

Desarrollo de recubrimientos a partir de silicato de zirconio de origen mineral mediante proyección térmica por llama oxiacetilénica para aplicación sobre ladrillos refractarios

Development of coatings from zircon sand by oxyacetylene flame spraying for application on refractory bricks

Roger Cardona¹, y Fabio Vargas²

Recibido: 30 de mayo de 2018
Aceptado: 03 de diciembre de 2018

Cómo citar / How to cite

R. Cardona, y F. Vargas, Desarrollo de recubrimientos a partir de silicato de zirconio de origen mineral mediante proyección térmica por llama oxiacetilénica para aplicación sobre ladrillos refractarios. *TecnoLógicas*, vol. 22, no. 44, pp.97-110, 2019. <https://doi.org/10.22430/22565337.1185>



1 Ingeniero de Materiales, Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia, Medellín-Colombia, roger.cardona@udea.edu.co
2 PhD en Ingeniería, Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia, Medellín-Colombia, fabio.vargas@udea.edu.co

Resumen

En el presente trabajo se documenta el desarrollo experimental empleado para obtener mediante proyección térmica por llama oxiacetilénica, recubrimientos a partir de arena de circonio ($ZrSiO_4$) de origen mineral y de una mezcla de $ZrSiO_4$ con 50 % en peso de alúmina comercial referencia Oerlikon-Metco 105 SFP. La arena de $ZrSiO_4$ fue molida y tamizada, con el fin de seleccionar las fracciones de tamaño de partícula $-37 +25 \mu m$ y $-25 \mu m$. Diferentes parámetros de proyección térmica fueron simulados con la herramienta computacional Jets et Poudres SPCTS versión 2002-2009 y las condiciones con mayor potencial para obtener recubrimientos fueron verificadas experimentalmente. Los recubrimientos elaborados sobre sustratos refractarios silico-aluminosos fueron caracterizados mediante MEB y DRX, encontrando que aquellos depositados a partir de la fracción de tamaño más fina, utilizando una llama producida con 22 y 70 L/min de acetileno y oxígeno respectivamente, a una distancia de proyección de 10 cm y con una velocidad de desplazamiento de la antorcha de 0,275 cm/s y con una rotación de los sustratos de 34,57 rpm fueron los que presentaron las mejores características estructurales. La porosidad de los recubrimientos fabricados a partir de la arena de circonio y de la mezcla $ZrSiO_4$ con alúmina fueron de $30,5 \pm 6,6\%$ y $20,3 \pm 9,2\%$ en área y su dureza fue de 3.06 ± 0.70 GPa y 6.0 ± 0.30 GPa, respectivamente. A partir de los resultados obtenidos se concluye que es posible la utilización de este mineral como materia prima en el proceso de proyección térmica oxiacetilénica.

Palabras clave

Silicato de zirconio, proyección térmica por llama, alúmina, materias primas alternativas.

Abstract

In this paper, the experimental development used to flame sprayed coatings from mineral zircon sand ($ZrSiO_4$) and a mixture of $ZrSiO_4$ with 50 wt.% of commercial alumina Oerlikon Metco 105 SFP is presented. The $ZrSiO_4$ sand was milled and sieved to obtain the particle sizes distribution corresponding to $-37 +25 \mu m$ and $-25 \mu m$. Different parameters of thermal spraying process were simulated with the Jets & Poudres SPCTS software version 2002-2009 and the conditions with the greatest potential to obtain coatings were verified experimentally. The coatings elaborated on silico-aluminous refractory substrates were characterized by SEM and XRD, finding that those deposited from the lower size distribution, using a flame produced with 22 and 70 L / min of acetylene and oxygen respectively, at a spray distance of 10 cm and with a displacement of the gun of 0,275 cm/s and with a rotation of the substrate of 34,57 rpm were those that presented the best structural characteristics. The porosities of coatings sprayed from $ZrSiO_4$ sand and the mixture of $ZrSiO_4$ with Al_2O_3 were $30,5 \pm 6,6\%$ and $20.3 \pm 9.2\%$ in area and their Vickers hardness were 3.06 ± 0.70 GPa and 6.0 ± 0.30 GPa, respectively. From the results obtained it was concluded that it is possible to use this mineral as a raw material in the Oxy-acetylene flame thermal spraying process.

Keywords

Zircon sand, flame spraying process, alumina, alternative raw materials, zirconia.

1. INTRODUCCIÓN

En el campo de la ingeniería de superficies, la proyección térmica es quizás la técnica que ha presentado el mayor crecimiento en los últimos años, debido a que es bastante versátil en cuanto a facilidad para la aplicación de recubrimientos, el control de los parámetros e infraestructura disponible. Esto ha permitido muchos de los desarrollos tecnológicos actuales que extienden las fronteras en resistencia mecánica, química y térmica de los materiales de ingeniería.

La masificación del uso de esta técnica en países como Colombia ha sido limitada debido, entre otras razones, a la poca difusión de la tecnología y su monopolización por parte de unas pocas compañías en el mundo, lo que ha contribuido a que el costo de los equipos y sobre todo de las materias primas usadas en la fabricación de los recubrimientos sea alto. Adicionalmente, en los últimos años se ha puesto en evidencia la escasez de materias primas para la elaboración de los recubrimientos a causa del agotamiento de reservas naturales [1], que sumado a las grandes cantidades de energía que consumen los procesos de obtención y refinación de los materiales de partida para lograr las características en composición química, tamaño de partícula y morfología adecuados, hacen que los costos de adquisición se incrementen. Como es el caso de los recubrimientos de zircona obtenidos por proyección térmica, ampliamente utilizados por su refractariedad en barreras térmicas [2].

