

ESTUDIO DE LA MORFOLOGÍA Y DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE RECUBRIMIENTOS DE ZIRCONIA-ALÚMINA Y ALÚMINA-ÓXIDO DE TITANIO APLICADOS POR PROYECCIÓN TÉRMICA SOMETIDOS A OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA

J.O. Montoya, A. G. González, M.E. López y F. Vargas

Departamento de Ingeniería de Materiales, Grupo GIPIMME, Universidad de Antioquia, COLOMBIA

E-mail (autor de contacto): agonzalez@udea.edu.co

RESUMEN

Algunos recubrimientos cerámicos son utilizados para proteger los materiales metálicos de la oxidación a alta temperatura debido a su excelente estabilidad química, baja conductividad térmica, y elevada resistencia mecánica en ambientes térmica y químicamente agresivos y generalmente son llamados barreras térmicas. Estos recubrimientos pueden ser elaborados por la técnica de proyección térmica (thermal spray) y suelen estar compuestos de un sistema de capas, en donde generalmente se deposita una capa metálica de anclaje (bond coat) y sobre ella se deposita una capa cerámica. En este trabajo se depositaron recubrimientos bicapa de Níquel/Alúmina-Óxido de Titanio ($Ni/Al_2O_3-40\%TiO_2$) y Níquel/Zirconia-Alúmina ($Ni/ZrO_2-30\%Al_2O_3$) mediante la técnica de proyección térmica por combustión oxiacetilénica, sobre un acero AISI-SAE 1020, los cuales fueron sometidos a oxidación a 750°C durante 25, 50 y 75 horas. Además de éstas muestras, se utilizaron probetas de acero sin recubrimiento para comparar su resistencia a la oxidación con la de los recubrimientos depositados. Los ensayos de oxidación a 75 horas mostraron que la morfología de los recubrimientos de Alúmina-Óxido de Titanio presentaba grietas en la interfase cerámico-níquel y una pequeña capa de Fe-Mn-Ni crecida térmicamente entre el níquel y el acero. Los recubrimientos de zirconia-alúmina presentaron un gran deterioro caracterizado por una capa de 100 micras aproximadamente, compuesta por Fe-Mn-Ni ubicada en la interfaz níquel-acero. Esto fue ocasionado quizás por un proceso de difusión del hierro y manganeso del sustrato hacia el Níquel.

Tópico 4: Materiales Cerámicos

Palabras clave: proyección térmica, recubrimiento, oxidación, altas temperaturas.

1. INTRODUCCIÓN

En la industria, gran parte de las herramientas, piezas e instalaciones fabricadas en acero y otros metales, son frecuentemente sometidas a condiciones de trabajo altamente exigentes, que ponen en riesgo su buen desempeño y en algunos casos reducen sustancialmente su vida útil. A pesar de la alta resistencia mecánica que éstos poseen, son susceptibles al desgaste mecánico y ambiental, en especial a la oxidación y principalmente la que se produce a elevadas temperaturas. Una solución viable a esta problemática, es la aplicación de recubrimientos que modifiquen la superficie de los materiales que son expuestos a estos ambientes, permitiéndoles mejorar su desempeño, debido a que el recubrimiento puede aportar resistencia mecánica y térmica superiores a las del material base^[1]. Como el interés es proteger el material del efecto nocivo de las altas temperaturas, se debe utilizar recubrimientos denominados barrera térmica (TBC). Su propósito es proporcionar aislamiento térmico al sustrato y protegerlo contra los efectos de la oxidación. Estos recubrimientos

deben ser capaces de operar a temperaturas elevadas y en ambientes químicos agresivos sin poner en riesgo su comportamiento mecánico; con esto se aumenta la vida útil de muchos materiales y componentes industriales ^[2]. Los materiales que más se aproximan a estos requerimientos son la alúmina (Al_2O_3) y la zirconia (ZrO_2) que son dos de los materiales cerámicos más utilizados para obtener recubrimientos por el método de proyección térmica. Los recubrimientos de Al_2O_3 presentan alta resistencia al desgaste y actúan como barrera frente al calor, su extrema dureza sumada a su excelente estabilidad química permiten la utilización de sus recubrimientos en una gran diversidad de aplicaciones ^[3]. La influencia de los parámetros del Spray sobre las propiedades del recubrimiento así como la incorporación del óxido de titanio a polvos de Al_2O_3 para mejorar las propiedades mecánicas de las películas depositadas fue estudiada por Jordan et al. ^[4]. Por su parte, debido a sus propiedades, entre las que se destacan la resistencia química y refractariedad, el ZrO_2 es utilizado como material para recubrimiento de componentes sometidos a altas temperaturas y que trabajen en medios ácidos. Además, se pueden combinar con otros materiales, por ejemplo con Al_2O_3 , aumentándole su tenacidad, dureza y resistencia al desgaste ^[5]. En este trabajo, se estudiaron dos sistemas de recubrimientos bicapa compuestos de alúmina-óxido de titanio (Al_2O_3 -40% TiO_2) y zirconia-alúmina (ZrO_2 -30% Al_2O_3) como capa de barrera externa y una capa intermedia a base de níquel (Ni-5%Al-5%Mo) como capa de anclaje para ambos cerámicos. Estas capas fueron aplicadas por proyección térmica por llama oxiacetilénica sobre un acero AISI-SAE 1020 y ambos sistemas fueron sometidos a oxidación a 750°C durante diferentes tiempos.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Caracterización química de los polvos utilizados como materia prima

