



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA

**CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE RECUBRIMIENTOS
ALUMINIO-ALÚMINA PRODUCIDOS POR COLD SPRAY**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO

IGNACIO RENÉ MORENO ÁVILA

PROFESOR GUÍA:

Rubén Fernández Urrutia

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

Ali Akbarifakhrabadi

Radha Manohar Aepuru

SANTIAGO DE CHILE

2024

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR
AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO
POR: IGNACIO RENÉ MORENO ÁVILA
FECHA: 2024
PROF. GUÍA: RUBÉN FERNÁNDEZ URRUTIA

CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE RECUBRIMIENTOS ALUMINIO-ALÚMINA PRODUCIDOS POR COLD SPRAY

Cold spray es un proceso de deposición en frío que inició como una tecnología de recubrimientos, utilizada para reparar piezas o mejorar sus propiedades, añadiendo micropartículas metálicas a altas velocidades sobre un sustrato. Con los constantes desarrollos, se ha ido utilizando como proceso de manufactura aditiva. A pesar de ser de alto costo, es favorable su uso para trabajar con metales sensibles a la oxidación y mitigar problemas asociados al aumento de temperatura, con respecto a otros procesos.

El siguiente informe corresponde a un trabajo de investigación que busca caracterizar la microestructura de recubrimientos cermet de aluminio-alúmina producidos mediante cold spray. El objetivo es poder estudiar y observar, mediante microscopía SEM, TEM y STEM, cómo afecta el contenido y la morfología de alúmina (fase cerámica), en una mezcla de polvos con partículas de aluminio (fase metálica) depositadas en un recubrimiento.

A partir de las imágenes de SEM, se obtuvieron 3 indicadores para las partículas de *Al* que son diámetro promedio, deformación promedio y relación de aspecto promedio. Con las imágenes de TEM y STEM, se obtuvieron 2 indicadores para los granos de la microestructura del *Al*, que son diámetro promedio y relación de aspecto promedio.

Del trabajo de investigación se concluyó que para las partículas de Al_2O_3 esférica, la porosidad disminuye a medida que aumenta el contenido de Al_2O_3 y que para Al_2O_3 angular, la porosidad aumenta a medida que aumenta el contenido de Al_2O_3 , sin contar la composición de 0 wt. % de alúmina. Con respecto a la deformación, a medida que aumenta el contenido de Al_2O_3 en la mezcla, aumenta la deformación de las partículas. De la misma manera, las partículas esféricas de alúmina inducen mayor deformación que las angulares. Con respecto a los granos de la microestructura, en todas las muestras de las mediciones se concluyó que el tamaño de grano no difiere significativamente entre las diferentes mezclas, por lo que no se tiene que el contenido y morfología de alúmina afecta en la recristalización completa del recubrimiento. Sin embargo, se logró observar que en puntos locales, sí hay indicios de recristalización, al haber tamaños de grano de tamaño menor y equiaxiales.

*Para vivir hace falta vivir.
Creo que no deberíamos olvidarlo.*

A.

Agradecimientos

Esta instancia abre un espacio que, al mirar en retrospectiva, les concede una tribuna a aquellas personas que fueron parte del largo proceso que me trajo hasta este lugar, y me parece correcto honrarlas.

En primer lugar, agradecer a Rubén como profesor guía. Si bien fue un extenso trabajo con altos y bajos, finalmente ya va llegando a su fin. Muchas gracias por la confianza depositada y ojalá lo que algún día nos propusimos se haga realidad.

Mi grupito de la universidad, con los que vivimos tantas experiencias memorables y sin duda tienen un espacio especial en mi vida, al hacer de la universidad algo que recordaré con mucho cariño. Mención honrosa a la Vale, que sin ella y la maravillosa maqueta que hicimos junto a la Day y la Javi, jamás hubiese llegado a conocer al resto de amigos que formé. También a todas las personas que conocí en mecánica y obvio, a mi grupito, Carlos, Vale, Pancho, Tomy, Nicolás y Chepillo que me ayudaron a sacar esta carrera adelante.

La universidad también dejó a 2 personas con las que llegué a formar una amistad que supo estar en las buenas y en las malas. Cecilia y Arturo, les doy las gracias por haber estado ahí cuando los necesité, sobre todo en la pandemia con aquellos audios que parecían podcasts.

A mi compañera, mi pareja y mi amiga, Karla, que desempeñaste un rol fundamental en este proceso desde el momento que inició. Gracias por apoyarme, por brindarme ánimo y tranquilidad en tiempos difíciles. Por escuchar cada uno de mis problemas y ayudarme a encontrar soluciones. Por celebrar mis pequeños logros, aún por pequeños que hayan sido, hiciste que se sintieran como conquistas gigantes en esta etapa.

Y finalmente y más importante a mi familia. Mucho de lo que soy el día de hoy es gracias a que ustedes estuvieron ahí desde el principio. Gracias por acompañarme en este largo camino de ya casi 25 años. Por haberme permitido crecer, desarrollarme y cumplir mis sueños y por apoyarme cuando hubo que dejar algunos de lado. Gracias a mi madre por brindarme amor y sabiduría. A mi padre por enseñarme comprensión y paciencia. Y a mi hermana que me enseñó lo que significa amar incondicionalmente a alguien que siempre estará a tu lado. Esto no lo hubiese logrado sin ustedes.

Tabla de Contenido

1. Introducción	1
1.1. Motivación	2
1.2. Objetivo General	2
1.3. Objetivos Específicos	2
1.4. Alcances	3
2. Antecedentes	4
2.1. Cold Spray	4
2.2. Microestructura de deposiciones de cold spray	6
2.3. Aluminio: Aspectos relevantes	8
2.4. Cermets en cold Spray	10
2.5. Porosidad en materiales	12
2.6. Microscopio electrónico de barrido (SEM)	12
2.7. Microscopio electrónico de transmisión (TEM)	14
2.8. Microscopio electrónico de transmisión barrido (STEM)	14
3. Metodología	15
3.1. Obtención de muestras	15
3.2. Análisis de los recubrimientos	16
3.2.1. Muestras para microscopio electrónico de barrido	16
3.2.2. Muestras para microscopio electrónico de transmisión	19
3.2.3. Medición de porosidad y tamaño de poro	21
3.2.4. Tamaño de partícula y tamaño de grano	22
4. Resultados	24
4.1. Muestras mediante SEM	24
4.1.1. Al-00	28
4.1.2. CR-02	30
4.1.3. CR-08	31
4.1.4. SP-02	32
4.1.5. SP-08	33
4.2. Muestras mediante TEM	34
4.2.1. Al-00	34

4.2.2.	CR-02	35
4.2.3.	CR-08	37
4.2.4.	SP-02	38
4.2.5.	SP-08	39
4.3.	Muestras mediante STEM	39
4.3.1.	Al-00	40
4.3.2.	CR-02	42
4.3.3.	CR-08	45
4.3.4.	SP-02	49
4.3.5.	SP-08	51
4.4.	Porosidad	53
4.5.	Tamaño y deformación de partícula	54
4.6.	Tamaño y deformación de grano	57
5.	Discusión	60
5.1.	Análisis de la porosidad	60
5.2.	Tamaño y deformación de partícula	61
5.3.	Tamaño de grano, recristalización y defectos cristalinos	63
6.	Conclusión	65
	Bibliografía	67

Índice de Tablas

3.1.	Composición y morfología de los polvos del alimentador.	16
3.2.	Parámetros de deposición de las mezclas de $Al-Al_2O_3$	16
3.3.	Parámetros de funcionamiento del equipo <i>Ion Mill</i> para la preparación de las muestras.	20
3.4.	Segmentación de acuerdo a la relación de aspecto	22
4.1.	Porosidad promedio de cada muestra con sus desviaciones estándar.	54
4.2.	Diámetro promedio, relación de aspecto promedio y deformación promedio de partículas de cada muestra.	55
4.3.	Diámetros promedio de cada muestra segmentado por tipo de deformación de partículas según RA.	55
4.4.	Relaciones promedio de cada muestra segmentado por tipo de deformación de partículas según RA.	56
4.5.	Diámetros promedio y relación de aspecto promedio de grano de cada muestra.	57
4.6.	Diámetro promedio de cada muestra segmentado por tipo de deformación de grano según RA.	58
4.7.	Relación de aspecto promedio de cada muestra segmentado por tipo de deformación de grano según RA.	59

Índice de Ilustraciones

2.1.	Observación de impacto de una partícula de aluminio de $45 \mu m$ sobre un sustrato de aluminio a una velocidad de (a) $605 m/s$ y (b) $805 m/s$ [2].	5
2.2.	Esquema de funcionamiento de distintos sistemas de cold Spray [2].	5
2.3.	Imagen mediante TEM de recubrimientos de Cu donde se aprecian (A) dislocaciones, (B) nanogranos elongados, (C) nanogranos equiaxiados y (D) microdislocaciones de maclas [4].	6
2.4.	Patrones de difracción de electrones retrodispersados con ángulos de Euler, en vista transversal de Al 7075 pulverizado en frío [5]	7
2.5.	Granos alargados a Al 7075 mediante CS con interconexiones de bordes de grano de bajo ángulo [5].	8
2.6.	Tipos de dislocaciones presentes en el aluminio [6].	9
2.7.	Micrografía de difracción de electrones retrodispersados de aluminio puro procesado en 2 pasadas por extrusión trasera acumulativa (accumulative back extrusion en inglés) [7].	10
2.8.	Metalización con aluminio sobre sustrato cerámico de alúmina [11].	11
2.9.	Vista superior de deposiciones de Al – Al_2O_3 con 80 wt. % de alúmina en la composición [13].	11
2.10.	Señales emitidas por la muestra ante el impacto de electrones primarios [15].	13
3.1.	Equipos usados para el corte y compactación de muestras.	17
3.2.	Equipo LaboPol-5 de Struers.	18
3.3.	108 Auto Sputter Coater Cressington.	18
3.4.	Microscopio SEM FEI Quanta 250.	18
3.5.	Equipo <i>Dimpling Grinder</i>	19
3.6.	Equipo <i>Ion Milling</i>	20
3.7.	Microscopio TEM FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN 2005	21
4.1.	Imagen de SEM BSE con 0 wt. % Al_2O_3	24
4.2.	Imagen de SEM BSE con 0 wt. % Al_2O_3	24
4.3.	Imagen de SEM BSE con 20 wt. % Al_2O_3 angular.	25
4.4.	Imagen de SEM BSE con 20 wt. % Al_2O_3 angular.	25
4.5.	Imagen de SEM BSE con 80 wt. % Al_2O_3 angular.	25
4.6.	Imagen de SEM BSE con 80 wt. % Al_2O_3 angular.	25
4.7.	Imagen de SEM BSE con 20 wt. % Al_2O_3 esférico.	26
4.8.	Imagen de SEM BSE con 20 wt. % Al_2O_3 esférico.	26

4.9.	Imagen de SEM BSE con 80 wt. % Al_2O_3 esférico.	26
4.10.	Imagen de SEM BSE con 80 wt. % Al_2O_3 esférico.	27
4.11.	Imagen de SEM BSE con 80 wt. % Al_2O_3 esférico.	27
4.12.	Imagen magnificada de partículas de <i>Al</i> depositadas.	28
4.13.	Imagen de SEM BSE con 0 wt. % Al_2O_3 sobre el sustrato.	28
4.14.	Imagen de SEM BSE con 0 wt. % Al_2O_3 sobre el recubrimiento.	28
4.15.	Imagen de SEM BSE con 0 wt. % Al_2O_3	29
4.16.	Imagen de SEM BSE con 20 wt. % Al_2O_3 angular.	30
4.17.	Imagen de SEM BSE con 20 wt. % Al_2O_3 angular.	30
4.18.	Imagen de SEM BSE con 20 wt. % Al_2O_3 angular.	30
4.19.	Imagen de SEM BSE con 20 wt. % Al_2O_3 angular.	30
4.20.	Imagen de SEM BSE con 80 wt. % Al_2O_3 angular.	31
4.21.	Imagen de SEM BSE con 80 wt. % Al_2O_3 angular.	31
4.22.	Imagen de SEM BSE con 80 wt. % Al_2O_3 angular.	31
4.23.	Imagen de SEM BSE con 20 wt. % Al_2O_3 esférico.	32
4.24.	Imagen de SEM BSE con 20 wt. % Al_2O_3 esférico.	32
4.25.	Imagen de SEM BSE con 20 wt. % Al_2O_3 esférico.	32
4.26.	Imagen de SEM BSE con 80 wt. % Al_2O_3 esférico.	33
4.27.	Imagen de SEM BSE con 80 wt. % Al_2O_3 esférico.	33
4.28.	Imagen de SEM BSE con 80 wt. % Al_2O_3 esférico.	33
4.29.	Imágenes de TEM de <i>Al</i> con su patrón de difracción.	34
4.30.	Imagen de TEM con 0 wt. % Al_2O_3	35
4.31.	Imagen de TEM con 0 wt. % Al_2O_3	35
4.32.	Imagen de TEM con 20 wt. % Al_2O_3 angular.	35
4.33.	Imagen de TEM con 20 wt. % Al_2O_3 angular.	35
4.34.	Imagen de TEM con 20 wt. % Al_2O_3 angular.	36
4.35.	Imagen de TEM con 20 wt. % Al_2O_3 angular.	36
4.36.	Imagen de TEM con 20 wt. % Al_2O_3 angular.	36
4.37.	Imagen de TEM con 80 wt. % Al_2O_3 angular.	37
4.38.	Imagen de TEM con 80 wt. % Al_2O_3 angular.	37
4.39.	Imagen de TEM con 80 wt. % Al_2O_3 angular.	37
4.40.	Imagen de TEM con 80 wt. % Al_2O_3 angular.	37
4.41.	Imagen de TEM con 20 wt. % Al_2O_3 esférico.	38
4.42.	Imagen de TEM con 20 wt. % Al_2O_3 esférico.	38
4.43.	Imagen de TEM con 20 wt. % Al_2O_3 esférico.	38
4.44.	Imagen de TEM con 80 wt. % Al_2O_3 esférico.	39
4.45.	Imagen de TEM con 80 wt. % Al_2O_3 esférico.	39
4.46.	Imagen de TEM con 80 wt. % Al_2O_3 esférico.	39
4.47.	Imagen de STEM con 0 wt. % Al_2O_3	40
4.48.	Imagen de STEM con 0 wt. % Al_2O_3	40
4.49.	Imagen de STEM con 0 wt. % Al_2O_3	41