Esta situación ha forzado la implementación de nuevas estrategias, como, por ejemplo, el beneficio de materiales a partir del reciclaje de residuos industriales para utilizarlos como materia prima en distintas aplicaciones [3], [4]. También, se ha implementado el uso de materias primas naturales (sin refinamiento) que cumplan los

requerimientos físico-químicos para la elaboración de recubrimientos mediante proyección térmica por llama [5].

El silicato de circonio tiene una buena disponibilidad en la naturaleza [6], lo que lo hace económico y su uso como materia prima en proyección térmica solo requeriría procesos físicos de concentración, conminución y tamizado, convirtiéndolo en un mineral con un alto potencial para disminuir los costos asociados a la obtención de recubrimientos.

Por tal razón, se propone el uso del silicato de circonio como materia prima natural para la elaboración de recubrimientos mediante proyección térmica, a fin de determinar sus propiedades físicas y mecánicas presenta y sus potenciales usos en ingeniería. El uso de minerales sin refinamiento es una excelente forma de promover la proyección térmica, además se mitigaría parte del impacto ambiental de la industria debido a la reducción del consumo energético que demanda la actual producción de materias primas [7].

2. METODOLOGÍA

2.1 Caracterización y adecuación del mineral

Como material de partida se utilizó arena de circón ($ZrSiO_4$) comercializada por Sumicol bajo la referencia «Harina de Zirconio», cuyas fases cristalinas fueron identificadas con un difractómetro de rayos X EMPYREAN, operado con radiación $Co-K\alpha$ y condiciones de trabajo de 45 kV y 40 mA, los difractogramas se tomaron con un ángulo de barrido entre $20-70^\circ$ (2θ) con 0.02° por paso y 38.9s. Los resultados de la difracción de rayos X (DRX) se analizaron por comparación con patrones de referencia de la base de datos cristalográfica COD, utilizando el software Xper High Score Plus V 3.0.

La composición química del mineral fue tomada de la ficha técnica suministrada por el proveedor y su morfología fue determinada a partir de imágenes captadas mediante microscopía electrónica de barrido usando un equipo JEOL JSM 6490. La densidad fue determinada por picnometría bajo la norma ASTM D854-14 [8].

Luego de conocer la morfología y el rango de tamaño de partícula aproximado de la arena de circón, se sometió a un proceso de molienda durante 8 minutos, usando un molino centrífugo marca Restch modelo S1000 a 3500 rpm. Se usaron 3 cuerpos moledores esféricos de circonita con un diámetro de 2,5 cm. Luego del proceso de molienda, el material fue clasificado por tamaño de partícula mediante tamizado en húmedo con tamices certificados bajo la norma ASTM E-11-17[9]. Se seleccionaron las fracciones de tamaño -400 +500 y -500, correspondientes a -37 +25 μm y -25 μm respectivamente. La distribución de tamaño de las partículas de cada una de estas fracciones fue determinada mediante difracción láser, usando un equipo MASTER SIZER E2000 con agua como medio dispersante y accesorio Hydro 2000(MU) A.

2.2 Adición de polvos de alúmina

Con el fin de evaluar la posibilidad de mejorar el grado de compactación de los recubrimientos, el silicato de zirconio fue mezclado con 50 % en peso de polvo de alúmina de referencia comercial Oerlikon Metco 105 SFP, cuya composición química es 99,7 % en peso de alúmina (Al_2O_3), su única fase cristalina es $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ y su distribución de tamaño de partícula es $d_{10}=6,9 \mu\text{m}$ y $d_{90}= 25,5 \mu\text{m}$. Las características fisicoquímicas de este material han sido ampliamente evaluadas en estudios previamente realizados [10]. La cantidad de alúmina adicionada al silicato de zirconio fue seleccionada de

acuerdo con estas características fisicoquímicas.

2.3 Sustratos refractarios

Se utilizaron como sustratos discos de 2,54 cm de diámetro por 8 mm de espesor cortados a partir de ladrillos refractarios silico-aluminoso fabricados por la empresa ERECOS con referencia ER40.

2.4 Simulación de parámetros de proyección térmica

Tres condiciones de proyección térmica identificadas inicialmente a partir de estudios preliminares [11] fueron simuladas con la herramienta computacional Jets & Poudres SPCTS versión 2002-2009, con el fin de conocer el efecto de las variables de estudio (relación oxígeno-acetileno, distancia de proyección y tamaño de partícula, sobre la capacidad de la llama oxiacetilénica para fundir las partículas a depositar. Para ello se tomaron las condiciones mostradas en la Tabla 1.

2.5 Elaboración de recubrimientos

A partir de la información aportada por las simulaciones, se decidió utilizar los parámetros mostrados en la Tabla 2 para la elaboración de los recubrimientos en la cámara de proyección térmica Arete I de la Universidad de Antioquia, la cual está provista de una antorcha Terodyn 2000 modificada, de un pirómetro Cole Parmer Raytek M13 y de los dispositivos electromecánicos requeridos para controlar el movimiento del sustrato y de la antorcha.

La llama obtenida a partir de una relación volumétrica de acetileno: oxígeno de 1:1,7, no fue utilizada para elaborar recubrimientos, dado que los resultados de la simulación de los parámetros de proyección indicaron que este tipo de llama

Desarrollo de recubrimientos a partir de silicato de zirconio de origen mineral mediante proyección térmica por llama oxiacetilénica para aplicación sobre ladrillos refractarios

Tabla 1. Condiciones de la simulación. Fuente: autores.