El análisis químico de los polvos Proxon 21021 (capa intermedia de Ni), MetaCeram 25088 (ZrO_2 - Al_2O_3) y MetaCeram 25060 (Al_2O_3 - TiO_2), todos estos de la marca comercial Eutectic-Castolín, se realizó mediante Fluorescencia de Rayos X, utilizando un Espectrómetro ARL OPTIM'X™.

2.2. Preparación de los sustratos

El material a recubrir fue el acero AISI-SAE 1020 y las probetas fueron elaboradas con una geometría trapezoidal, tal como se muestra en la Figura 1. Los sustratos fueron preparados superficialmente con chorro abrasivo de corindón hasta obtener una rugosidad media (R_a) de aproximadamente 5 μm y posteriormente limpiados en un baño ultrasónico con alcohol.

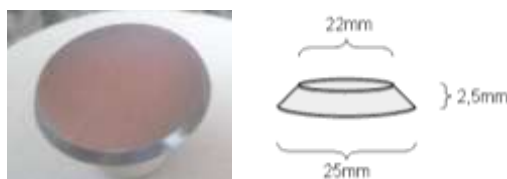


Figura 1. Geometría de los sustratos utilizados.

La finalidad del ángulo de inclinación fabricado en la cara correspondiente al espesor de las probetas fue la de facilitar la aplicación del recubrimiento en una sola etapa de proyección térmica de las partículas. Por último, las probetas fueron pesadas utilizando una balanza analítica cuya sensibilidad es de 0.0001 g.

2.3. Aplicación de los recubrimientos por proyección térmica

Se recubrieron 8 probetas, 4 del sistema Ni/ Al_2O_3 - TiO_2 y 4 del sistema Ni/ ZrO_2 - Al_2O_3 , además se requirió de 4 probetas sin recubrir, las cuales se utilizaron como referencia. La aplicación de los

recubrimientos se realizó por combustión oxiacetilénica utilizando la cámara de proyección térmica ARESTE-1 construida en la Universidad de Antioquia, la cual permite controlar las condiciones del proceso y tiene incorporada la antorcha *Terodyn 2000* de la marca comercial *Eutectic-Castolín*. La Tabla 1 muestra el código asignado a las muestras y algunas de sus características.

Tabla 1. Nomenclatura de los recubrimientos estudiados.

NOMBRE	COMPOSICIÓN	TIPO DE CAPA
M0	Aceros AISI-SAE 1020	Sustrato
M1	Níquel - 5% Al- 5% Mo	Anclaje
M2	Al ₂ O ₃ - 40% TiO ₂	Capa cerámica
M3	ZrO ₂ - 30% Al ₂ O ₃	
M1/M2	Ni / Al ₂ O ₃ -40% TiO ₂	TBC
M1/M3	Ni / ZrO ₂ - 30% Al ₂ O ₃	

2.4 Pruebas de oxidación a 750°C

La oxidación a alta temperatura de las muestras se llevó a cabo en un horno eléctrico Lindberg/Blue M en condiciones atmosféricas, utilizando una tasa de calentamiento de 5 °C/min y sostenimiento a 750 °C durante 25, 50 y 75 horas. La estructura de la sección transversal de los recubrimientos fue observada utilizando un microscopio electrónico Jeol JSM-6490LV™ y sobre algunas de sus características relevantes se determinaron los elementos químicos que las constituyen utilizando análisis de energía dispersiva. Las fases presentes en los recubrimientos se identificaron por difracción de rayos X (DRX) utilizando un equipo marca RIGAKU Miniflex, usando una fuente de radiación de Cu con $\lambda = 1.5416 \text{ \AA}$, un voltaje de 40kv, una corriente de 30mA y un ángulo de barrido de 2°/min. El porcentaje en peso de cada una de las fases identificadas en los recubrimientos después de las pruebas de oxidación a alta temperatura fue determinado mediante el método de Rietveld utilizando el software MAUD.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis químico de los polvos de partida