4.50.	Imagen de STEM con 0 wt. % Al_2O_3 .	41
4.51.	Imagen de STEM con 0 wt. % Al_2O_3 .	42
4.52.	Imagen de STEM con 20 wt. % Al_2O_3 angular.	42
4.53.	Imagen de STEM con 20 wt. % Al_2O_3 angular.	43
4.54.	Imagen de STEM con 20 wt. % Al_2O_3 angular.	43
4.55.	Imagen de STEM con 20 wt. % Al_2O_3 angular.	44
4.56.	Imagen de STEM con 20 wt. % Al_2O_3 angular.	44
4.57.	Imagen de STEM con 20 wt. % Al_2O_3 angular.	45
4.58.	Imagen de STEM con 80 wt. % Al_2O_3 angular.	45
4.59.	Imagen de STEM con 80 wt. % Al_2O_3 angular.	46
4.60.	Imagen de STEM con 80 wt. % Al_2O_3 angular.	46
4.61.	Imagen de STEM con 80 wt. % Al_2O_3 angular.	47
4.62.	Imagen de STEM con 80 wt. % Al_2O_3 angular.	47
4.63.	Imagen de STEM con 80 wt. % Al_2O_3 angular.	48
4.64.	Imagen de STEM con 80 wt. % Al_2O_3 angular.	48
4.65.	Imagen de STEM con 20 wt. % Al_2O_3 esférico.	49
4.66.	Imagen de STEM con 20 wt. % Al_2O_3 esférico.	49
4.67.	Imagen de STEM con 20 wt. % Al_2O_3 esférico.	50
4.68.	Imagen de STEM con 20 wt. % Al_2O_3 esférico.	50
4.69.	Imagen de STEM con 80 wt. % Al_2O_3 esférico.	51
4.70.	Imagen de STEM con 80 wt. % Al_2O_3 esférico.	51
4.71.	Imagen de STEM con 80 wt. % Al_2O_3 esférico.	52
4.72.	Imagen de STEM con 80 wt. % Al_2O_3 esférico.	52
4.73.	Imagen de STEM con 80 wt. % Al_2O_3 esférico.	53
4.74.	Gráfico de la porosidad de cada muestra estudiada.	53
4.75.	Mediciones asociadas al tamaño de partícula de las muestras.	54
4.76.	Diámetro promedio de la segmentación de deformación de partículas según RA.	55
4.77.	Relación de aspecto promedio de la segmentación de deformación de partículas según RA.	56
4.78.	Mediciones asociadas al tamaño de granos de las muestras.	57
4.79.	Diámetro promedio de grano segmentado por tipo de deformación de grano según RA.	58
4.80.	Relación de aspecto promedio de grano segmentado por tipo de deformación de grano según RA.	59

Capítulo 1

Introducción

Con el constante desarrollo de la tecnología, el mundo de la manufactura no se ha quedado atrás con lo visto en los últimos años. La colaboración intrínseca de la ciencia y la ingeniería ha permitido el mejoramiento de técnicas que se caracterizan por su impacto a la hora de reparar, y recientemente fabricar piezas con el uso de metal como material añadido. Fuera de lo que era costumbre con el uso del plástico, ahora se abre una posibilidad de progresar y prosperar con el trabajo sobre metales, que en algunas áreas existen muchos estudios que la respaldan. Sin embargo, hay otras que aún quedan ligeramente atrás, con un potencial excepcional a la espera de ser descubierto.

Los procesos de manufactura aditiva son cada vez más usados en la industria, y por lo mismo son más demandados. Es de esta manera que la pulverización en frío se posiciona como una tecnología atractiva en este contexto. Cold spray por su nombre en inglés, se caracteriza por ser una técnica de producción de recubrimientos, donde partículas muy pequeñas de metal, polímero e incluso cerámico, son aceleradas con la ayuda de un gas inerte a alta presión e impactan sobre un sustrato. Por su energía cinética, el polvo del alimentador se une al sustrato sin la necesidad de alcanzar temperaturas de fusión, y sin afectar la microestructura.

Los compuestos metal cerámicos, conocidos como cermet, resultan de gran interés, no solo por sus propiedades, sino también por sus aplicaciones por cold Spray. En algunos estudios se ha abordado la incorporación de partículas de alta dureza en la mezcla de polvos metálicos del alimentador, y el mecanismo de adherencia de polvos cermet sobre sustratos mediante cold Spray, concluyendo principalmente una mejora en la eficiencia de deposición con respecto a otras mezclas.

Esta investigación busca como consiguiente caracterizar microestructuralmente lo que sucede con mezclas de polvo de aluminio-alúmina ($Al-Al_2O_3$) para distintas concentraciones y morfologías de Al_2O_3 . Se estudiará la deformación de las partículas, la porosidad de cada una de las muestras, el tamaño y la deformación de partículas y de granos de los polvos depositados y la unión que se observa entre estos.

1.1. Motivación

Desde que el cold spray inició como una tecnología de recubrimientos, la información disponible mayoritariamente se centró en el estudio de materiales metálicos, tanto para el sustrato como los recubrimientos. En un inicio esto era lo más lógico, ya que se utilizaba para reparar piezas dañadas y/o desgastadas o para mejorar sus propiedades.

A medida que pasó el tiempo, la pulverización en frío fue ampliando su campo, llegando a implementarse en procesos de manufactura aditiva, lo que permitía ahorrar dinero, tiempo y material a la hora de fabricar prototipos e incluso piezas finales. Otros tipos de materiales también han logrado ser estudiados, como materiales poliméricos y cerámicos, pero en el centro predominaban los materiales metálicos o compuestos de matriz metálica.

El cold spray destaca por su capacidad de producir piezas sin la necesidad de alcanzar temperaturas de fusión. Y como se dijo previamente, la cantidad de información en el estudio sobre polímeros y cerámicos es muy baja, más aún si se trata de mezclas que incluyan este tipo de materiales. Es por esto que resulta de gran interés el poder investigar mezclas de polvos metal-cerámicos con el propósito de ampliar el campo de investigación y empezar a implementar estos materiales en la manufactura aditiva.

1.2. Objetivo General

Caracterizar la microestructura de recubrimientos de aluminio-alúmina producidos mediante técnica de cold spray.

1.3. Objetivos Específicos

- Observar la interfaz de partículas aluminio-alúmina con microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) en búsqueda de recristalización.
- Observar la interfaz de partículas aluminio-alúmina con SEM y TEM en búsqueda de indicios de fusión en los polvos del recubrimiento.
- Estudiar el efecto de la composición de los polvos en la porosidad, tamaño y deformación de partículas y tamaño y deformación de grano del recubrimiento.
- Estudiar el efecto de la morfología de la alúmina en la porosidad, tamaño y deformación de partículas y tamaño y deformación de grano del recubrimiento.

1.4. Alcances

En función de los objetivos planteados en la sección anterior, se estipulan los siguientes alcances para el trabajo, con el fin de lograr un trabajo consistente y adecuado. Los alcances son:

- La investigación de este trabajo ya considera polvos de aluminio-alúmina depositados mediante cold spray.
- La composición de las muestras son para la alúmina (Al_2O_3) de 0 wt. %, 20 wt. % y 80 wt. %.
- La morfología de los polvos de alúmina en la mezcla es angular o esférico.
- La morfología de los polvos de aluminio en la mezcla es irregular.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Cold Spray

Cold gas dynamic spray, también conocido simplemente como cold spray es un proceso de manufactura de deposición en estado sólido, desarrollado durante los años 80' como tecnología de recubrimiento en Rusia por el oriente, mientras que en occidente tuvo un fuerte desarrollo por parte de EE.UU. y algunos países de la Unión Europea [1].

Este proceso permite construir capas de un material sobre un sustrato o pieza de trabajo debido al impacto sucesivo a altas velocidades de las partículas que se encuentran en estado sólido. Es por esta misma razón que resulta tan atractivo, ya que a diferencia de otros procesos de deposición en caliente, no es necesario que el material alcance su temperatura de fusión para formar la adherencia. La unión se produce principalmente por la energía cinética que adquieren las partículas al ser aceleradas. El entrelazamiento mecánico y la unión metalúrgica localizada se debe a la deformación plástica en las interfaces, entre las partículas de los polvos y las partículas del sustrato [1] [2].

El principio de funcionamiento del cold spray consiste en el uso de un sistema cerrado, donde se inyecta un gas inerte a alta presión (usualmente nitrógeno o helio) calentado, al cual se le añade la materia prima a utilizar en formato de polvos de tamaño entre los 10 y 100 μm . Estos toman la velocidad del gas, y al pasar a través de una tobera De Laval, impactan sobre un sustrato al cual se adhieren. Las velocidades que son capaces de alcanzar usualmente este proceso parte desde los 300 m/s llegando a ser incluso hasta 1200 m/s, y los materiales normalmente usados son metales, aunque como polvos también son aptos cerámicos, polímeros o hasta una mezcla de estos [2] [3].

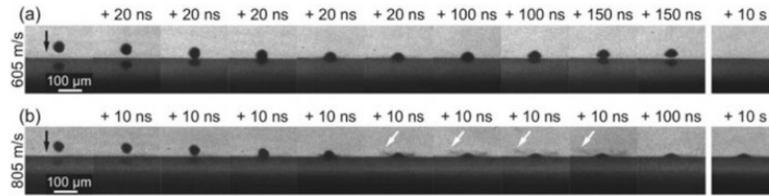
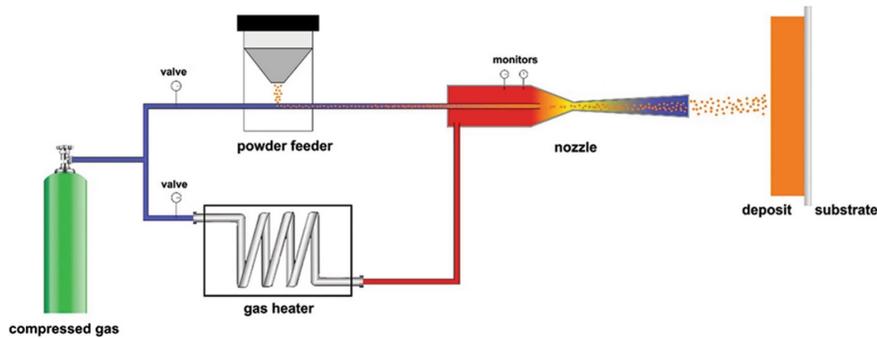
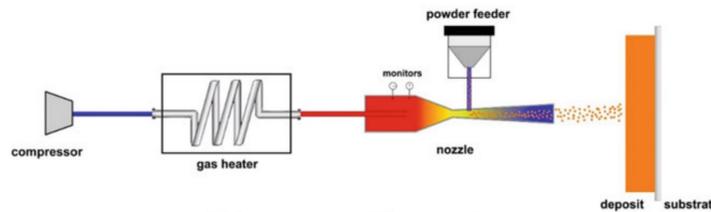


Figura 2.1: Observación de impacto de una partícula de aluminio de $45 \mu\text{m}$ sobre un sustrato de aluminio a una velocidad de (a) 605 m/s y (b) 805 m/s [2].