Llama	Oxiacetilénica
Relación acetileno/oxígeno	1:1,7 - 1:2,5 - 1:3,2
velocidad de inyección de las partículas (m/s)	167 a 480
Modelo de turbulencia	Longitud de mezcla
Distancia de proyección (cm)	7 a 11
Diámetro de boquilla (mm)	12
Angulo de inyección de polvos (°)	0
Número de Reynolds	0.006 a 2.7

Tabla 2. Parámetros de elaboración de cada recubrimiento. Fuente: autores.

Parámetros	M1	M2	M3	M4	M5
Composición química	ZrSiO ₄			ZrSiO ₄ – Al ₂ O ₃	
Relación volumétrica acetileno - oxígeno	1:3,2		1:2,5	1:3,2	1:2,5
Rango de Tamaño de partícula (µm)	-400 +500	-500			
Distancia de proyección (cm)	10				

no aporta la energía suficiente para la fusión de las partículas.

En adelante, la llama producida a partir de una relación volumétrica de acetileno: oxígeno de 1:2,5 será mencionada como oxidante y la producida a partir de una relación 1:3,2 como una llama superoxidante.

La estructura de los recubrimientos fue analizada sobre su sección transversal mediante microscopía electrónica de barrido usando un equipo JEOL JSM 6490, para lo cual las muestras fueron preparadas de acuerdo con lo establecido en la norma ASTM E1920-14 [12], y la porosidad y el espesor fueron cuantificados por análisis de imágenes utilizando el software Image-J, de acuerdo con lo establecido en la norma ASTM E2109-01 y ASTM B487-85 respectivamente [13], [14].

Por su parte, la dureza de los recubrimientos fue medida sobre su sección transversal mediante indentación Vickers aplicando una carga de 2 kg durante 15 segundos y teniendo en cuenta lo

establecido en la norma ASTM C1327-15 [15]

3. ANÁLISIS Y RESULTADOS

3.1 Caracterización de materia prima

En la Tabla 3 se muestra la composición química del mineral suministrada por el proveedor del material. La composición química es coherente con los rangos en los cuales se encuentra comúnmente los silicatos de zirconio respecto a su relación circona/sílice [16]. La presencia de óxidos de titanio, hierro y aluminio tendrían un efecto a nivel local sobre la temperatura de disociación del silicato de zirconio y además por su menor punto de fusión contribuirían a los procesos de sinterización del material [17].

Tabla 3. Resultados del análisis químico realizado por fluorescencia de rayos X a la harina de zirconio (% en peso). Fuente ficha técnica proveedor [16].

ZrO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
61,5	31-34	2-4,5	0,3	0,25

Por su parte, en la Fig.1 se muestra la morfología del mineral, que contiene características propias de un mineral extraído de un depósito geológico tipo placer [16], que ha pasado por procesos erosivos generados por fuentes de agua, sus bordes redondeados son evidencia de este proceso geológico y probablemente sea un mineral extraído de arenas pesadas de río [18]. El rango de tamaño de partícula de este mineral es de entre 180 y 300 μm . Dado que no se evidencian planos de fractura en la superficie de las partículas se podría afirmar que el mineral no ha pasado por proceso de conminución previos. También se detectan granos de sílice (partículas de color gris oscuro, cuya composición química fue verificada mediante EDX) lo cual indica que el proceso de concentración del mineral es susceptible a mejoras, por lo que estas impurezas fueron removidas por separación por densidad antes de ser analizadas mediante DRX.

Los resultados del análisis granulométrico realizado mediante difracción láser indicaron que la fracción de polvos correspondiente a los tamices -400 +500 tiene una distribución de tamaño de partícula $d_{90}= 51 \mu\text{m}$ y $d_{10}= 22 \mu\text{m}$, mientras que la fracción correspondiente al tamiz -500 posee una distribución de tamaño de partícula $d_{90}= 35 \mu\text{m}$ y $d_{10}= 2,5 \mu\text{m}$.

El difractograma del mineral es mostrado en la Fig.2, se observan picos indicativos de un material altamente cristalino, compuesto en su totalidad por silicato de zirconio tetragonal. No se evidencia presencia de sílice libre, ni de las fases correspondientes a las impurezas

mostradas en la Tabla 3, debido a su baja fracción en masa dentro del mineral.

3.2 Simulación numérica

Los resultados del proceso de simulación realizado, indicaron que el calor de la llama producida a partir de una relación volumétrica de gases acetileno: oxígeno 1:1,7; correspondiente a una condición casi neutra sería insuficiente para propiciar la fusión de las partículas de silicato de zirconio de los rangos de tamaño estudiados (que son los comúnmente utilizados en proyección térmica), por lo que se optó por realizar simulaciones con llama oxidante y superoxidante; encontrando que a una distancia de proyección entre 7 y 11 cm (que es la frecuentemente empleada en proyección térmica de materiales cerámicos) la temperatura variaría entre 2371°C y 2652 °C para la llama oxidante . En el caso de la superoxidante, la temperatura varía entre 2173 °C y 2504 °C, ver Fig.3. Así mismo, se encontró que para distancias de proyección de hasta 10 cm la temperatura de las partículas va en incremento, pero a partir de esta distancia el aumento de dicha temperatura no es significativo. Comparando el perfil de temperaturas de las llamas simuladas, encontramos que si bien la llama con relación oxidante alcanza una mayor temperatura que la producida con la relación superoxidante, la primera presenta una menor longitud en su zona de reacción primaria, la cual es la zona con mayor energía térmica, esta diferencia es de aproximadamente 1,1 cm de longitud [11], motivo por el cual, a 10 cm como distancia de proyección térmica, la llama superoxidante a pesar de presentar una temperatura máxima que es 175 °C menor que la de la relación oxidante, puede suministrarle una mayor cantidad de calor a las partículas debido a su mayor longitud de zona primaria.