De acuerdo con los resultados de los análisis de FRX, las partículas de los polvos Proxon 21021 corresponden en un 88,89% en peso a níquel metálico, 4,81% a aluminio y 5,75% a molibdeno. El porcentaje restante corresponde a impurezas de hierro y cobre inferiores al 0,2%. El níquel y las aleaciones con alto contenido de este material son ampliamente utilizadas como capa base o de anclaje en recubrimientos empleados como barrera térmica debido a su buena adherencia a sustratos de acero, a su excelente resistencia mecánica a alta temperatura y a la facilidad con la que se obtienen capas compactas, lo que les permite actuar como una barrera al paso del oxígeno hacia el sustrato. Por su parte, el aluminio presente en estos polvos tiene la finalidad de oxidarse durante la proyección térmica, reduciendo así la cantidad de oxígeno presente en la atmósfera durante la formación de la capa base, lo cual evita la producción de óxidos de níquel que puedan poner en riesgo la función que debe cumplir este material en el recubrimiento.

El polvo Metaceram 25060, está constituido en un 59,64 % en peso de Al₂O₃ y 39,12 % de TiO₂. El porcentaje restante corresponde a impurezas de V₂O₅ y de SiO₂. De acuerdo con el diagrama de fases del sistema Al₂O₃-TiO₂, en condiciones termodinámicamente estables, el titanato de aluminio (Al₂TiO₅) y la alúmina (Al₂O₃) son las fases presentes en este tipo de composición química^[6, 7]. El Al₂TiO₅ es una fase anisotrópica que tiene un bajo coeficiente de dilatación térmica, con una dilatación positiva en los ejes a y b, y negativa en el eje c ($\alpha_{a(25-1000 \text{ °C})} = 10,9 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$, $\alpha_{b(25-1000 \text{ °C})} = 20,5 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ y $\alpha_{c(25-1000 \text{ °C})} = -2,7 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$), baja conductividad térmica y bajo módulo de

elasticidad, lo que le confiere a los materiales que poseen esta fase una excelente resistencia al choque térmico, por lo que son ampliamente utilizados como refractario [6, 8, 9]. Por su parte, la alúmina le confiere alta resistencia mecánica a los materiales.

El polvo Metaceram 25088 contiene un 59,72 % en peso de ZrO_2 y 35,7% de Al_2O_3 . El porcentaje restante corresponde a impurezas de HfO_2 , MgO , SiO_2 y Y_2O_3 . Este material es fabricado utilizando partículas ultrafinas aglomeradas. La zirconia es uno de los materiales más utilizados como barrera térmica debido a su reducido coeficiente de conductividad térmica ($0,8 - 1,5 W/m^{\circ}K$). Por su parte, la alúmina tiene buenas propiedades mecánicas y tribológicas, sin embargo su conductividad térmica es 3 veces mayor que la de la zirconia. Con la utilización de este polvo, se espera obtener el efecto combinado de la baja conductividad térmica de la zirconia y el de las propiedades mecánicas de la alúmina [10].

3.2 Resultados y análisis del proceso de oxidación a 750°C

3.2.1 Caracterización del acero sin recubrimiento

El análisis de la sección transversal realizado a las muestras de acero sin recubrir indica que estas poseen en su superficie una capa de óxido de hierro, la cual tiene un espesor de aproximadamente 250 μm en la muestra expuesta durante 25 horas y crece hasta 500 μm en la muestra calentada durante 75 horas a 750 °C. En la Figura 2 se muestra una doble capa de óxido formada sobre el sustrato de acero sin recubrimiento.

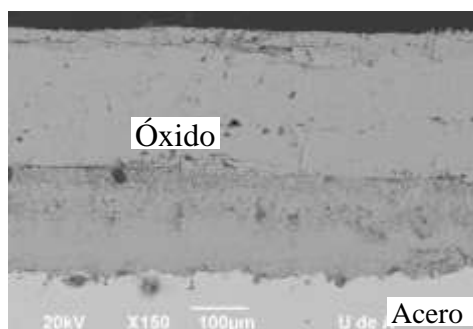


Figura 2. Acero sin recubrir oxidado a 750°C durante 75 horas.

3.2.2 Caracterización del sistema M1/M2 y M1/M3 inicial

Las Figuras 3A y 3B muestran la morfología de estos dos sistemas antes del proceso de oxidación; para M1/M2 nótese la buena homogeneidad estructural y espesor de los recubrimientos $\sim 300 \mu m$ para M1 y $\sim 425 \mu m$ para M2. Es notable la alta calidad del recubrimiento, debido en gran parte al método automático utilizado con la cámara de proyección ARESTE-1 y a las condiciones de la proyección térmica utilizadas para su elaboración. Para M1/M3 se nota la uniformidad de cada recubrimiento, con espesores de $\sim 300 \mu m$ para M1 y $\sim 650 \mu m$ para M3. La morfología de M3 es muy diferente a la de Al_2O_3 -40% TiO_2 (M2), nótese su alto grado de porosidad (Figura 3B).