Como se mencionó anteriormente, la energía cinética está relacionada con el mecanismo que genera el interlocking entre las partículas. Para que la unión sea exitosa, es necesario que las partículas alcancen una velocidad crítica, que depende de la temperatura de la partícula, densidad, temperatura de fusión y resistencia del material. La formación del recubrimiento se da en 2 etapas. La primera consiste en la deposición inicial, en la que el material se une directamente con la superficie del sustrato. La segunda etapa inicia cuando la primera capa ya es depositada, y la unión de partículas se da entre los polvos entre sí. La velocidad crítica para ambas etapas es distinta por los factores ya descritos, a menos que el material de los polvos y el sustrato sea el mismo. En la figura 2.1 se puede ver una partícula de aluminio cuya velocidad crítica de adhesión se encuentra entre los 605 y 805 m/s .



(a) Sistema de cold spray de alta presión.



(b) Sistema de cold spray de baja presión.

Figura 2.2: Esquema de funcionamiento de distintos sistemas de cold Spray [2].

Los equipos de cold spray se pueden distinguir en 2 categorías según la presión de propulsión del gas: sistemas de alta presión y de baja presión. En los sistemas de alta presión (AP), el gas logra alcanzar presiones superiores a los 1 MPa , mientras que los de baja presión (BP) el gas se propulsa a presiones bajo los 1 MPa . La figura 2.2 muestra un esquema sobre como es el funciona-

miento de cada tipo. Para sistemas AP (figura 2.2.a), el gas sigue 2 rutas: una de propulsión, donde el gas adquiere temperatura al pasar por un intercambiador de calor, y otra de carga, donde el gas se encuentra con el alimentador de polvos y lleva las partículas hasta la tobera de Laval, donde ambos flujos se encuentran y las partículas son lanzadas a velocidades supersónicas. Los sistemas BP (figura 2.2.b), a diferencia de los AP, solo tienen un único flujo, donde el gas es impulsado por un compresor, pasa a través del intercambiador, del alimentador de polvos, finalizando así en la tobera para ser propulsado con las partículas. Cabe mencionar que un equipo AP puede operar bajo condiciones de BP, pero no viceversa [3].

2.2. Microestructura de deposiciones de cold spray

Dentro del aspecto microestructural de una deposición obtenida por cold spray, existe una dependencia intrínseca con la deformación plástica que ocurre por el impacto de las partículas a grandes velocidades, formando regiones alta densidad de dislocaciones. La presencia de estas dislocaciones constituye uno de los defectos predominantes de este proceso, provocando la aparición de nano-bucles que no pueden desaparecer con recalentamiento, afectando las propiedades mecánicas y eléctricas [4].

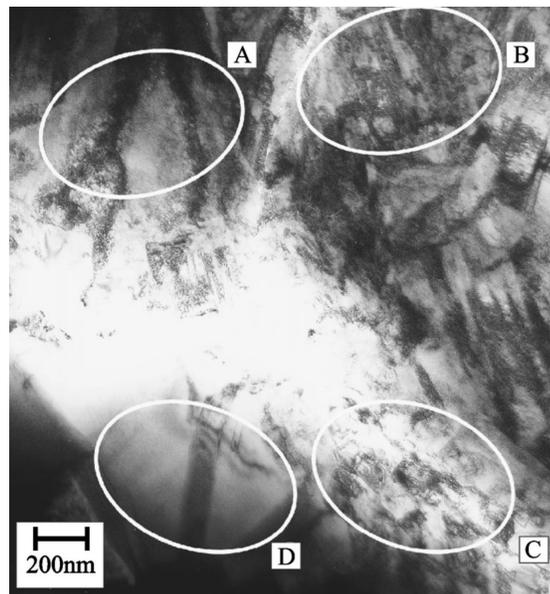


Figura 2.3: Imagen mediante TEM de recubrimientos de Cu donde se aprecian (A) dislocaciones, (B) nanogranos elongados, (C) nanogranos equiaxiados y (D) microdislocaciones de maclas [4].

Otro aspecto que usualmente se puede encontrar en las deposiciones, es el refinamiento de grano debido a la recrystalización dinámica de las partículas, que se encuentran cerca a las interfaces de unión. Como la unión es localizada en un punto del material del sustrato con los polvos, la extensión y distribución de los nanogranos depende entre materiales, asociado a las distintas energías de activación de recrystalización, y por las diferentes temperaturas locales por las diferencias de conductividad térmica de los materiales [4].

Estas características no solo pueden ser vistas en mecanismos de pulverización en frío, sino que también se pueden encontrar en pulverización en caliente.

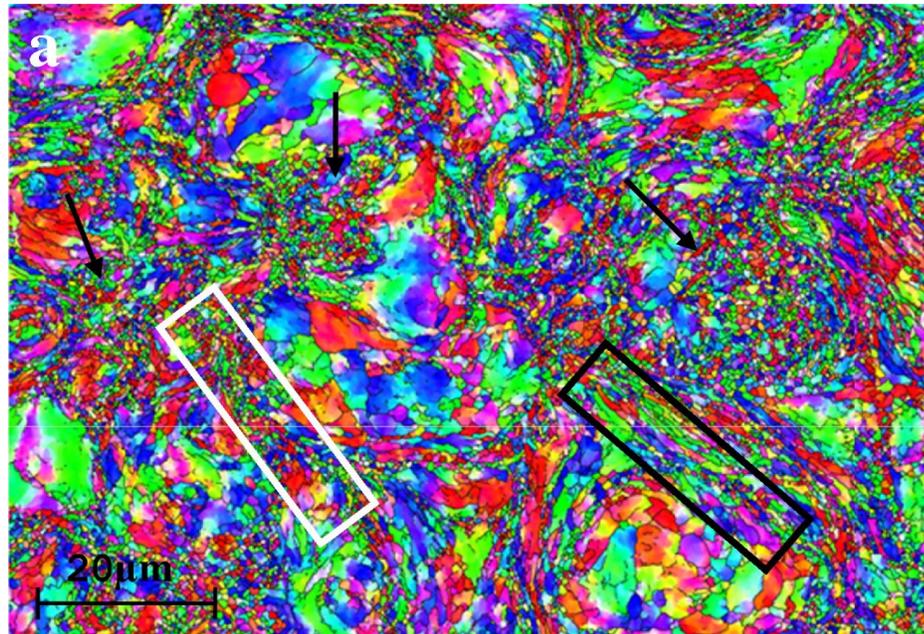


Figura 2.4: Patrones de difracción de electrones retrodispersados con ángulos de Euler, en vista transversal de Al 7075 pulverizado en frío [5]

Para deposiciones de cold spray AP de aluminio 7075 se ha observado que en la interfaz entre partículas hay una alta cantidad de deformación, que resulta en la constitución de granos altamente deformados (rectángulo negro, figura 2.4) e incluso en la formación de estructuras de grano ultrafinas debido a procesos de recrystalización dinámica y recuperación (rectángulo blanco, figura 2.4) [5].

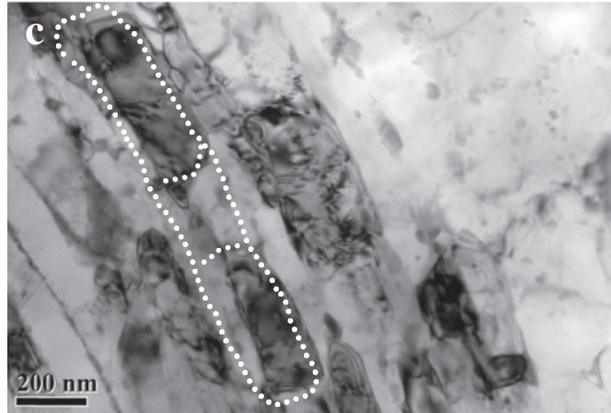


Figura 2.5: Granos alargados a Al 7075 mediante CS con interconexiones de bordes de grano de bajo ángulo [5].

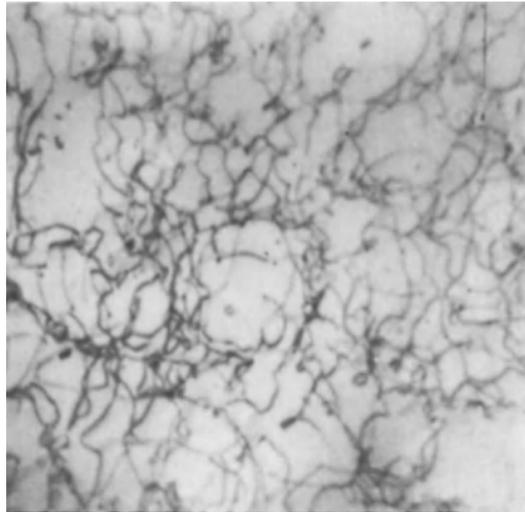
2.3. Aluminio: Aspectos relevantes

El aluminio es uno de los metales más abundantes en la tierra y con una vasta variedad de aplicaciones. Algunas de las cualidades que lo destacan es su baja densidad, ya que es un material no ferroso cuyo número atómico es 13, siendo un metal liviano en comparación con otros metales de la tabla periódica. También se caracteriza por ser un excelente conductor térmico, aunque su desempeño depende de su composición, ya que las aleaciones pueden reducir su capacidad conductora. También tiene una alta resistencia a la corrosión, aunque también es muy dúctil. Es principalmente por estas razones por la que el aluminio es fuertemente usado en la industria aeroespacial, automotriz, de alimentos, de electrónicos, entre otros [6].

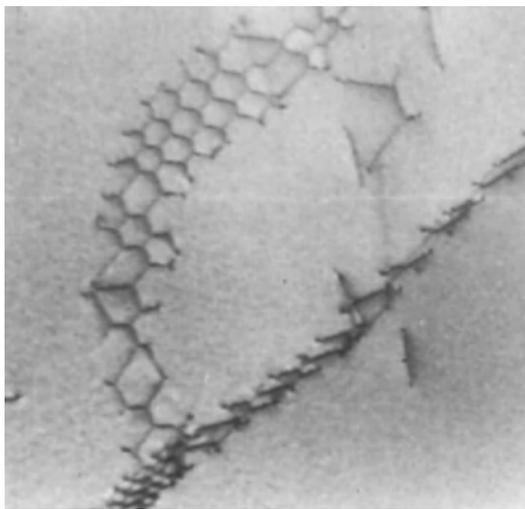
Es muy complejo lograr una pureza del 100% en el aluminio. Usualmente, se alcanza una pureza de 99,9% llegando hasta 99,999%. El aluminio comercialmente puro se obtiene de la reducción electrolítica del óxido de aluminio, con un 1% de impurezas que se componen principalmente de hierro, silicio y otros materiales en menor proporción [6].

Cristalográficamente, el aluminio posee una estructura cúbica centrada en las caras, un número de coordinación igual a 12 y un total de 4 átomos en su celda cúbica unitaria. En estado puro, el parámetro de red corresponde a $4,05 \text{ \AA}$ a $298 \text{ }^\circ\text{K}$, y su densidad es de $2698,8 \text{ kg/m}^3$ [6].

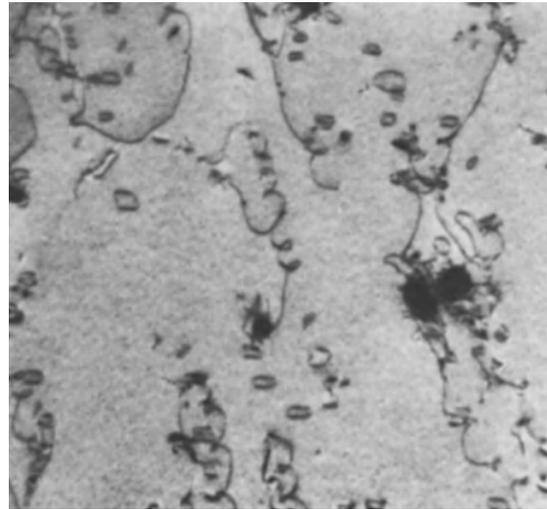
Existen tres fuentes de dislocaciones en la estructura cristalina del aluminio: condensación de vacancias por sobresaturación de estas, deformación que puede inducir en nuevas dislocaciones e irradiación. La densidad de estas dislocaciones dentro del metal dependen de la tasa de enfriamiento por crecimiento de grano, y estas pueden tener variadas formas (figura 2.6). Mientras menos defectos existan en la red, las dislocaciones pueden moverse con mayor libertad, a una velocidad del orden de $0,01\text{-}30 \text{ m/s}$ [6].



(a) Dislocaciones desorientadas.



(b) Red de dislocaciones.



(c) Dislocaciones tipo hélice.

Figura 2.6: Tipos de dislocaciones presentes en el aluminio [6].