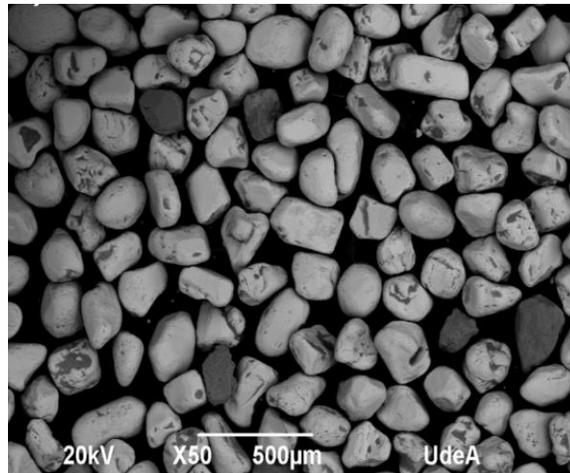


Fig.1. Imagen MEB de la materia prima destacando la morfología del mineral de silicato de zirconio.
Fuente: autores.

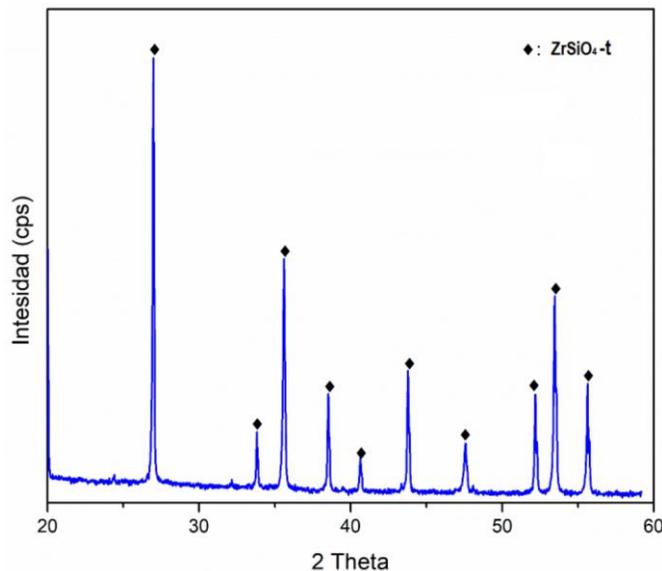


Fig.2. Espectro DRX del mineral de silicato de zirconio. Código PDF para ZrSiO4: 00-006-0266.
Fuente: autores.

Los resultados de la simulación del grado de fusión que tienen las partículas de silicato de circonio de diferente tamaño, en la llama oxidante y superoxidante para una distancia de proyección de 10 cm, indicaron que para las partículas cuyo tamaño era igual o inferior a $5\ \mu\text{m}$ la fusión es total con ambas llamas, pero en aquellas cuyo tamaño es igual o superior a $25\ \mu\text{m}$ no se presenta fusión con ninguna de ellas, ver Fig.4. A pesar de que a una distancia de proyección de 10 cm la llama con relación oxidante alcanza $2614\ ^\circ\text{C}$ y que el punto de fusión del silicato de circonio es de hasta $2300\ ^\circ\text{C}$, el bajo tiempo de

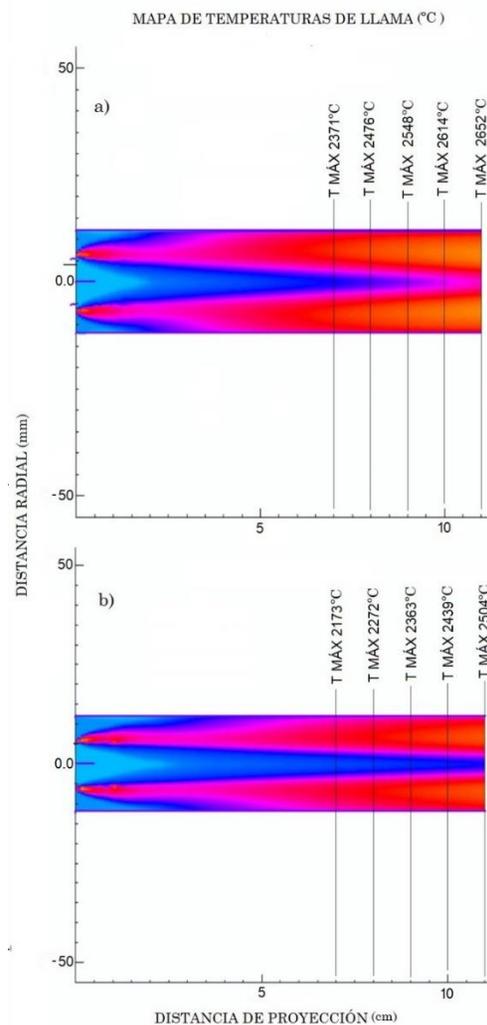
residencia en la llama (que es cercano a 2 milisegundos para partículas con velocidad característica de vuelo en la llama de aproximadamente 60m/s recorriendo una distancia de proyección de 10 cm) y la baja conductividad térmica de este material hacen que a medida que aumenta el tamaño de la partícula hasta $25\ \mu\text{m}$, el calor suministrado por la llama sea insuficiente para fundirla.