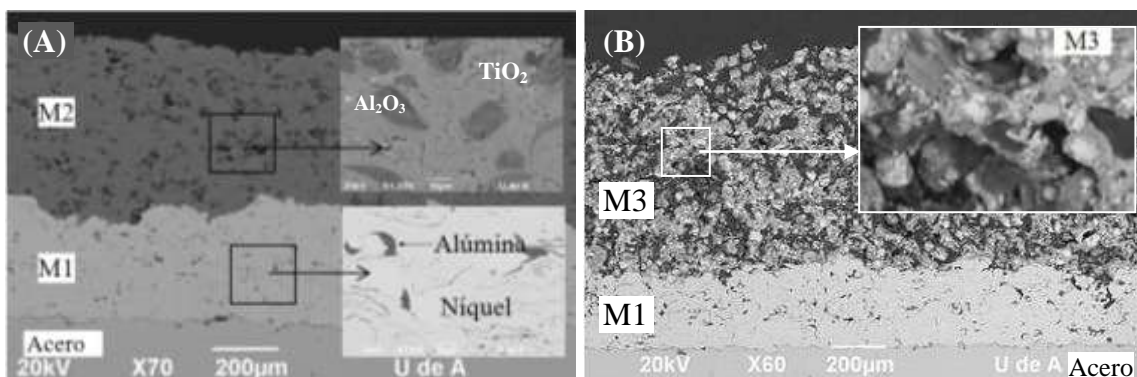


Figura 3. (A) Sistema M1/M2 inicial. (B) Sistema M1/M3 inicial.

3.2.2.1 Caracterización del sistema M1/M2 oxidado a 750°C

La Figura 4 muestra la formación de una película delgada de óxido de hierro en la interfaz sustrato-níquel (M1), y un leve agrietamiento entre M1 y M2 debido a los esfuerzos térmicos producidos por la diferencia en los coeficientes de dilatación térmica de los materiales que constituyen estos recubrimientos. En la capa de níquel es evidente la formación de compuestos de tonalidad gris oscuro debido a la oxidación presente en los puntos de mayor energía como son las interfaces de las laminillas (lamelles) presentes en su estructura, lo cual es producto de la reacción de los iones de oxígeno que alcanzan a difundirse a través del cerámico y que quedan retenidos en el níquel, reaccionando con éste y/o con los iones de hierro provenientes del sustrato. La muestra oxidada durante 75 horas (Figura 4B) presenta un deterioro más elevado que el de las expuestas a alta temperatura durante 25 y 50 horas, siendo más evidentes las grietas producidas en la capa cerámica adyacente a la interfaz con la capa de níquel. Sin embargo, la película de óxido entre el sustrato y la capa de níquel permanece casi invariante y la evolución en el tiempo de la cantidad del óxido producido en la capa de níquel es casi imperceptible.

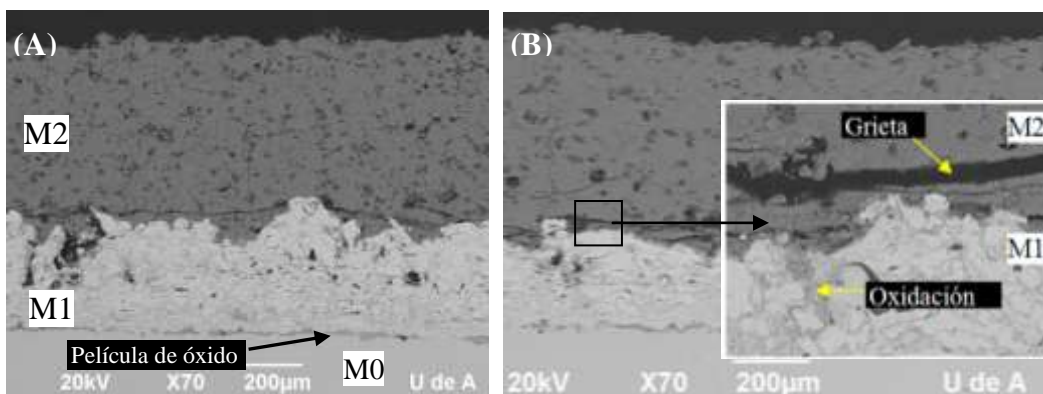


Figura 4. Sistema M1/M2 oxidado a 750°C. (A) por 25 horas. (B) por 75 horas.