Se pueden encontrar 2 sub estructuras en cristales de aluminio: bloques tipo mosaico o alineados. La primera se origina en procesos de fundición, donde defectos de la red e impurezas producen un desalineamiento de la estructura, entre varias partes del cristal en crecimiento. Así, la nucleación del aluminio prácticamente es siempre heterogénea y mucha se debe por el refinamiento de grano y en algunos casos por epitaxia asociada a procesos de deposición [6].

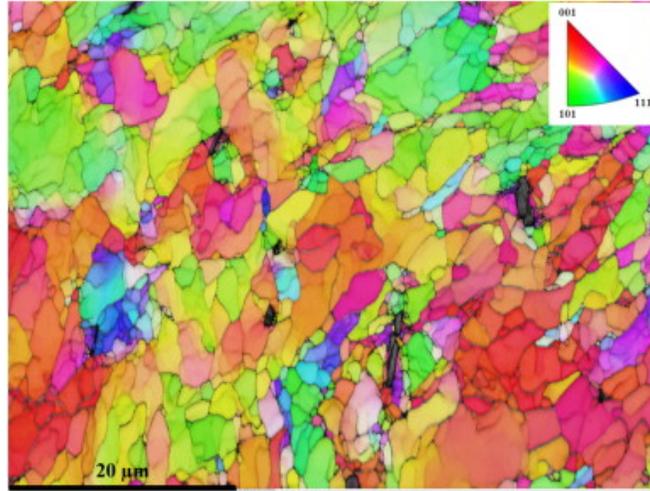


Figura 2.7: Micrografía de difracción de electrones retrodispersados de aluminio puro procesado en 2 pasadas por extrusión trasera acumulativa (acumulative back extrusion en inglés) [7].

Con respecto a la deformación, esta ocurre por deslizamiento sobre dislocaciones en el plano cristalino más denso, que corresponde al (111) en la dirección $\langle 110 \rangle$, aunque se ha observado que en casos especiales puede ocurrir sobre otros planos y direcciones. Los planos asociados a la deformación son usualmente los orientados en la dirección de mayor esfuerzo de corte[6].

La recuperación produce una reacomodación de la estructura y los defectos, como dislocaciones, logrando un equilibrio metaestable. La recrystalización induce a un crecimiento de grano dentro de la red, y depende de factores como el tiempo, el porcentaje de deformación, la pureza y el tamaño del grano. A medida que la deformación es mayor, la temperatura de recrystalización decrece, y como el aluminio comercial no es 100% puro, también se ve afectada por la ubicación de los precipitados de hierro y el silicio [6].

2.4. Cermets en cold Spray

El uso de compuestos metal-cerámicos en la manufactura resulta atractivo debido a la capacidad que se puede aprovechar de las buenas propiedades de ambos materiales cuando se mezclan. Como un material heterogéneo, la fase metálica se caracteriza por aportar ductilidad, la habilidad de deformarse plásticamente, mientras que la fase cerámica aporta, entre varios aspectos, la dureza y la resistencia a altas temperaturas. Una de sus aplicaciones es su uso como insertos en herramientas de maquinado, cuando se requiere maquinar metales de alta dureza.[8].

La metalización de cerámicos mediante cold spray es un proceso que está siendo de alto interés por la fabricación de piezas metal-cerámicas. Para su fabricación es importante entender cómo se produce la unión entre ambos materiales. Estudios han concluido que para una deposición de aluminio sobre alúmina, el recubrimiento se ancla mecánicamente al sustrato y también por heteroepitaxia. El aluminio depositado mostró formar estructuras amorfas y refinamiento de grano,

mientras que la alúmina mostró signos de fractura frágil en la interfaz [9] [10].

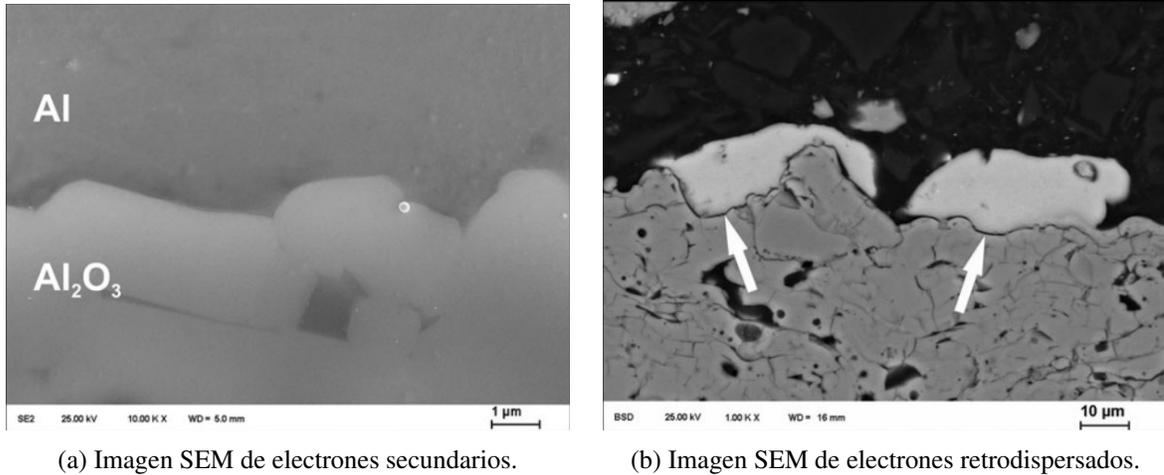


Figura 2.8: Metalización con aluminio sobre sustrato cerámico de alúmina [11].

Dentro del mismo espectro, polvos de cermet también se utilizan para ser depositados por cold spray. La mezcla de metales y cerámicos no solo destacan por la complementariedad de sus propiedades, sino también por cómo afecta la presencia de partículas duras en el mecanismo de unión de los polvos. La presencia de alúmina angular en distintas concentraciones, ha mostrado que la creación de asperezas y la remoción de óxido superficial por el impacto de partículas cerámicas son 2 mecanismos que explicarían la mejora en la eficiencia parcial de deposición del aluminio (referencia de contenido de alúmina). Esto induce a que el metal, que es más dúctil, se adhiera mecánicamente, por el trabajo del cerámico que también es proyectado. Sin embargo, la morfología también es un aspecto relevante. La alúmina esférica ha mostrado no mejorar la eficiencia de deposición de los polvos, pero produce un aumento en la fuerza de adherencia, en comparación de la alúmina angular en la misma concentración. Esto ocurre debido a que la deformación plástica ocurre en mayor proporción por la forma esférica del material cerámico [12] [13].

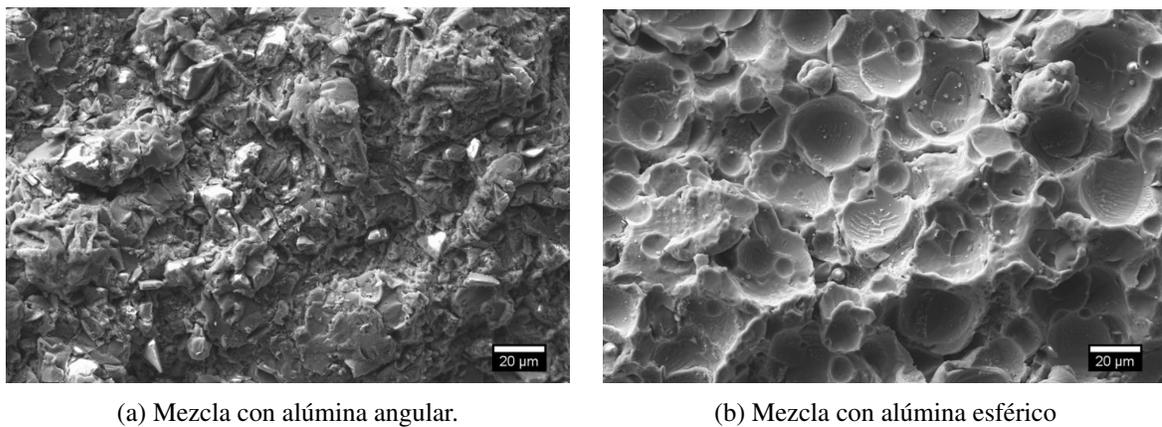


Figura 2.9: Vista superior de deposiciones de $Al - Al_2O_3$ con 80 wt. % de alúmina en la composición [13].

2.5. Porosidad en materiales

La caracterización básica de la porosidad de la estructura de algún material puede ser descrita según el porcentaje de porosidad presente, el tamaño de dichos poros, el tamaño de la distribución de los poros y por la morfología que estos tengan. Estos aspectos tienen un efecto directo en las propiedades mecánicas, térmicas o incluso mecánicas que un material pueda presentar. A continuación se presentan algunos parámetros básicos claves para poder caracterizar las muestras.

La porosidad de un material corresponde a la relación entre el volumen correspondiente a la sección de un material sobre el volumen total de un cuerpo. Se asocia como un parámetro básico capaz de caracterizar propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, acústicas, esfuerzos de fluencia, tasa de creep y más. La relación matemática se puede definir como:

$$\theta = \frac{V_p}{V_t} \times 100 \% = \frac{V_p}{V_p + V_s} \times 100 \% \quad (2.1)$$

donde V_p corresponde al volumen total de los poros, V_s al volumen total del sólido y V_t al volumen total del cuerpo, incluyendo los poros [14].

Sin embargo, por análisis microscópico existe un método del cálculo de la porosidad sobre el área de una sección transversal, que es cortada, desbastada y pulida. Es así que la ecuación se describe como:

$$\theta = \frac{S_p}{S_t} \times 100 \% \quad (2.2)$$

donde S_p es la superficie asociada a los poros (cm^2) y S_t a la superficie de la sección transversal analizada (cm^2). Se considera que este método es efectivo para poros con tamaños superiores a los 100 nm [14].

2.6. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

Dentro de las variadas técnicas utilizadas para el análisis de la microestructura de los materiales, los microscopios electrónicos de barrido (Scanning Electronic Microscopy por sus siglas en inglés) resultan una herramienta de gran versatilidad, con capacidad de observar del orden de nanómetros. Su funcionamiento consiste en un láser de electrones emitidos desde un cátodo, y acelerados por un voltaje de 0,5-30kV entre cátodo y ánodo en una cámara de vacío. Para formar una imagen nítida, unos lentes condensadores desmagnetizan el haz y un lente objetivo lo dirige a la superficie del espécimen. Este último permite una amplia distancia de trabajo (2-50 mm) por lo que gran parte de las señales generadas por el impacto de electrones sobre la pieza de estudio puede ser captada por los detectores [15].

Un haz incidente sobre una muestra SEM de alguna u otra manera va a interactuar con sus átomos, teniendo como resultado la dispersión de electrones elásticos e inelásticos de ella. La dispersión elástica de electrones se forma por la interacción con el campo eléctrico de núcleos positivos, cambiando solamente la dirección del rayo, teniendo cero pérdida de la energía cinética producto del rebote. Por otro lado, la dispersión inelástica se debe a la interacción con el campo eléctrico de electrones de la muestra, como electrones en la banda de valencia o de conducción con electrones atómicos internos. Producto de los impactos, parte de la energía cinética se pierde [15] [16].

Las señales capaces de ser captadas por los distintos detectores ubicados en el SEM, se puede encontrar las de electrones secundarios (SE por sus siglas en inglés). Estos son del tipo inelástico, y provienen principalmente de la superficie del espécimen. Los peak de energías más comunes de encontrar son entre 2-5 eV, aunque en algunos pocos casos pueden alcanzar los 50 eV. Otra señal es la de electrones retrodispersados (BSE por sus siglas en inglés), que son de elásticamente dispersados, ya que al chocar principalmente con átomos del núcleo, el ángulo de dispersión puede llegar a ser de 180° . Los peak de energía son entre 50 eV hasta la energía de los electrones de la fuente E_0 . Al tener más energía, la señal proviene de una mayor profundidad, en comparación a los SE, accediendo a información más interna de la muestra [15].

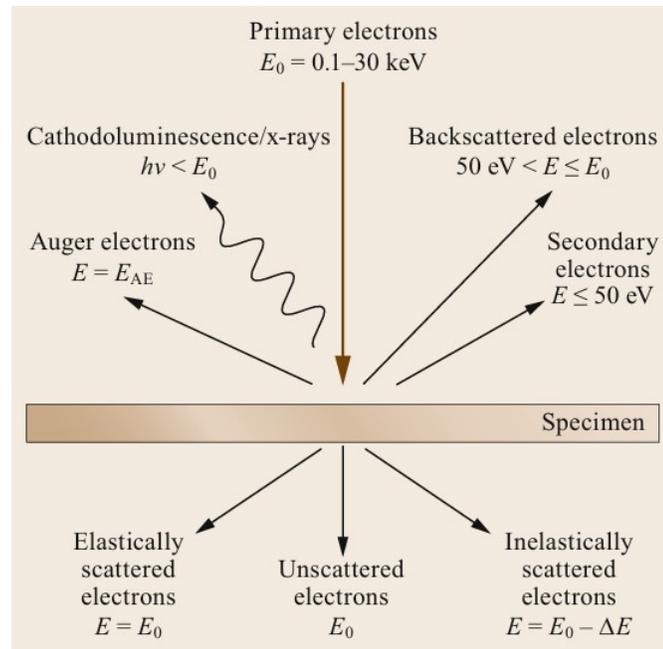


Figura 2.10: Señales emitidas por la muestra ante el impacto de electrones primarios [15].