Esto coincidió con lo observado cuando las partículas fueron sometidas a la llama superoxidante. La cual, a pesar de tener una temperatura máxima de llama menor respecto a la llama generada con relación

oxidante, permitiría fundir en mayor porcentaje las partículas con un tamaño menor o igual a 10 micras y fundir las partículas con tamaño menor o igual a 5 μm en igual proporción que la llama oxidante. Esto se debe a que según los resultados de estudios previamente realizados [11], la llama con relación superoxidante presentó una longitud de la zona de reacción primaria que es 1,1 cm mayor que la llama con relación oxidante, lo que permitiría un mayor tiempo de residencia a las partículas en esta zona y por consiguiente un aporte energético que compensaría el gradiente de temperatura existente entre ambas llamas para una distancia de proyección de 10 cm.

3.3 Caracterización física y de fases de los recubrimientos

En los difractogramas de los recubrimientos no se observó picos correspondientes al silicato de zirconio, lo cual demostraría que bajo las diferentes condiciones de llama y distancia de proyección, las partículas alcanzaron temperaturas superiores a los 1673°C , lográndose una disociación del silicato de zirconio en sílice y circona [17]. No se identificaron picos que indiquen fases cristalinas de la sílice proveniente de la descomposición del silicato de zirconio, excepto en el recubrimiento M4, lo que indica que en los recubrimientos M1, M2, M3 y M5, esta fase ha quedado amorfa.



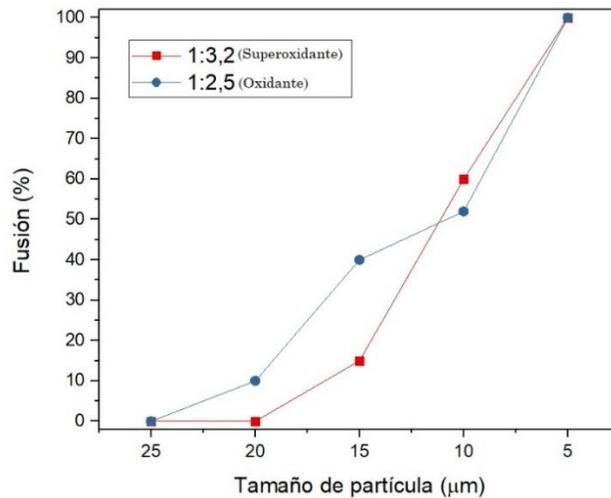


Fig.4. Porcentaje de fusión según el tamaño de partícula y la relación volumétrica de gases en la llama. Simulación realizada para una proyección a 10 cm. Fuente: autores.

Así mismo, en los recubrimientos M4 y M5 se evidenció la fase $Al_2O_3-\alpha$, proveniente del polvo de alúmina adicionado Ver Fig.5.

En la Fig.5 se muestra la sección transversal de los recubrimientos depositados. Se aprecia que el recubrimiento M1 elaborado con la fracción de polvo cuyo tamaño varía entre 51 y 22 μm , tiene un bajo empaquetamiento de las partículas depositadas, ver porcentaje de porosidad en la Tabla 4. Esto se podría justificar considerando el bajo porcentaje de fusión que alcanzaron las partículas en la llama, ver Fig.4, lo que es coherente con los resultados de la simulación realizada. Por otra parte, el recubrimiento M2, elaborado con la fracción de polvo cuyo rango de tamaño varía entre 35 y 2,5 μm , posee una estructura que está compuesta por partículas parcialmente fundidas y se aprecia formación de algunas «demelles», logrando un mejor apilamiento que el del recubrimiento M1, sin embargo, su porosidad del $30,5\pm 3,2\%$ en área (ver Tabla 4) es más alta que la reportada en la literatura para distintos tipos de recubrimientos de circona depositados por proyección térmica por llama oxiacetilénica, la cual se encuentra entre el 13 y el 23 % [19]. Esto es debido a que, a

una distancia de proyección de 10 cm, el grado de fusión que alcanzan algunas de las partículas en la llama superoxidante, aún es insuficiente. Es importante recordar que los resultados de las simulaciones mostrados en la Figura 4 indicaron que para partículas de tamaño superior a 20 μm proyectadas a 10 cm con una llama superoxidante, el grado de fusión es prácticamente nulo.

Por su parte, la estructura del recubrimiento M3 depositado a partir de la fracción de polvo de $ZrSiO_4$ correspondiente al tamiz -500, utilizando una llama oxidante presentó un aplanamiento de las partículas similar que el logrado en la muestra M2, por lo que el valor de porosidad de estas dos muestras es estadísticamente cercano, ver Tabla 4. De lo anterior, se podría deducir que, a pesar de la mayor temperatura máxima de la llama, la cual es en 175 °C mayor que la de la llama superoxidante, la menor longitud de la zona primaria (1,1 cm menor que para la llama superoxidante) [11] reduce el tiempo de residencia de las partículas en la zona más caliente de la llama, reduciendo así la posibilidad de que las partículas alcancen un mayor grado de fusión.

El mayor grado de fusión de las partículas en los recubrimientos M2, M3, frente a las del M1 permitió verificar que tal y como lo indicaron los resultados de las simulaciones realizadas, el tamaño de los polvos de silicato de zirconio proyectado es un parámetro fundamental para lograr su fusión en llamas oxiacetilénicas altamente oxidantes y que las partículas que alcanzaron a fundirse mejor son aquellas correspondientes a la fracción del tamiz - 500, que según los resultados del análisis granulométrico realizado mediante difracción láser tiene una distribución de tamaño de partícula entre 35 y 2,5 μm .

