Soc.*, 26(13), pp. 2561-2579, 2006. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.07.066.
- [7] Li, J.F., Li, L. and Stott, F.H., Multi-layered surface coatings of refractory ceramics prepared by combined laser and flame spraying.

- Surf Coatings Technol., 180, pp. 500-505, 2004. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2003.10.127.
- [8] Araque-Pabón, M., Peña-Rodríguez, G. y Vargas-Galvis, F., Desempeño mecánico y tribológico de baldosas cerámicas de arcilla roja recubiertas por proyección térmica a partir de alúmina. *Tecno Lógicas*, 18, pp. 125-135, 2015.
- [9] Pawlowski, L., Strategic oxides for thermal spraying: problems of availability and evolution of prices. *Surf Coatings Technol.*, 220, pp. 14-19, 2013. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.04.096.
- [10] Pateyron, B., Jets&Poudres and T&Twiner. [online]. Available at: <http://www.unilim.fr/spets>.
- [11] ASTM. Standard Test Method for Pull-Off Strength of coatings using portable adhesion, 2014, pp. 1-16. DOI: 10.1520/D4541-09E01.2.
- [12] Khan, N.M.T.B., High pressure and high temperature study of magnesiochromite and its geophysical implications, Thesis MSc., University of Western, Ontario, Canada, 2015.
- [13] Gehre, P., Aneziris, C.G., Berek, H. and Parr, C., Reinmiller M., Corrosion of magnesium aluminate spinel-rich refractories by sulphur-containing slag. *J Eur Ceram Soc.*, 35(5), pp. 1613-1620, 2015. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.11.031.
- [14] Moritz, K., Aneziris, C.G., Hesky, D. and Gerlach, N., Magnesium aluminate spinel ceramics containing aluminum titanate for refractory applications. *J Ceram Sci Technol.*, 5(2), pp. 125-130, 2014. DOI: 10.4416/JCST2013-00037.
- [15] Ping, L.R., Azad, A.M. and Dung, T.W., Magnesium aluminate (MgAl₂O₄) spinel produced via self-heat-sustained (SHS) technique. *Mater Res Bull.*, 36(7), pp. 1417-1430, 2001. DOI: 10.1016/S0025-5408(01)00622-5.
- [16] Gehre, P., Aneziris, C.G., Veres, D., Parr, C., Fryda, H. and Neuroth, M., Improved spinel-containing refractory castables for slagging gasifiers. *J Eur Ceram Soc.*, 33(6), pp. 1077-1086, 2013. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.11.011.
- [17] Ston. R., Thermochemistry of North Carolina olivine in the manufacture of forsterite refractories. *J Am Ceram Soc.*, 22, pp. 342-348, 1939.
- [18] Tathavakar, V.D., Antony, M.P. and Jha, A., The physical chemistry of thermal decomposition of South African chromite minerals. *Metall Mater Trans B*, 36(1), pp. 75-84, 2005. DOI: 10.1007/s11663-005-0008-1.
- [19] Borovkova, L., Koval'Skaya, K.V. and Poluboyarinov, D., Sintering and thermomechanical properties of magnesiochromite. *Refract Ind Ceram.*, 7, pp. 715-720, 1966.
- [20] Atkinson, A., Bastid, P. and Liu, Q., Mechanical properties of magnesia-spinel composites. *J Am Ceram Soc.*, 90(8), pp. 2489-96, 2007. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.01733.x.
- [21] Sergienko, V.S. and Evtushenko, V.B., The service of reactories in the slide gates of 250-ton steel teeming ladles. *Refractories*, 27, pp. 705-708, 1987.
- [22] Othman, A.G.M. and Khalil, N.M., Sintering of magnesia refractories through the formation of periclase-forsterite-spinel phases. *Ceram Int.*, 31(8), pp. 1117-1121, 2005. DOI: 10.1016/j.ceramint.2004.11.011.
- [23] Soltan, A.M., Wendschuh, M., Willims, H. and Serry, M., Densification and resistance to hydration and slag attack of ilmenite-doped MgO-dolomite refractories in relation to their thermal equilibrium and microfabric. *J Eur Ceram Soc.*, 34(8), pp. 2023-2033, 2014. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.01.030.
- [24] Chaudhuri, M. and Banerjee, G., Secondary phases in natural magnesite sintered with addition of titania, ilmenite and zirconia. *J Mater Sci.*, 34(23), pp. 5821-5825, 1999.
- [25] Lampropoulou, P.G., Katagas, C.G. and Papamantellos, D.C., Composition of periclase and calcium-silicate phases in magnesia refractories derived from natural microcrystalline magnesite. *J Am Ceram Soc.*, 88(6), pp. 1568-1574, 2005. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00263.x.
- [26] Faulkner, L.L., *Refractories Handbook*. Pittsburgh, Pennsylvania, U.S.A: n.d.
- [27] Li, J., Wang, Q. and Shen, N., Magnesium ferrite is a kind of main bonding phase in magnesia refractory materials. *Mater Sci Technol Conf Exhib.*, 2009.
- [28] Kim, J.W., Shin, P.W., Lee, M.J. and Lee, S.J., Effect of particle size on the strength of a porous nickel aluminate fabricated by a polymer solution route. *J Ceram Process Res.*, 7, pp. 117-121, 2006.
- [29] Podwórny, J., Wojsa, J. and Gerle, A., Nickel oxide in technology of basic refractory materials - the perspective of use. *Mater Ceram.*, 66(3), pp. 331-335, 2014.
- [30] Melvyn-Bradley, T.H., An overview of refractory raw materials - Part 1 Alumina. *Refract Eng.*, pp. 21-22, 2011.
- [31] Ebadzadeh, T. and Lee, W.E., Processing-microstructure-property in mullite-cordierite composites. *J Eur Ceram Soc.*, 2219, pp. 837-848, 1998.
- [32] Zawrah, M.F.M. and Khalil, N.M., Effect of mullite formation on properties of refractory castables. *Ceram Int.*, 27(6), pp. 689-694, 2001. DOI: 10.1016/S0272-8842(01)00021-9.
- [33] Sadik, C., El-Amrani, I-E. and Albizane, A., Recent advances in silica-alumina refractory: A review. *J Asian Ceram Soc.*, 2, pp. 83-96, 2014. DOI: 10.1016/j.jascer.2014.03.001.
- [34] Rabinovich, M., Lightweight mullite-silica refractories. *Refract Ind Ceram.*, 17, pp. 146-147, 1976.
- [35] Sardy, M., Arib, A., Abbassi, K., El-Moussa, R. and Gomina, M., Elaboration and characterization of mullite refractory products from Moroccan Andalusite. *New J Glas Ceram.*, 2, pp. 121-125, 2012.
- [36] Davis, J.R., *Handbook of thermal spray technology*. ASM Intern. USA, 2004.
- [37] ASTM. Standard test methods for flow rate of metal powders using the hall flowmeter, pp. 213-216, 2014. DOI: 10.1520/B0213-13.2.