2.7. Microscopio electrónico de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión tiene un funcionamiento similar al SEM. De una manera similar, se utilizan electrones de alta intensidad, alcanzando los 100-400 keV. A lo largo de una columna en vacío, el haz de electrones cae sobre la muestra a analizar, que debe ser lo suficientemente delgada como para que los electrones puedan atravesar el espécimen. Los electrones, al ser radiación ionizante, algunas de las ventajas son las señales capaces de producir. Es de esta manera que mediante TEM se puedan analizar rayos X, electrones secundarios, electrones de Auger, catodoluminiscencia y electrones transmitidos [16].

A grandes rasgos, el microscopio se compone de un sistema de iluminación, que toma desde el cañón de electrones en conjunto con un par o más condensadores que enfocan el rayo. De la misma manera, incluye un portamuestras que permite ajustar la posición del espécimen, que es clave para la resolución espacial requerida. Y finalmente de un sistema de imagen, que comprende de al menos 3 lentes que producen la imagen magnificada o patrón de difracción, que proyecta en una placa fotográfica o fluorescente [16] [17].

El equipo puede analizar estructuras físicas con una precisión de nanómetros, que son de mucha utilidad para el análisis estructural y químico de los elementos de estudio, así como su estructura cristalina y morfología. Para hacerlo, utiliza como técnica principal la difracción. Para crear la imagen, se genera un patrón difractado de los electrones que impactan en la muestra, que con lentes magnéticos, aquellos que cumplen con la ley de Bragg son redirigidos en un único punto del plano focal. En el centro del patrón, se encuentran los haces que no cumplieron con la condición de Bragg, que no fueron difractados [17].

2.8. Microscopio electrónico de transmisión barrido (STEM)

Un microscopio electrónico de transmisión barrido, conocido como STEM por sus siglas en inglés, utiliza una mezcla de los 2 tipos de microscopía mencionados anteriormente. En grandes rasgos, es muy similar a la manera en la que opera un SEM, donde un haz de electrones es enfocado por una serie de lentes. Sin embargo, usualmente los detectores de barrido se encuentran equipados en equipos TEM, ya que compite con este en términos de resolución.

El tipo de muestra que se analiza en este tipo de microscopio es similar o la misma que la que se utiliza en microscopía TEM, ya que requiere de un espesor normalmente menor a los 100 nm. Los detectores para STEM se ubican posterior a la muestra y son capaces de detectar electrones transmitidos por el espécimen [16][15].

Capítulo 3

Metodología

A continuación se explica el origen de las muestras utilizadas y la preparación que se realizó para su uso con microscopio electrónico de barrido y de transmisión para observar y estudiar la microestructura, porosidades y otros aspectos. De esta manera, se presentan dos secciones que explican de manera diferenciada cada preparación de la muestra para su determinado propósito. A su vez, se explica la metodología realizada para el cálculo de la porosidad, tamaño de poro, tamaño de partícula y de grano para cada mezcla de polvos, utilizando *ImageJ* para el procesamiento de imágenes y sus mediciones.

3.1. Obtención de muestras

Los recubrimientos utilizados en el presente trabajo de título corresponden a unos que fueron parte de dos trabajos de investigación previos. Se utilizaron 3 tipos de polvos distintos para 2 mezclas de cermet usadas en el alimentador de polvos del sistema de cold Spray. Para las partículas metálicas, se utilizó aluminio puro de uso comercial SST-A5001. Su fabricación fue mediante atomización con gas, mostrando en su análisis una forma irregular y un tamaño de partícula promedio de 26 μm . Con respecto a las partículas cerámicas, se usaron dos tipos de morfologías. Uno de ellos es polvo triturado de alúmina G-0001 de geometría angular, con un tamaño de partícula promedio de 22 μm . El otro tipo corresponde a un polvo de alúmina AL2O3-2N-45 esferoidizado con plasma, con un tamaño de partícula promedio de 32 μm . Como material de sustrato, se utilizó aluminio 6061-T6 [12] [13]. En la tabla 3.1 y se tienen los 5 tipos de recubrimientos estudiados en este trabajo y mientras que en la tabla 3.2 se observan los parámetros de deposición.

Tabla 3.1: Composición y morfología de los polvos del alimentador.

Denominación de la mezcla	Composición Al wt. %	Composición Al_2O_3 wt. %	Morfología de alúmina
Al-00	100 %	0 %	N/A
CR-02	80 %	20 %	Angular
CR-08	20 %	80 %	Angular
SP-02	80 %	20 %	Esférico
SP-08	20 %	80 %	Esférico

El equipo utilizado para la fabricación de estas muestras corresponde a un equipo de pulverización en frío EP Series SST Cold Spray System. Se compone de un calentador de 15 kW con una temperatura y presión máxima del gas de 650 °C y 3,8 MPa respectivamente. La tobera De Laval con un cuello de 2 mm de diámetro y una sección divergente de largo 120 mm y diámetro de salida de 6,6 mm, fabricada en acero inoxidable. Los polvos de alimentación fueron suministrados por un alimentador de polvos comerciales.

Tabla 3.2: Parámetros de deposición de las mezclas de Al- Al_2O_3 .

Parámetro	Valor
Temperatura del gas [°C]	250
Presión del gas [MPa]	1,65
Tipo de gas	Nitrógeno
Velocidad del gas [mm/s]	20
Pasos	3
Distancia de tobera [mm]	15

3.2. Análisis de los recubrimientos

Todo el proceso de preparación de muestras a partir de los recubrimientos se llevó a cabo en las instalaciones de la Universidad de Chile, en los laboratorios correspondientes al Departamento de Ingeniería Mecánica, Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales y el Departamento de Geología de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas.

3.2.1. Muestras para microscopio electrónico de barrido

La preparación de muestras para ser analizadas mediante técnica SEM inicia con el corte del bloque de sustrato con recubrimiento en la sección transversal de esta. Los cortes se realizaron usando la máquina *Mecatome T260* de la marca *Presi* (figura 3.1.a). Posteriormente, la pieza que se obtiene es posicionada en un compactador. Esto con el fin de generar un bloque cilíndrico donde se encuentre la muestra y sea rellena con gránulos de bakelita no conductora. Es de esta mane-

ra que se mejoran las condiciones de manipulación de la muestra para los procesos siguientes. El equipo usado es un compactador hidráulico de la marca *Buehler* (figura 3.1.b). Ya antes de que las muestras puedan ser analizadas, deben pasar por una serie de procesos de pulido para mejorar la sección visible. Se empieza con el desbaste de las muestras usando lija al agua P800 (estándar de FEPA), con un paso gradual llegando hasta una lija P2000. Posteriormente, se usan paños para pulido metalográfico en conjunto con una mezcla de polvos de alúmina para micropulido con agua desmineralizada para conseguir un acabado espejo. De la misma manera que con el desbaste, se usa primero una mezcla con alúmina de $1\mu\text{m}$, pasando por $0,3\mu\text{m}$ y finalizando con $0,04\mu\text{m}$. La máquina utilizada para los procesos de desbaste y pulido es la *LaboPol-5* de la marca *Struers* (figura 3.2). Para finalizar, se realiza un ataque químico utilizando un reactivo Keller, conocido por ser un reactivo multipropósito para su uso sobre aluminio y sus aleaciones. La sierra metalográfica y la compactadora hidráulica son equipos que pertenecen al Laboratorio de Docencia del Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Chile, mientras que el equipo *LaboPol-5* forma parte del Laboratorio — del Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales de la misma casa de estudios.



(a)



(b)

Figura 3.1: Equipos usados para el corte y compactación de muestras.

Debido a la necesidad de que la muestra sea conductora, estas se deben someter a un proceso de sputtering, en la cual se recubren con una muy delgada capa de oro. Para esto se utiliza el equipo *108 Auto Sputter Coater* de la marca *Cressington* (figura 3.3). De la misma manera, se coloca una tira de cobre por el costado, para que los electrones que impactan en la superficie pueden descargarse en la tierra del equipo SEM.



Figura 3.2: Equipo LaboPol-5 de Struers.

El equipo usado para el análisis de las muestras con SEM es el *SEM Quanta 250* de *FEI Company* (figura 3.4). El equipo, al igual que el *108 Auto Sputter Coater*, forma parte del Laboratorio de Microscopía Electrónica y Microanálisis del Departamento de Geología de la Universidad de Chile. Tiene una resolución de hasta 3 nm en vacío, y cuenta con detectores EDS y de catodoluminiscencia.



Figura 3.3: 108 Auto Sputter Coater Cressington.



Figura 3.4: Microscopio SEM FEI Quanta 250.

3.2.2. Muestras para microscopio electrónico de transmisión

Por otro lado, la preparación de muestras para ser usadas en TEM difiere completamente del proceso previamente descrito. A partir del sustrato con recubrimiento de cermet se debe extraer un disco de 3 mm de diámetro de muy bajo espesor, del orden de los $50 \mu m$. Para esto, el proceso inicia con un desbaste de la pieza desde el sustrato hasta el recubrimiento, dejando solo una tira de muy bajo espesor de este último. Con un punzón de la marca *Fischione Instruments, Inc.* se realiza el corte de los discos. Como hay que conseguir un espesor del orden de los $50 \mu m$, el desbaste se logra usando lija al agua P1000 y midiendo con el uso de un micrómetro.

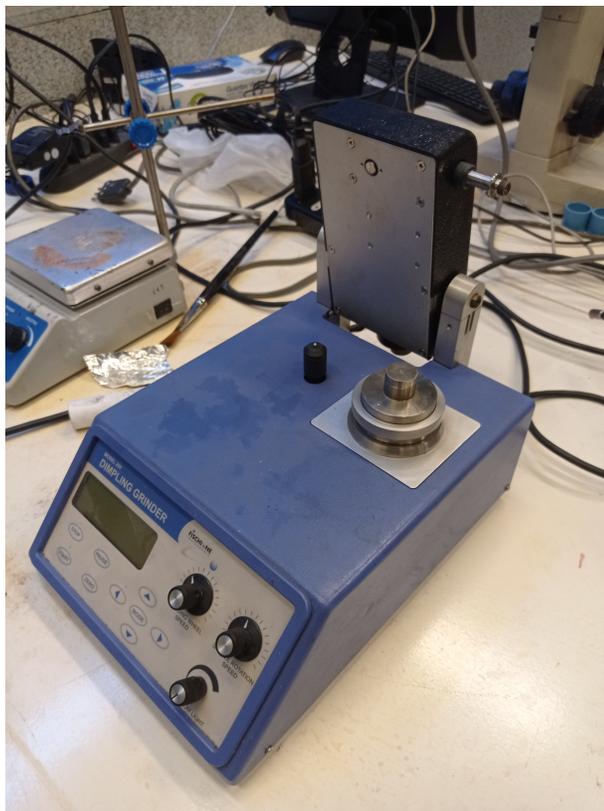


Figura 3.5: Equipo *Dimpling Grinder*.

Para que los electrones del microscopio logren pasar a través de la muestra, esta necesita una concavidad en torno a su centro por donde pasa la perforación. Esta operación se logra con un aparato *Model 200 Dimpling Grinder* de la empresa *Fischione Instruments, Inc* (figura 3.5). Esta máquina controla con una exactitud del orden de micrones la remoción de material, con un portamuestra giratorio y un disco que también gira, ubicada perpendicularmente al plano de la muestra. El disco necesita de la ayuda de un componente abrasivo, por lo que se usa pasta de diamante de $1 \mu m$ disuelta en agua desmineralizada.