3.2.2.2 Caracterización del sistema M1/M3 oxidado a 750°C

Esta muestra ya presentaba un deterioro después de ser expuesta a alta temperatura durante 25 horas (Figura 5A). Es difícil identificar los cambios producidos en la capa cerámica durante el ensayo debido a su morfología porosa, no obstante es evidente que la capa M1 presenta un alto grado de oxidación en su estructura y en su interfaz con el sustrato debido al importante flujo de iones de oxígeno a través de los poros de M3. Después de 75 horas de exposición a alta temperatura se produjeron grietas en la capa cerámica y se evidenció un notorio incremento en la oxidación de la

capa M1 y en su interfaz con el sustrato (Figura 5B), obteniéndose un mayor deterioro que el que se presentó en la capa M1 del sistema M1/M2 expuesto a las mismas condiciones.

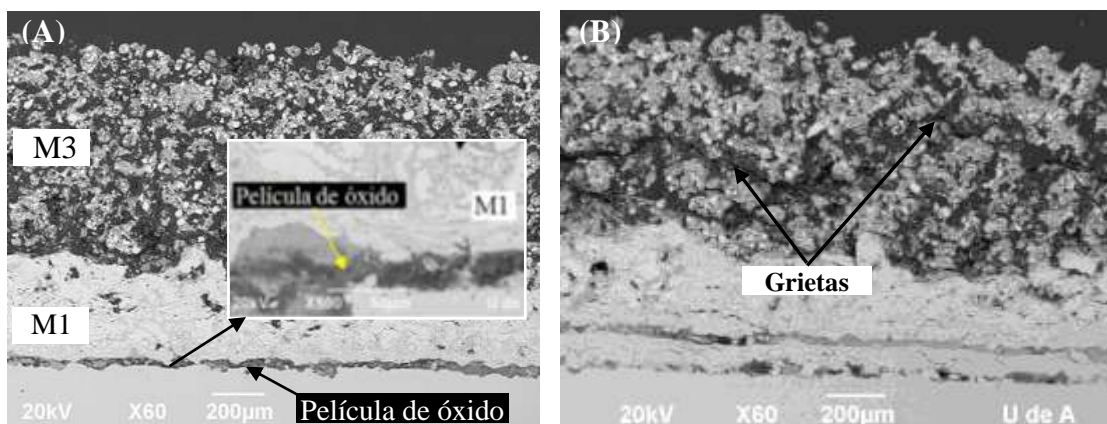


Figura 5. Sistema M1/M3 oxidado a 750°C. (A) por 25 horas. (B) por 75 horas.

A estas condiciones se formaron dos películas de óxido entre la capa de níquel y el sustrato separadas una de otra por una nueva capa (~100 µm de espesor) de composición desconocida; algo que no se había dado en los procesos de oxidación realizados a estas muestras durante 25 y 50 horas. Un análisis realizado por EDS permitió determinar que esta capa (Figura 6), está constituida por hierro y manganeso, los cuales migraron desde el acero y se acomodaron dentro de la capa de níquel para formar compuestos de Fe-Mn-Ni.

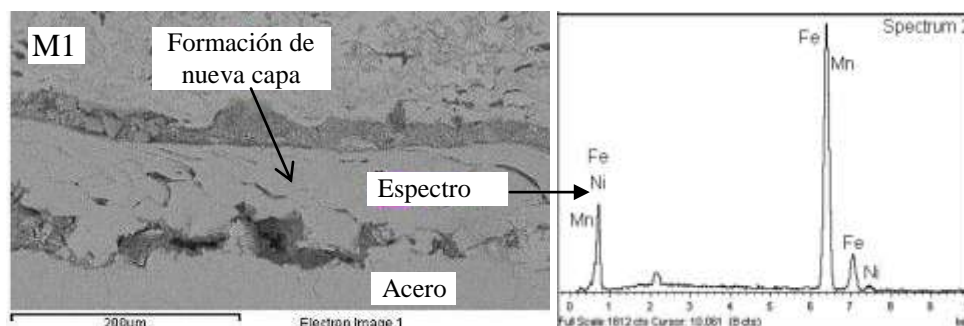


Figura 6. (A) Interfaz entre el sustrato y la capa M1 del sistema M1/M3 oxidada a 750°C por 75 horas. (B) Espectro EDS de la capa formada entre M1 y el acero.

3.2.3. Medida del porcentaje de ganancia en masa

Todas las muestras de cada sistema fueron pesadas analíticamente antes y después de cada ensayo de oxidación. La variación de la masa de cada sistema en función del tiempo es presentada en la Figura 7. El cambio de la masa de las muestra es debida a la reacción de los iones oxígeno del aire con los iones de níquel de la capa M1, así como entre el níquel, el hierro y el manganeso del sustrato para formar un compuesto sólido que transfiere un determinado peso al sistema, por ende, el cambio en el peso depende de la cantidad de óxidos y compuestos producidos durante el ensayo de oxidación a alta temperatura. Es importante resaltar que no hubo desprendimientos y/o delaminación de los recubrimientos durante los ensayos realizados.