De acuerdo con lo evidenciado en la estructura de los recubrimientos M4 y M5, la adición de 50 % en peso de Al_2O_3 , al ZrSiO_4 mejora significativamente el grado de empaquetamiento de las partículas, cuando la llama utilizada en la proyección es producida a partir de una relación volumétrica superoxidante, reduciendo la porosidad al $20,3 \pm 3,1$ % en área. No obstante, incrementa significativamente la porosidad cuando la llama utilizada para calentar las partículas es generada con una relación volumétrica oxidante ver Tabla 4. Lo anterior indica que, con la llama oxidante, tanto las partículas de silicato de zirconio, como las de alúmina logran un menor grado de fusión que en la llama superoxidante, e incluso que, la adición de la alúmina al silicato de zirconio reduce su capacidad para fundirse, pues el grado de aplanamiento de las partículas del recubrimiento M5 fue menor que el de la muestra M3, lo cual podría ser asociado a la diferencia en el calor latente de fusión de estos dos materiales.

En los recubrimientos M4 y M5 fue evidente que las partículas de ZrSiO_4

logran mayor grado de fusión que las de Al_2O_3 , a pesar de que la alúmina posee una mayor conductividad térmica (20-30 W/m-K) y menor temperatura de fusión (2072°C) [20] que el silicato de zirconio (0,79 W/m-K y hasta 2300 °C respectivamente) [17]. No obstante, la alúmina posee un mayor calor latente de fusión (entre 620 y 1360 KJ/Kg) [21], que la circona producida a partir de la transformación del silicato de zirconio y evidenciada en los ensayos de Difracción de Rayos X (entre 700 y 820 KJ/Kg) [17], [22] lo cual dificulta su paso al estado líquido, favoreciendo que una mayor cantidad del calor suministrado por la llama se concentre en la fusión de las partículas de circona. La exposición de las partículas a una zona primaria de la llama de menor longitud, hacen que el recubrimiento M5 haya incrementado su porosidad frente a los M4 obtenidos con la misma fracción de tamaño de partícula.

3.4 Propiedades mecánicas de los recubrimientos

A pesar de la heterogeneidad de los recubrimientos se determinó el valor de su dureza aplicando una carga de 2 kg, con el fin de que el área de la indentación abarcara los múltiples defectos y fases que constituyen su estructura, los cuales afectarían su dureza [23]. Los resultados obtenidos son mostrados en la Fig.6.

Para la muestra M1 no fue posible llevar a cabo la medida, dado el bajo grado de sinterización de las partículas y la alta porosidad de los recubrimientos, lo que produce huellas de indentación que no son acordes a las establecidas como aceptables en la norma ASTM C1327-15 [15].

Tabla 4. Espesor de los recubrimientos medido bajo norma ASTM B487 [19] y porosidad ASTM E2109 [18]. Fuente: autores.

Recubrimiento	M1	M2	M3	M4	M5
Espesor (μm)	949 \pm 25	150 \pm 9	145 \pm 12	301 \pm 8	47 \pm 11
Porosidad (% en área)	53 \pm 9.4	30.5 \pm 3.2	28.5 \pm 5	20.3 \pm 3.1	33.7 \pm 12

Desarrollo de recubrimientos a partir de silicato de zirconio de origen mineral mediante proyección térmica por llama oxiacetilénica para aplicación sobre ladrillos refractarios