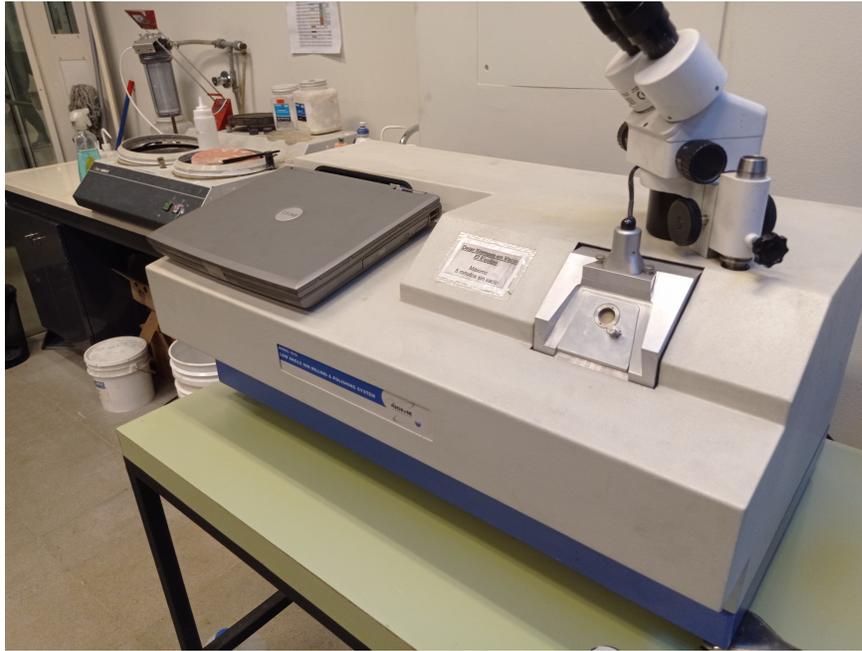


Figura 3.6: Equipo *Ion Milling*.

Una vez alcanzado el espesor deseado en la concavidad, la muestra pasa a la etapa de perforación. Para esto se utiliza el *Model 1010 Ion Mill* de la empresa *Fischione Instruments, Inc* (figura 3.6). Lo que se logra con este equipo es una perforación en el centro de cada muestra, con la ayuda de un haz de iones de argón, desgastando lentamente la muestra hasta producir el orificio. La máquina trabaja a una presión de vacío bajo los $0,5 \times 10^{-4}$ tor y unos parámetros de operaciones que se muestran en la tabla 3.3. Los equipos utilizados para la preparación de muestras de TEM son parte del Laboratorio de Manufactura del Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Chile.

Tabla 3.3: Parámetros de funcionamiento del equipo *Ion Mill* para la preparación de las muestras.

Parámetro	Fuente superior e inferior
Voltaje (0 wt. % Al_2O_3) [kV]	3
Voltaje (20 wt. % Al_2O_3) [kV]	3,3 - 3,5
Voltaje (80 wt. % Al_2O_3) [kV]	3,5 - 3,7
Corriente [mA]	5
Rotación por etapas [°]	360
Ángulo de inclinación [°]	15

El equipo utilizado para el análisis de muestras con TEM corresponde al *Tecnai G2 F20 S-TWIN 2005* de *FEI Company* (figura 3.7). El microscopio forma parte del Laboratorio Microscopio de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM) del Departamento de Geología de la Universidad de Chile. Permite analizar estructuras micro y nano cristalinas de distintos materiales, determinar

e identificar distribuciones de fases; la estructura cristalográfica mediante difracción de electrones, medidas de tamaños y morfología y estudiar defectos cristalinos.



Figura 3.7: Microscopio TEM FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN 2005

Como el microscopio TEM contiene un detector de STEM, las muestras utilizadas son las mismas para ambas técnicas.

3.2.3. Medición de porosidad y tamaño de poro

Para el análisis de porosidad de cada una de las muestras, se utilizó el software *ImageJ* para el procesamiento y la medición de las imágenes obtenidas mediante SEM. Para todas las muestras se trabajó con imágenes con magnificación $\times 500$ para abarcar la mayor cantidad de información con respecto a la sección de corte.

Para cada imagen, se realiza un ajuste en su brillo y contraste para poder resaltar de mejor manera aquellas secciones oscuras que corresponden a poros dentro del recubrimiento. De la misma manera, de manera puntual se revisan aquellos poros que, por el reajuste, pierde tonos de negro producto de algún defecto que se pueda encontrar detrás del poro, y que no sea parte del área de la sección transversal de análisis. Posterior a esto, se hace un ajuste de *threshold*, para generar una imagen binaria, dejando en tono blanco a todos los píxeles que representen el área de poros y en tono negro a los píxeles que no. Finalmente, con la herramienta de *análisis de partículas* se puede obtener el porcentaje de área que cubre la porosidad en el recubrimiento.

3.2.4. Tamaño de partícula y tamaño de grano

Para la medición de tamaño de partícula, se utilizaron las imágenes obtenidas con SEM de magnificación X2000 y X5000. Cada imagen viene con su correspondiente barra de escala, con la que se calibró la herramienta de medición para determinar el tamaño de las partículas de aluminio depositadas.

De la medición se obtuvieron 3 indicadores, que corresponden al diámetro promedio ($\bar{x}_{particula}$), relación de aspecto (RA) y deformación absoluta (ϵ_{abs}) por partícula. Esto se realizó para caracterizar la forma que adquiere posterior a la deposición, que normalmente presenta una alta tasa de deformación. Para cada partícula, se tomaron 2 largos nominales. El diámetro promedio de las partículas de aluminio antes de la deposición corresponde a $d_0 = 26 \mu m$. El diámetro promedio, la relación de aspecto y deformación absoluta se obtuvieron como:

$$\bar{x}_{particula} = \frac{L_{mayor} + L_{menor}}{2} \quad (3.1)$$

$$RA = \frac{L_{mayor}}{L_{menor}} \quad (3.2)$$

$$\epsilon_{abs} = \frac{|\Delta d|}{d_0} = \frac{|\bar{x}_{particula} - d_0|}{d_0} \quad (3.3)$$

Los valores nominales por muestra para cada indicador se obtuvo como el promedio de las mediciones de cada partícula.

Para poder segmentar la deformación de cada partícula, se utilizó un criterio con base en la relación de aspecto, como se puede observar en la tabla 3.4.

Tabla 3.4: Segmentación de acuerdo a la relación de aspecto

Criterio	Categoría
$RA \leq 1,5$	Poca deformación
$1,5 < RA \leq 2,5$	Mediana deformación
$2,5 < RA$	Mucha deformación

La medición del tamaño de grano se realizó utilizando las imágenes obtenidas con el detector STEM incorporado en el TEM. Cada imagen contiene su propia barra de escala, que se utilizó para calibrar la herramienta de medición del software *ImageJ*.

La medición del tamaño de grano siguió una metodología similar a la ya descrita. Se obtuvieron 2 indicadores, correspondientes al diámetro promedio de grano (\bar{x}_{grano}) y relación de aspecto (RA). Por cada grano, se tomaron 3 largos nominales: ancho, alto y una diagonal. El diámetro promedio y la relación de aspecto se obtuvo como:

$$\bar{x}_{grano} = \sum_{i=1}^3 \frac{L_i}{3} \quad (3.4)$$

$$RA = \frac{L_{ancho}}{L_{alto}} \quad (3.5)$$

Los valores nominales es por muestra para cada indicador se obtuvo como el promedio de los valores de las mediciones de cada grano.

Para poder segmentar la deformación de cada grano, se utilizó el mismo criterio de la tabla 3.4.

Capítulo 4

Resultados

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de acuerdo a la metodología mencionada.

4.1. Muestras mediante SEM

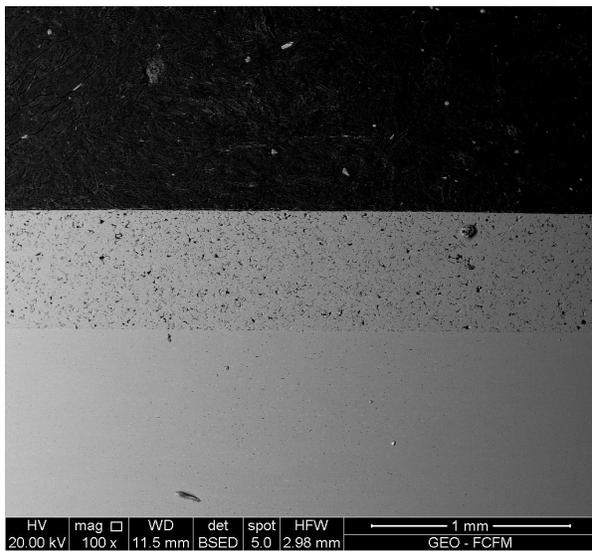


Figura 4.1: Imagen de SEM BSE con 0 wt. % Al_2O_3 .

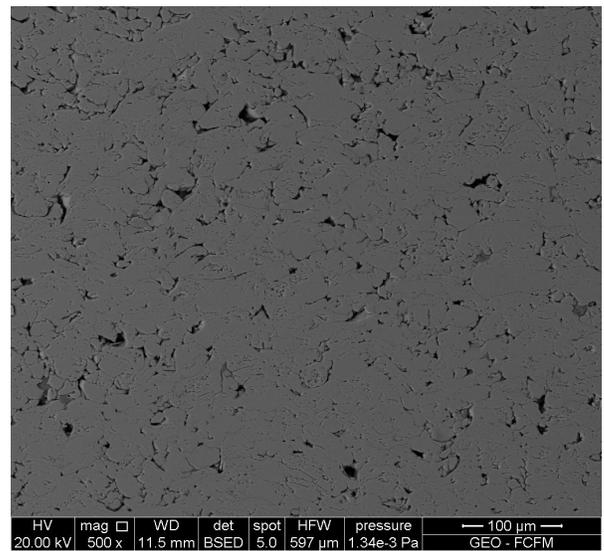


Figura 4.2: Imagen de SEM BSE con 0 wt. % Al_2O_3 .

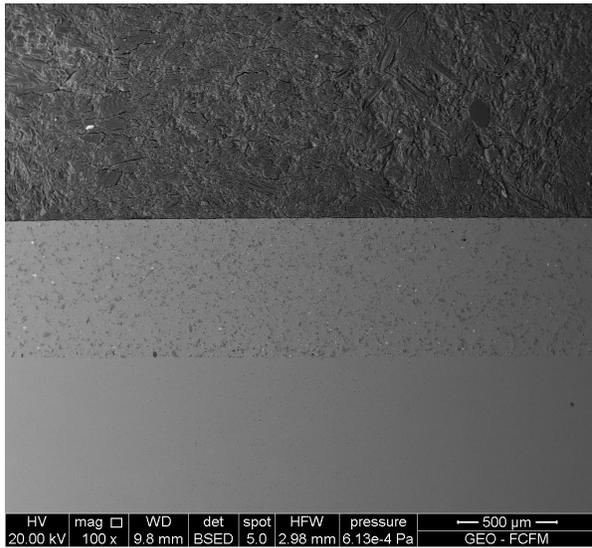


Figura 4.3: Imagen de SEM BSE con 20 wt. % Al_2O_3 angular.

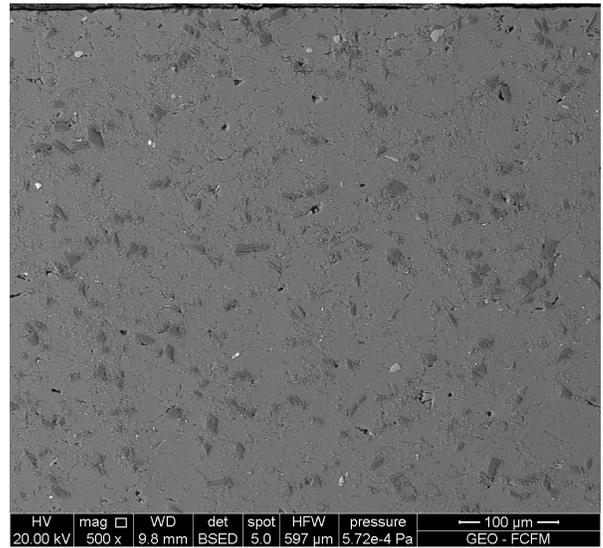


Figura 4.4: Imagen de SEM BSE con 20 wt. % Al_2O_3 angular.

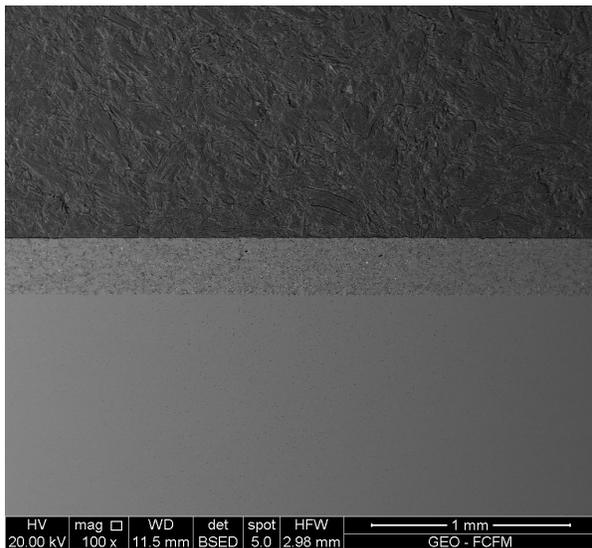


Figura 4.5: Imagen de SEM BSE con 80 wt. % Al_2O_3 angular.