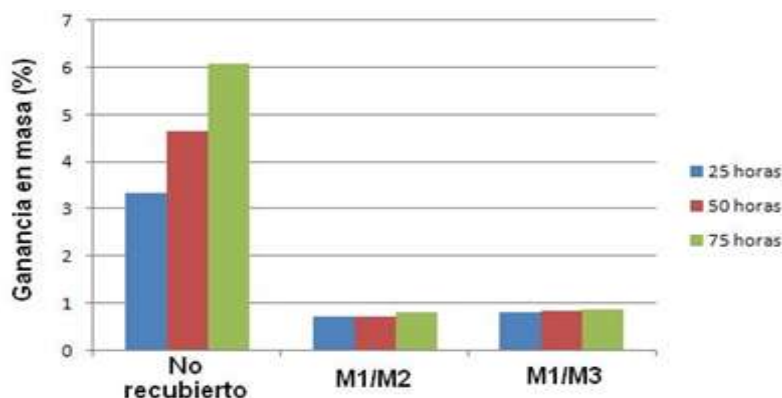


Figura 7. Variación de la masa de cada sistema en función del tiempo de exposición a 750 °C.

Es evidente que en las muestras sin recubrir el porcentaje de ganancia en masa es elevado y que este aumento es altamente progresivo (de 3,35% a las 25 horas de ensayo hasta 6,10% a las 75 horas), mientras que en los sistemas M1/M2 y M1/M3 el porcentaje de ganancia de masa es mucho más bajo y su progresión no es tan notoria (de 0,73% a 25 horas de exposición a alta temperatura del sistema M1/M2, hasta 0,82% a las 75 horas y de 0,82% en 25 horas de ensayo del sistema M1/M3 hasta 0,89% a las 75 horas), lo cual indica que los recubrimientos actuaron efectivamente como una barrera para el paso del oxígeno, a pesar de los poros detectados en la capa M3. Es importante resaltar la importancia de la capa de níquel (M1) como mecanismo encargado de evitar el paso del oxígeno hacia el sustrato, aún a costa de su propia oxidación y del buen desempeño de la capa cerámica (M2 y M3) como barrera térmica que reduce la temperatura de la capa de níquel y del sustrato y con ello la actividad de los elementos que las constituyen para reaccionar con el oxígeno o para transformarse en otros compuestos.

3.2.4 Análisis de fases del recubrimiento de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (M2)

La Figura 8 muestra los picos de difracción detectados en el recubrimiento M2 después del ensayo de oxidación a 750 °C durante 75 horas. Las fases que constituyen este recubrimiento son el titanato de aluminio (Al_2TiO_5) y la $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$.

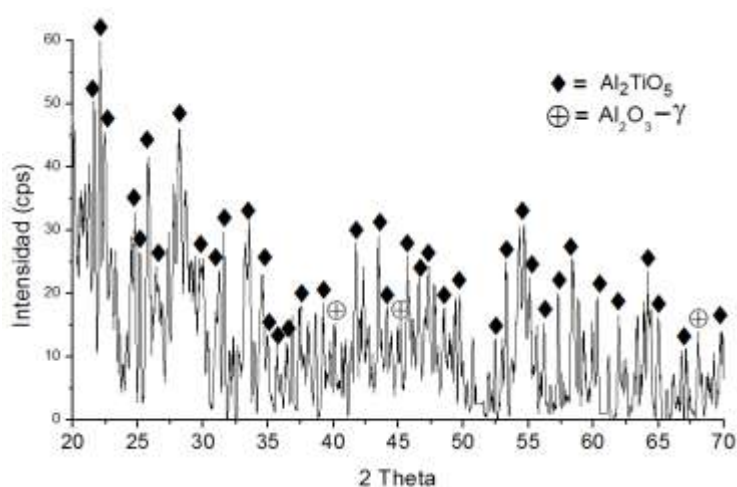


Figura 8. Espectros de difracción del recubrimiento M2 después de la exposición a alta temperatura durante 75 horas.

Los resultados del análisis de fases indican que el recubrimiento expuesto a 750 °C durante 75 horas contiene un 57.5 % en peso de la fase Al_2TiO_5 y un 42.4 % de alúmina- γ . El titanato de aluminio (Al_2TiO_5) le confiere a este recubrimiento un buen desempeño a alta temperatura gracias a su baja dilatación térmica, así como por su conductividad térmica y módulo de elasticidad reducidos [6, 7, 8, 9, 14]. A pesar de lo anterior, el uso a alta temperatura de los materiales constituidos por esta fase ha sido limitado por su baja tenacidad a la fractura y por su posible descomposición a temperaturas entre 750 °C y 1280 °C [15, 16], sin embargo ha sido encontrado que la presencia de una segunda fase como la Al_2O_3 mejora considerablemente la resistencia mecánica del titanato de aluminio (Al_2TiO_5) [16].