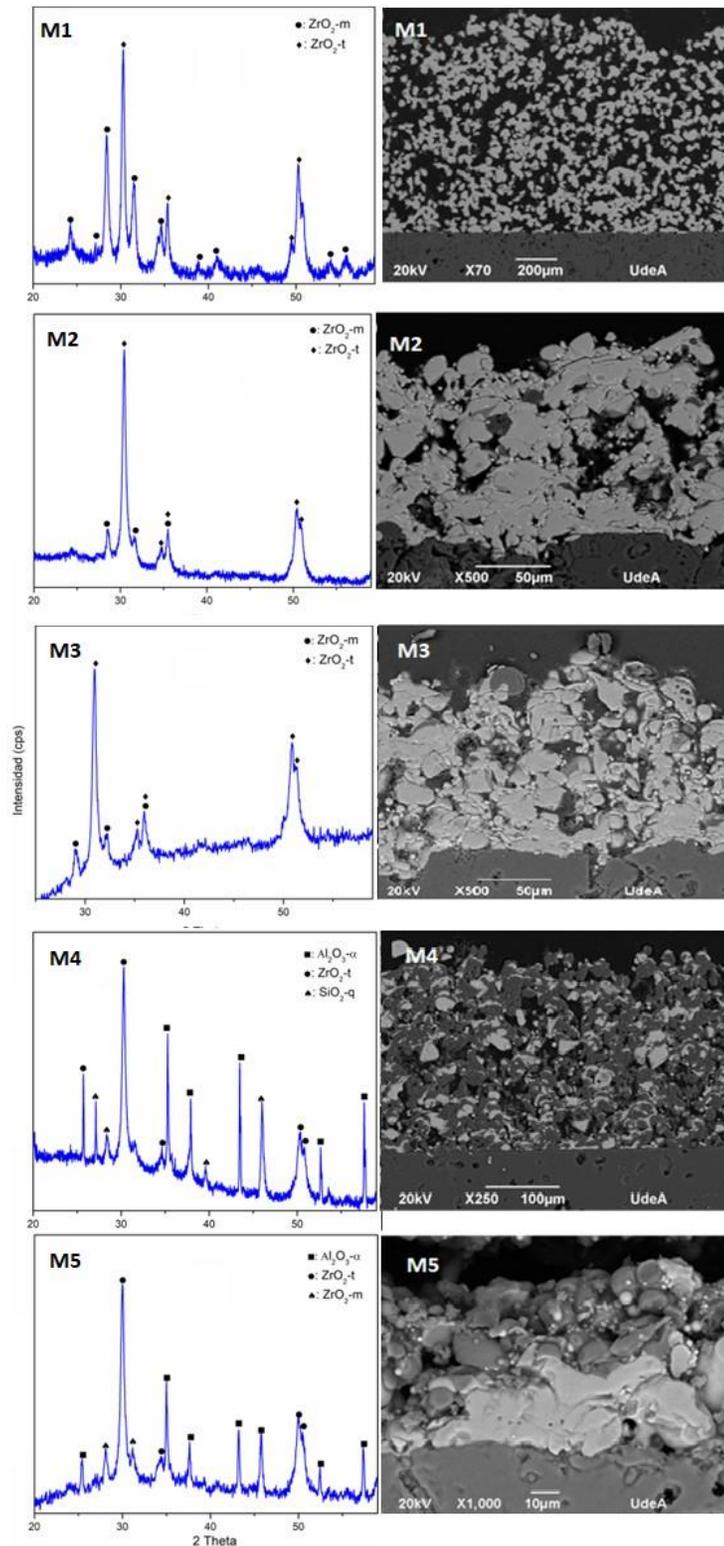


Fig.5. Difractograma para cada recubrimiento elaborado (izquierda), acompañado por una imagen MEB de su sección transversal (derecha). Código ICSD para ZrO_2-t : 164862, código PDF para ZrO_2-m :00-037-1484, código ICSD para ZrO_2-m : 60900, código ICSD para SiO_2-q : 200727, código ICSD para SiO_2-q amorfo 155243 y código ICSD para $Al_2O_3-\alpha$: 56085. Fuente: autores.

El valor de la dureza obtenido para la muestra M2 (3,06 GPa) es inferior al reportado en la literatura para recubrimientos de circona elaborados mediante proyección térmica por plasma que es aproximadamente 5,4 GPa [24], pero muy cercano al reportado para recubrimientos elaborados mediante llama oxiacetilénica de 3,43 GPa [19], los cuales fueron fabricados a partir de polvos comerciales cuyo tratamiento físico y químico es superior al proporcionado al mineral de silicato de zirconio utilizado como materia prima para elaborar las muestras de este trabajo.

La menor dureza de la muestra M3 (1,42 GPa) podría estar asociada al bajo grado de sinterización de las partículas que conforman el material cerámico, las cuales tienen una influencia importante sobre su comportamiento elasto-plástico, por lo tanto, afectan negativamente su dureza [23].

Por otra parte, los recubrimientos M4 y M5 elaborados con adición de un 50 % en peso de alúmina presentaron mayores valores de dureza que las demás muestras (M2 y M3), gracias al contenido de alúmina alfa, que es mucho más dura que las fases de la circona [25], [26], no obstante, en el recubrimiento M5 la dureza fue afectada negativamente por la alta porosidad presente en esta muestra.

4. CONCLUSIONES

Es posible la obtención de un recubrimiento a partir de silicato de zirconio de origen mineral mediante proyección térmica por llama oxiacetilénica, para tamaños de partícula correspondientes al pasante por la malla N°500 (-500).

Las llamas generadas por las relaciones volumétricas acetileno: oxígeno 1:3,2 (superoxidante) y 1:2,5 (oxidante) poseen la energía suficiente para fundir las partículas de silicato de zirconio con tamaño menor a 25 μm , no obstante, la llama superoxidante posee un zona de reacción primaria más extensa que le otorga a las partículas un mayor tiempo de residencia en la zona más energética de la llama.

Los recubrimientos M2 y M4 presentan las mejores características estructurales de todos los recubrimientos obtenidos, lo cual es atribuido al mayor grado de fusión de las partículas que lo conforman.

La alta porosidad de los recubrimientos es el resultado del mal apilamiento de las partículas, debido al reducido porcentaje de fusión que alcanzan las partículas más grandes a causa de la baja conductividad térmica del material.

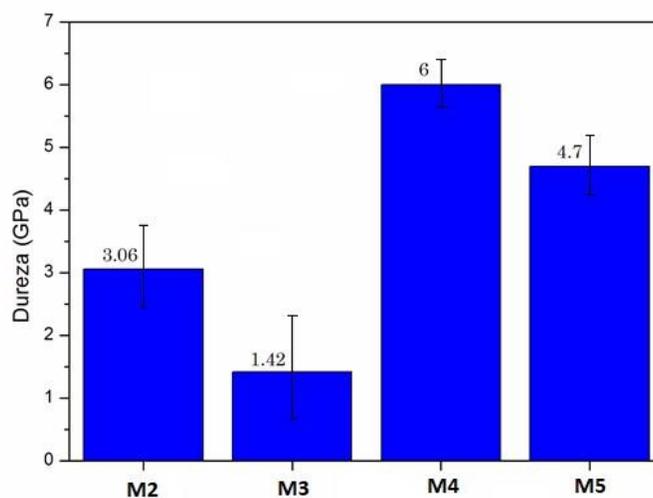


Fig.6. Dureza Vickers de los recubrimientos elaborados. Fuente: autores.

Se presentó descomposición total del silicato de zirconio en todos los recubrimientos elaborados, formándose principalmente circona tetragonal y monoclinica, acompañadas de sílice amorfa o cristalina. La adición de alúmina en proporción de 50 % en masa, disminuye la porosidad de los recubrimientos y aumenta los valores de dureza en los recubrimientos M4 y M5.

5. AGRADECIMIENTOS

A la Universidad de Antioquia por la financiación de este trabajo a través del proyecto CODI PRG 18-1-02.