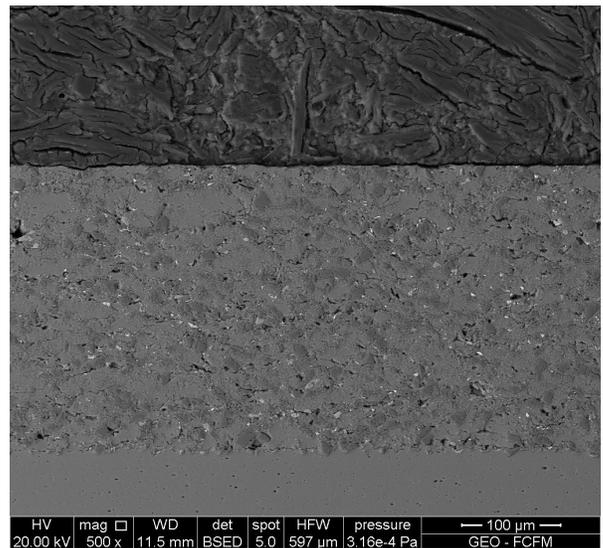


Figura 4.6: Imagen de SEM BSE con 80 wt. % Al_2O_3 angular.

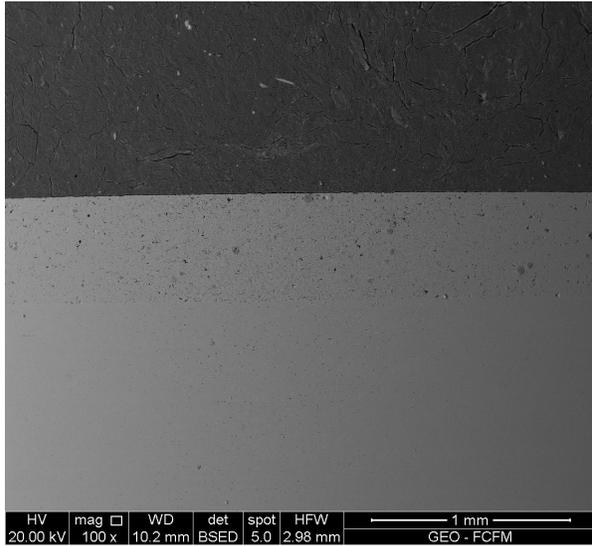


Figura 4.7: Imagen de SEM BSE con 20 wt. % Al_2O_3 esférico.

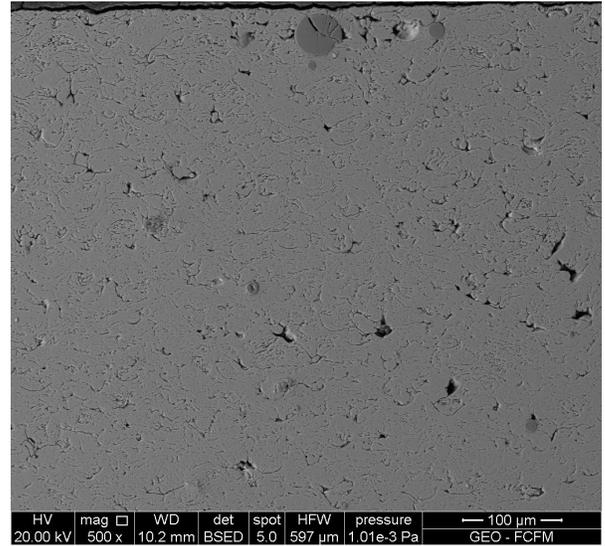


Figura 4.8: Imagen de SEM BSE con 20 wt. % Al_2O_3 esférico.

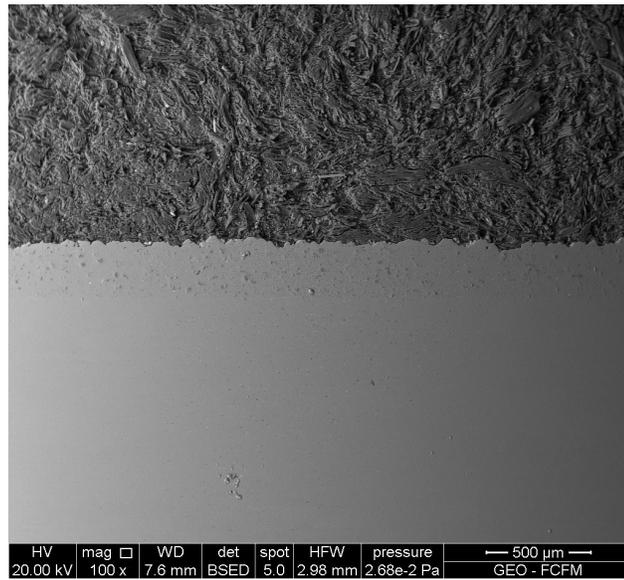


Figura 4.9: Imagen de SEM BSE con 80 wt. % Al_2O_3 esférico.

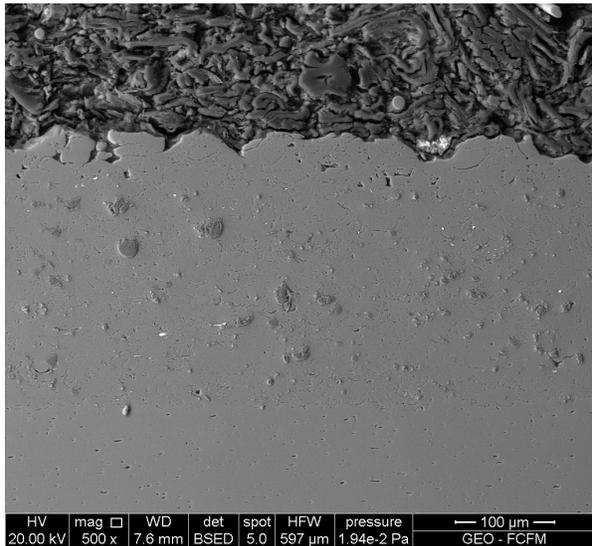


Figura 4.10: Imagen de SEM BSE con 80 wt. % Al_2O_3 esférico.

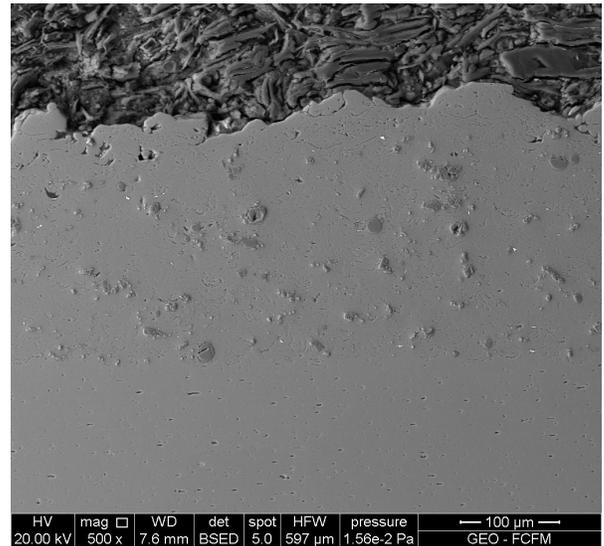
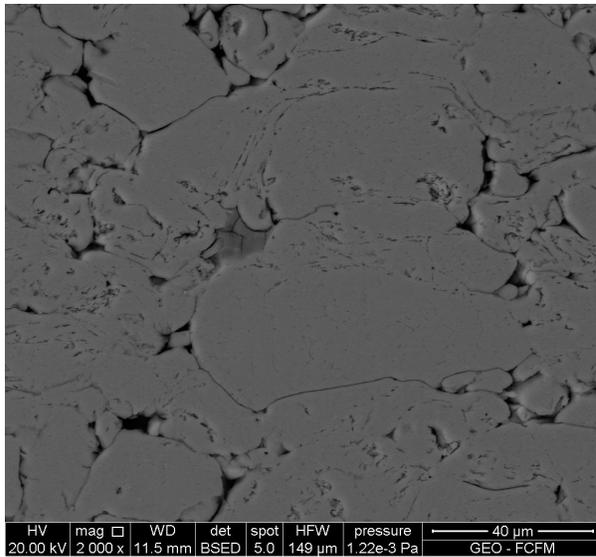


Figura 4.11: Imagen de SEM BSE con 80 wt. % Al_2O_3 esférico.

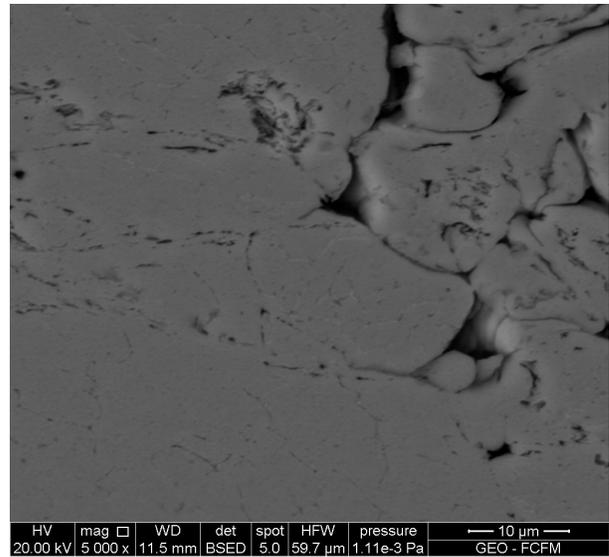
En la figura 4.1 se puede apreciar que existe una porosidad notoria en el recubrimiento, que se logra ver de mejor manera en la figura 4.2. En contraste, para los recubrimientos de alúmina angular (figura 4.3 y 4.5) y alúmina esférica (figura 4.7 y 4.9) no se logran apreciar porosidades. Al revisar con mayor magnificación, la muestra con un 80 wt. % de Al_2O_3 angular (figura 4.6) presenta mayor porosidad que a un 20 wt. % de su contenido (figura 4.4). Por el contrario, para los recubrimientos con Al_2O_3 esférica, una mayor porosidad es observada en un contenido del 20 % en su peso (figura 4.8), cosa que para los recubrimientos de las figuras 4.10 y 4.11 se ve con menor presencia.

Al contrastar con la cantidad de partículas de Al_2O_3 retenidas en el recubrimiento, las muestras de partículas angulares y esféricas muestran mayor retención mientras mayor sea el contenido de alúmina en los polvos previo a la deposición. Al comparar entre los 2 tipos de morfología, la mayor cantidad de retención se da para las partículas angulares, mientras que las partículas esféricas se adhieren en menor proporción, y principalmente si están fracturadas.

4.1.1. Al-00



(a) Imagen de SEM BSE con 0 wt. % Al_2O_3 .



(b) Imagen de SEM BSE con 0 wt. % Al_2O_3 .

Figura 4.12: Imagen magnificada de partículas de Al depositadas.

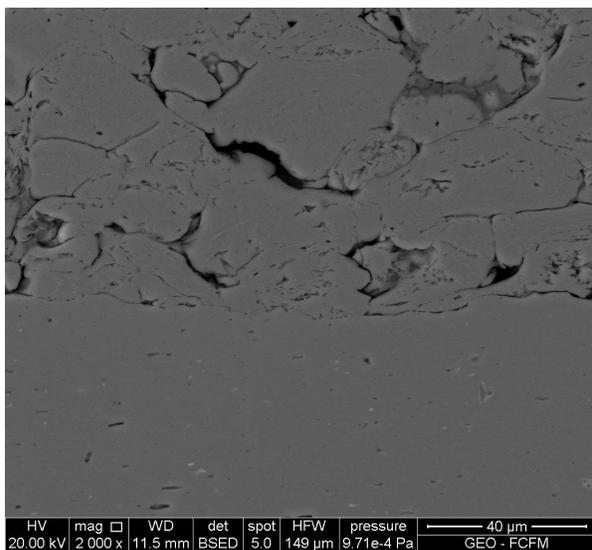


Figura 4.13: Imagen de SEM BSE con 0 wt. % Al_2O_3 sobre el sustrato.

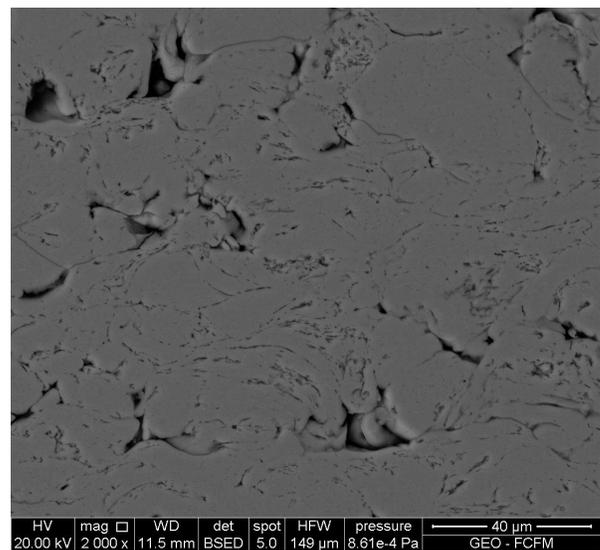


Figura 4.14: Imagen de SEM BSE con 0 wt. % Al_2O_3 sobre el recubrimiento.