E. Cadavid, es Ing. de Materiales de la Universidad de Antioquia en 2015. Se desempeñó como joven investigador Colciencias de 2015-2016, inicia sus estudios para obtener el título de Doctor en Ingeniería de Materiales en la Universidad de Antioquia en 2016. Ha participado en proyectos de investigación en el área de recubrimientos cerámicos aplicados por proyección térmica. Ponente en el VIII Congreso Internacional de Materiales CIM-2015. Posee una publicación en la Revista Colombiana de Materiales. Integrante del Grupo de Investigación en Materiales y recubrimientos Cerámicos GIMACYR (categoría B en Colciencias) y del Grupo de Investigaciones Pirometalúrgicas y de Materiales GIPIMME (Categoría A1 Colciencias). Sus Campos de interés en trabajo e investigación se incluyen: Materiales cerámicos, Recubrimientos depositados mediante proyección térmica.
ORCID: 0000-0001-9452-4240.

F. Vargas Galvis, es Ing. Metalúrgico 1998 y MSc. en Ingeniería Metalúrgica en 2003 de la Universidad Industrial de Santander, Dr. en Matériaux Céramiques et Traitements de Surface de la Université de Limoges, Francia, en 2010 y Dr. en Ingeniería de la Universidad de Antioquia en 2011. Ha sido ingeniero en misión en el Instituto Colombiano del Petróleo de Ecopetrol, en proyectos de investigación y desarrollo de nuevos materiales, y profesor catedrático adscrito a la Escuela de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Industrial de Santander. Desde el 2013 y hasta la fecha se ha desempeñado como profesor de planta del Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales de la Universidad de Antioquia. Ha participado proyectos de investigación y desarrollo y publicado más de 20 artículos científicos. Es coautor de 2 secretos industriales y ha recibido varios reconocimientos profesionales. En la actualidad se encuentra clasificado por Colciencias como Investigador Senior. Sus campos de interés en trabajo e investigación incluyen: Materiales cerámicos, Recubrimientos depositados mediante proyección térmica.
ORCID: 0000-0003-4484-3950.