3.2.5 Análisis de fases del recubrimiento de ZrO_2 - Al_2O_3 (M3)

En la Figura 9 se presentan las fases detectadas mediante DRX en la capa M3, las cuales corresponden a zirconia monoclinica, zirconia tetragonal, alúmina- α y alúmina- γ . Los polvos de ZrO_2 -30 % en peso de Al_2O_3 utilizados como materia prima para elaborar este recubrimiento están constituidos por zirconia monoclinica (m- ZrO_2) y alúmina- α [10]; durante el proceso de deposición del recubrimiento se presentó un cambio parcial de la de fase zirconia monoclinica a zirconia tetragonal debido a las altas temperaturas alcanzadas por la técnica empleada (>1200 °C) [10], mientras que la alúmina- γ es producida a partir de la alúmina- α debido a la alta velocidad de solidificación de las partículas y al enfriamiento rápido del recubrimiento [12, 13]. Los resultados del análisis de fases indican que el recubrimiento expuesto a 750 °C durante 75 horas contiene un 67.6 % en peso de zirconia monoclinica, 5.9% de zirconia tetragonal, 22.8% de alúmina α y 3.5% de alúmina- γ .

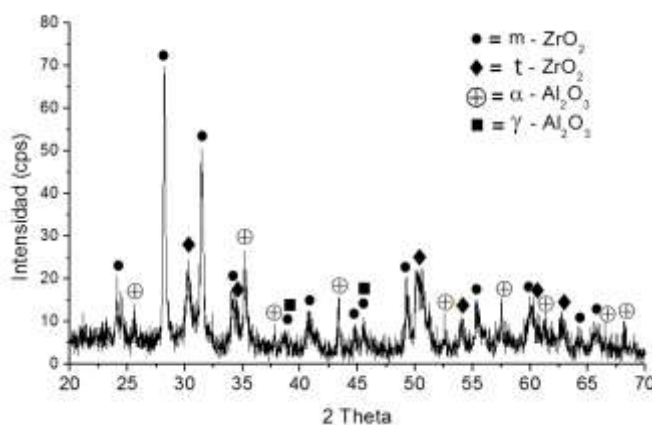


Figura 9. XRD de la capa superior M3 después de la oxidación por 75 horas.

4. CONCLUSIONES

Se depositaron dos sistemas de recubrimiento metal-cerámico mediante proyección térmica por combustión oxiacetilénica con el fin de evaluar su resistencia a la oxidación a alta temperatura (750 °C). La capa base utilizada en los dos sistemas de recubrimientos fue elaborada a partir de polvos de una aleación de 90 % en peso de Ni, 5 % de Al y 5 % de Mo, mientras que las capas cerámicas fueron obtenidas utilizando polvos de 60 % en peso de Al_2O_3 - 40 % TiO_2 y 60 % en peso de ZrO_2 y 36 % de Al_2O_3 . Las fases constituyentes del recubrimiento cerámico de Al_2O_3 -40 % TiO_2 son

Al_2TiO_5 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$, mientras que el recubrimiento de $\text{ZrO}_2\text{-}36\%$ de Al_2O_3 está constituido por ZrO_2 monoclinica, ZrO_2 tetragonal, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$.

Los dos sistemas de recubrimiento estudiados presentaron una importante reducción en la oxidación del sustrato, comparados con el acero no recubierto, lo cual es atribuido al efecto combinado producido por el buen desempeño como barrera térmica que tienen las capas cerámicas, las cuales reducen la temperatura de la capa de níquel y del sustrato y con ello la actividad de los elementos que las constituyen para reaccionar con el oxígeno para transformarse en otros compuestos y la buena capacidad de la capa base de níquel para evitar el paso del oxígeno hacia el sustrato, aún a costa de su propia oxidación.

El sistema de recubrimiento $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}40\% \text{TiO}_2$ presentó un menor deterioro estructural durante las pruebas de oxidación a alta temperatura (menor oxidación en la interfaz entre el sustrato y la capa base de níquel y en el interior del níquel), que el del recubrimiento $\text{Ni}/\text{ZrO}_2\text{-}36\% \text{Al}_2\text{O}_3$, lo cual es atribuido a la mayor homogeneidad estructural, a la menor porosidad y agrietamiento más leve del primer sistema. La mayor porosidad y el agrietamiento severo producido en la capa cerámica de $\text{ZrO}_2\text{-}36\%$ de Al_2O_3 durante los ensayos de oxidación a alta temperatura son probablemente los responsables de la capa de Fe-Mn-Ni producida en la interfaz entre el sustrato y la capa de níquel. El agrietamiento producido en este recubrimiento puede estar asociado a la transformación martensítica de zirconia tetragonal a zirconia monoclinica durante los ensayos de oxidación, la cual va acompañada de un cambio de volumen de la celda cristalina (3% a 5% en volumen). A pesar de lo anterior, los cambios gravimétricos fueron leves y similares para los dos sistemas estudiados.