6. REFERENCIAS

- [1] L. Pawłowski, "Strategic oxides for thermal spraying: problems of availability and evolution of prices," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 220, pp. 14–19, Apr. 2013.
- [2] J. L. Xu and K. A. Khor, "Plasma spraying for thermal barrier coatings: processes and applications," in *Thermal Barrier Coatings*, Elsevier, 2011, pp. 99–114.
- [3] E. Restrepo, F. Vargas, M. López, R. Cardona, and G. Duarte, "Elaboración de recubrimientos cerámicos mediante proyección térmica por combustión a partir de residuos sólidos industriales," *Matéria (Rio Janeiro)*, vol. 17, no. 4, pp. 1176–1185, 2012.
- [4] G. Peña-Rodríguez, H. Dulce-Moreno, J. Daza-Ramírez, S. Orozco-Hernández, and F. Vargas-Galvis, "Mechanical and tribological behavior of red clay ceramic tiles coated with fly ash powders by thermal spraying technique," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 792, no. 1, p. 012026, Jan. 2017.
- [5] E. Cadavid *et al.*, "Elaboración de recubrimientos cerámicos sobre sustratos refractarios utilizando proyección térmica oxiacetilénica a partir de materias primas no convencionales," *DYNA*, vol. 85, no. 205, pp. 338–347, Apr. 2018.
- [6] J. A. Ober, "Mineral Commodity Summaries," 2018.
- [7] A. Vardelle *et al.*, "The 2016 Thermal Spray Roadmap," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 25, no. 8, pp. 1376–1440, Dec. 2016.
- [8] ASTM D854 - 14, "Standard Test Methods for Specific Gravity of Soil Solids by Water Pycnometer," 2014. [Online]. Available: <https://www.astm.org/Standards/D854>.
- [9] ASTM E11 - 17, "Standard Specification for Woven Wire Test Sieve Cloth and Test Sieves," 2017. [Online]. Available: <https://www.astm.org/Standards/E11.htm>.
- [10] F. Vargas *et al.*, "Solid-state synthesis of mullite from spent catalysts for manufacturing refractory brick coatings," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 4, pp. 3556–3562, Mar. 2018.
- [11] E. Cadavid, C. Parra, and F. Vargas, "Estudio de llamas oxiacetilénica usadas en la proyección térmica," *Rev. Colomb. Mater.*, no. 9, pp. 15–26, 2016.
- [12] ASTM E1920 - 03, "Standard Guide for Metallographic Preparation of Thermal Sprayed Coatings," 2014. [Online]. Available: <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/E1920-03.htm>.
- [13] ASTM E2109 - 01, "Standard Test Methods for Determining Area Percentage Porosity in Thermal Sprayed Coatings," 2014. [Online]. Available: <https://www.astm.org/Standards/E2109.htm>.
- [14] ASTM B487 - 85, "Standard Test Method for Measurement of Metal and Oxide Coating Thickness by Microscopical Examination of Cross Section," 2013. [Online]. Available: <https://www.astm.org/Standards/B487.htm>.
- [15] ASTM C1327 - 15, "Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics," 2015. [Online]. Available: <https://www.astm.org/Standards/C1327.htm>.
- [16] D. Densley Tingley and A.C. Serrenho, "Technical handbook on zirconium and zirconium compounds," Zircon Industry Association, 2015.
- [17] A. Kaiser, M. Lobert, and R. Telle, "Thermal stability of zircon (ZrSiO₄)," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 11, pp. 2199–2211, Jan. 2008.
- [18] R. Adams, "Zircon review," *Min. Eng.*, vol. 63, no. 7, pp. 73–76, 2011.
- [19] F. Fanicchia, D. A. Axinte, J. Kell, R. McIntyre, G. Brewster, and A. D. Norton, "Combustion Flame Spray of CoNiCrAlY & YSZ coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 315, pp. 546–557, Apr. 2017.
- [20] M. Chandrasekar, S. Suresh, and A. Chandra Bose, "Experimental investigations and theoretical determination of thermal conductivity and viscosity of Al₂O₃/water nanofluid," *Exp. Therm. Fluid Sci.*, vol. 34, no. 2, pp. 210–216, Feb. 2010.
- [21] AZoM, "Alumina - Aluminium Oxide - Al₂O₃ - A Refractory Ceramic Oxide," 2001. [Online]. Available:

- <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=52>. [Accessed: 11-May-2018].
- [22] Azo Materials, "Properties: Zirconia - ZrO₂, Zirconium Dioxide." [Online]. Available: <https://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=133>. [Accessed: 15-May-2018].
- [23] Z. Chen, X. Wang, A. Atkinson, and N. Brandon, "Spherical indentation of porous ceramics: Elasticity and hardness," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 6, pp. 1435–1445, May 2016.
- [24] G. Di Girolamo, C. Blasi, A. Brentari, and M. Schioppa, "Microstructural, mechanical and thermal characteristics of zirconia-based thermal barrier coatings deposited by plasma spraying," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 9, pp. 11776–11785, Nov. 2015.
- [25] K. A. Habib, J. J. Saura, C. Ferrer, M. S. Damra, E. Giménez, and L. Cabedo, "Comparison of flame sprayed Al₂O₃/TiO₂ coatings: Their microstructure, mechanical properties and tribology behavior," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 3–4, pp. 1436–1443, Oct. 2006.
- [26] C. P. Espinosa, "Etude du comportement élastique et plastique de revêtements élaborés par projection plasma: Mise au point d'une méthode de caractérisation des propriétés mécaniques par perforation et comparaison avec les propriétés obtenues par indentation," Université de Limoges, 2016.