M.E. López Gómez, es Ing. de Minas y Metalurgia de la Universidad Nacional de Colombia (Medellín) en 1991, MSc. en Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Industrial de Santander en 1999 y Dra. en Ciencia y Tecnología de Materiales de la Universidad de Oviedo, España en 2006. Se desempeñó como Investigadora en el CIMEX de la Universidad Nacional de Colombia. En la Universidad de Antioquia fue profesora de cátedra en el año 2000. Entre el año 2001 y la actualidad está vinculada como profesora titular de tiempo completo del programa de Ingeniería de Materiales de la Universidad de Antioquia. Ha realizado proyectos de investigación en el área de materiales cerámicos, recubrimientos cerámicos y metalurgia extractiva. Actualmente es la directora del Grupo de Investigación en Materiales y

recubrimientos Cerámicos GIMACYR (categoría B en Colciencias) e integrante del Grupo de Investigaciones Pirometalúrgicas y de Materiales GIPIMME, directora de la Revista Colombiana de Materiales. Sus campos de interés en trabajo e investigación se incluyen: materiales cerámicos, metalurgia extractiva, recubrimientos cerámicos, biocerámicos, nanomateriales.

ORCID: 0000-0002-1038-6504.

C.M. Mesa-Toro, es Ing. Químico en 2005, MSc. en Ingeniería: Materiales y Procesos en e 2011, ambos de la Universidad Nacional de Colombia Medellín (Colombia). Posee 12 años de experiencia en la industria cerámica, de los cuales más de 8 años los ha enfocado específicamente en la industria de los materiales refractarios. Actualmente Jefe de Investigación y Desarrollo de ERECOS (Empresa de refractarios colombianos S.A.S). Sus campos de interés e investigación incluyen: Materiales refractarios, cerámicos y energía.

ORCID: 0000-0001-7620-3857.

F.A. Vargas Bermúdez, es Ing. de materiales de la Universidad de Antioquia, Colombia, en 2015. Durante su pregrado se enfoca en el área de metales, propiamente en fundición de metales ferrosos y no ferrosos junto con el grupo de Investigaciones Pirometalúrgicas y de Materiales GIPIMME. Se desempeña durante 2 años como joven investigador junto con la alcaldía y el grupo de investigación de Materiales Preciosos MAPRE. Desde el 2014 hasta la actualidad hace parte del área de investigación y desarrollo de la empresa ERECOS SAS, dedicada a la producción de materiales cerámicos refractarios. Entre sus campos de interés en trabajo e investigación se incluyen: materiales cerámicos, metálicos y refractarios.

ORCID: 0000-0002-9425-0670.

G. Latorre, es Ing. Mecánico de la Universidad Nacional de Colombia en 1984 y de MSc. en Física de la Universidad Industrial de Santander en 1998. Entre 1987 y 2010 fue Ingeniero de proyectos en el Instituto Colombiano del Petróleo-Ecopetrol, realizando proyectos de investigación y desarrollo de nuevos materiales, análisis de falla, modelamiento numérico, en 2011 fue profesor asistente en la Escuela de Ingeniería y la Universidad Industrial de Santander, desde 2011 se desempeña como consultor independiente; ha publicado más de 20 artículos científicos, un capítulo en el libro de Materiales de Ingeniería. Entre sus campos de interés en trabajo e investigación se incluyen: materiales cerámicos, barreras térmicas.

ORCID: 0000-0003-0813-1921.

G. Peña, es Lic. Matemáticas y Física en 1989 y Esp. Informática en 1996 ambos de la Universidad Francisco de Paula Santander, Msc. en Ciencias Físicas en 2001 y Dr. Ciencias en Tecnología Avanzada en 2003, ambos en el Instituto Politécnico Nacional, México, además es Dr. en Ingeniería de Materiales, MEN, Resolución 1168, de 7 abril de 2005, Colombia. Profesor titular en la Universidad Francisco de Paula Santander, adscrito al departamento de Física. Miembro del Grupo GITEC y GIFIMAC de la UFPS. Miembro del sistema de pares evaluadores de Colciencias, investigador asociado Colciencias. Sus campos de interés y áreas de trabajo incluyen: materiales cerámicos, recubrimientos cerámicos por proyección térmica, caracterización de materiales, fotoacústica, física de la materia condensada. Editor de revista científica. Experiencia docente universitaria de 22 años.

ORCID: 0000-0002-7114-9174.



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

SEDE MEDELLÍN
FACULTAD DE MINAS

Área Curricular de Ingeniería
Geológica e Ingeniería de Minas y Metalurgia

Oferta de Posgrados

Especialización en Materiales y Procesos
Maestría en Ingeniería - Materiales y Procesos
Maestría en Ingeniería - Recursos Minerales
Doctorado en Ingeniería - Ciencia y Tecnología de
Materiales

Mayor información:

E-mail: acgeom_in_med@unal.edu.co
Teléfono: (57-4) 425 53 68