La buena resistencia a alta temperatura experimentada por el recubrimiento de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}40\% \text{TiO}_2$ está asociada a la presencia conjunta de las fases Al_2TiO_5 y Al_2O_3 presente en la capa cerámica de este sistema.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad de Antioquia, por la financiación del proyecto de investigación CODI Modalidad Proyecto de Grado, PR09-1-01 y a los estudiantes de Ingeniería de Materiales Lina María Uribe y Elizabeth Atehortua por la ayuda en las pruebas preliminares.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] WU Y.N. et al. Oxidation behavior of thermal barrier coatings obtained by detonation spraying. *Surface and Coatings Technology*. V. 166 (2003); pp.: 189-194.
- [2] SALAZAR A., GÓMEZ-GARCÍA J., POZA P., Y UTRILLA V. Degradación de recubrimientos $\text{ZrO}_2\text{-CaO}/\text{NiAlMo}$ por oxidación isoterma. Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad Rey Juan Carlos, Madrid. Vol. 45, N° 6, 2006; pp.: 389-395.
- [3] QUARANTA N.E., AMIGO BORRÁS V. Y MANSILLA G.A. Caracterización de recubrimientos cerámicos sobre sustrato polimérico. Jornadas SAM/Conamet/Simposio, Materia 2003.
- [4] JORDAN E., GELL M., SOHN Y., GOBERMAN D., SHAW L., JIANG, WANG M., XIAO T., WAN Y. y STRUTT P. *Mat sci. and Eng A*, 301, 2001; pp: 80-89.
- [5] CAPEL DEL AGUILA F. Procesado, Sinterización, Estabilidad y Propiedades de Materiales Cerámicos de Zirconia Tetragonal en los Sistemas $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-CeO}_2$ y $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Químicas Universidad Complutense de Madrid. 1998.
- [6] BERGER M. H., SAYIR A., Directional solidification of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ system, *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (2008); pp.: 2411-2419.
- [7] S. HOFFMANN, S. T. NORBERG, M. YOSHIMURA, Structural models for intergrowth structures in the phase system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (2005); pp.: 2897-2906.

- [8] V. LAVASTE, M. H. BERGER, A. R. BUNSELL, J. BESSON, Microstructure and mechanical characteristics of alpha-alumina-based fibres, *Journal of Materials Science*, 30 (1995) pp. 4215-4225.
- [9] BAUDIN C., SAYIR A., BERGER M. H., Mechanical behaviour of directionally solidified alumina/aluminum titanate ceramics, *Acta Materialia* 54 (2006); pp.: 3835-3841.
- [10] González, A. et al. Análisis de la microestructura y de las fases de recubrimientos de zirconia alúmina ($ZrO_2-Al_2O_3$) elaborados por proyección térmica. *Revista Dyna*. V 162. pp 151-160.
- [11] HOFFMANN, S.; NORBERG S. T. y YOSHIMURA, M. Structural models for intergrowth structures in the phase system $Al_2O_3-TiO_2$. *Rev. Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 178 (2005); pp.: 2897-2906.
- [12] R. YILMAZ, A.O. KURT, A. DEMIR, Z. TATLI. Effect of TiO_2 on the mechanical properties of the $Al_2O_3 - TiO_2$ plasma sprayed coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2007) pp.: 1319-1323.
- [13] J. ILAVSKI, C. C. BERNDT, H. HERMAN, P. CHRASKA, J. DUBSKY. Alumina-base plasma-sprayed materials-Part II: Phase transformations in aluminas. *Journal of Thermal Spray Technology*, 6 (1997) pp.: 439-444.
- [14] IK JIN KIM. Thermal shock resistance and thermal expansion behavior of Al_2TiO_5 ceramics prepared from electrofused powders. *Journal of Ceramic Processing Research*. Vol. 1, No. 1, pp.: 57-63 (2000)
- [15] M. ZAHARESCU*, M. CRISAN, M. PREDAA, V. FRUTH, S. PREDAA. Al_2TiO_5 -BASED CERAMICS OBTAINED BY HYDROTHERMAL PROCESS. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* Vol. 5, No. 5, 2003, pp.: 1411 - 14 16.
- [16] YONG HU, MING ZHONG LI, QIANG SHEN, WEI PING XU. Thermal Shock-Resistance Performance of Al_2TiO_5/Al_2O_3 Composites. *Advanced Materials Research*, Volume 66, 2009, pp.: 108-111.