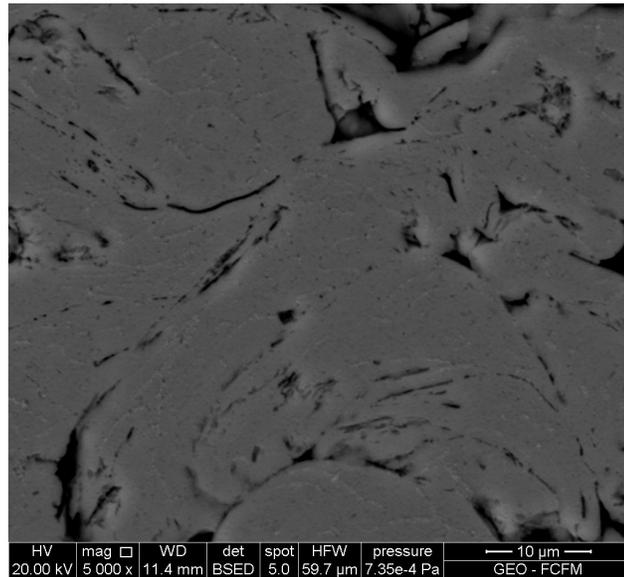


Figura 4.15: Imagen de SEM BSE con 0 wt. % Al_2O_3 .

De los recubrimientos de aluminio se observa a partir de las imágenes de SEM que existe una cantidad considerable de deformación plástica en partículas de Al . En las figuras 4.12.a y 4.13 se tienen partículas principalmente achatadas debido a los impactos. Tanto en la figura 4.12.b como en la figura 4.15 bordes de grano dentro de las partículas se pueden notar producto del ataque químico realizado.

4.1.2. CR-02

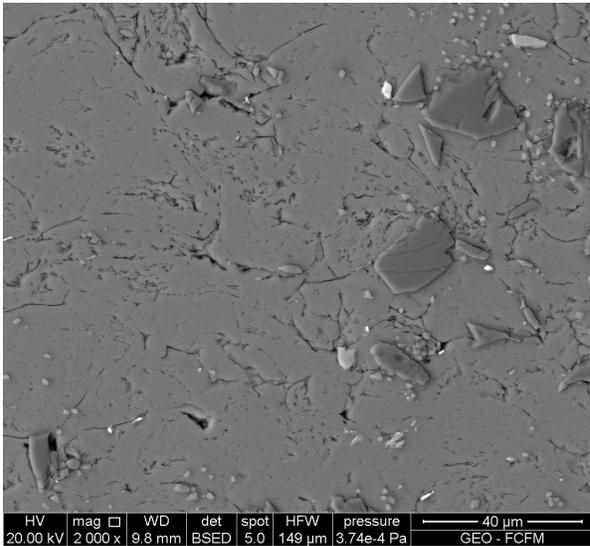


Figura 4.16: Imagen de SEM BSE con 20 wt. % Al_2O_3 angular.

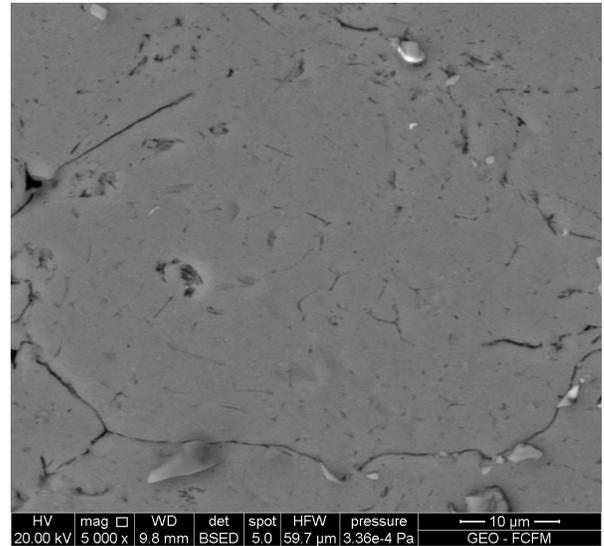


Figura 4.17: Imagen de SEM BSE con 20 wt. % Al_2O_3 angular.

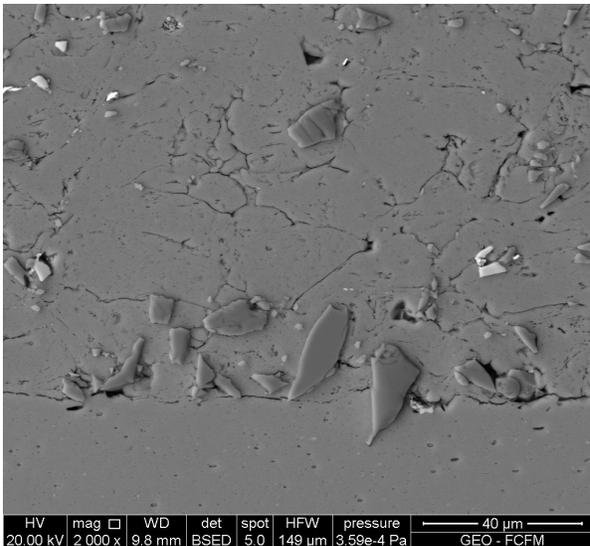


Figura 4.18: Imagen de SEM BSE con 20 wt. % Al_2O_3 angular.

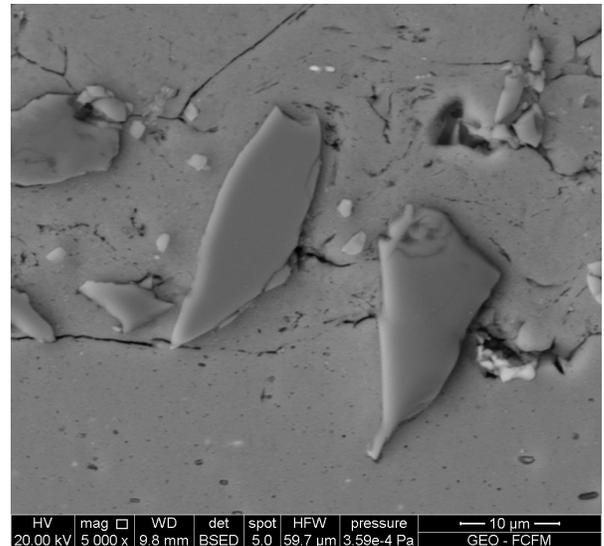


Figura 4.19: Imagen de SEM BSE con 20 wt. % Al_2O_3 angular.

Las muestras con un 20 wt. % de Al_2O_3 muestran cierto nivel de deformación plástica pero que se percibe menos, ya que al haber menos porosidad, los bordes de partículas están muy cerca, y en algunos puntos no se percibe, como se logra ver en las figuras 4.16 y 4.18. En la figura 4.17, al igual que en A1-00, se aprecian los bordes de grano, productos del ataque químico

4.1.3. CR-08

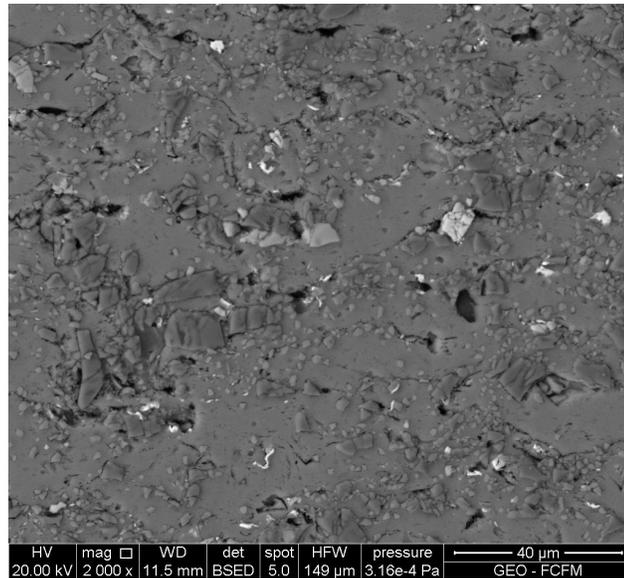


Figura 4.20: Imagen de SEM BSE con 80 wt.% Al_2O_3 angular.

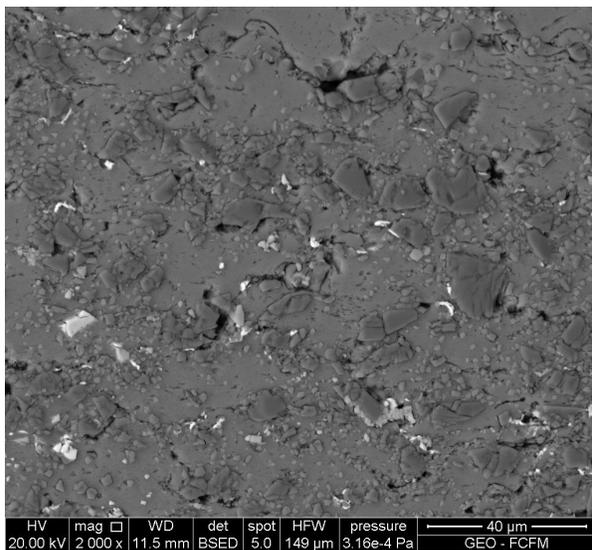


Figura 4.21: Imagen de SEM BSE con 80 wt.% Al_2O_3 angular.

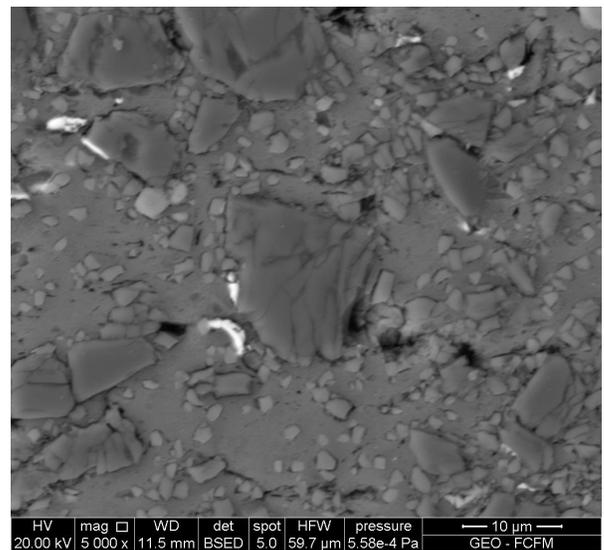


Figura 4.22: Imagen de SEM BSE con 80 wt.% Al_2O_3 angular.

Para los recubrimientos con 80 wt.% de Al_2O_3 angular, es mucho más complejo distinguir la cantidad de deformación plástica al haber mayor cantidad de partículas retenidas. En la figura 4.20 se observan partículas de un color gris claro, que están asociadas a compuestos contaminantes producto del contenido del alimentador de polvos de la máquina y por procesos posteriores como el *sputtering*. En la figura 4.21 las partículas de alúmina se encuentran en variadas formas, viendo en mayor detalle en la figura 4.22 que algunas hasta se encuentran fracturadas.

4.1.4. SP-02

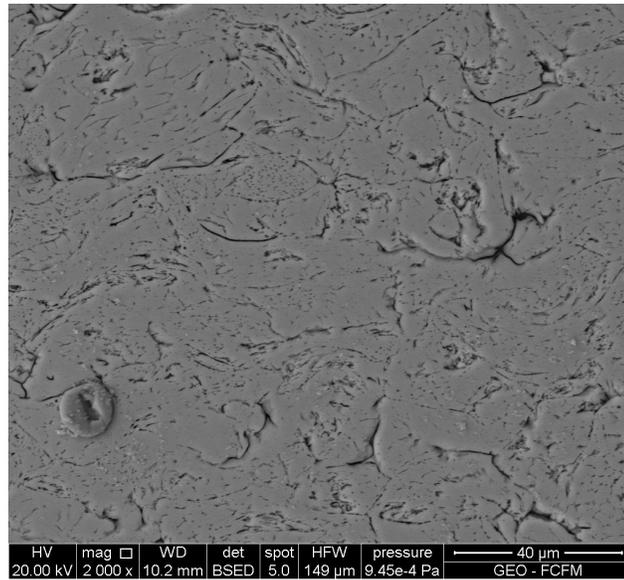


Figura 4.23: Imagen de SEM BSE con 20 wt. % Al_2O_3 esférico.

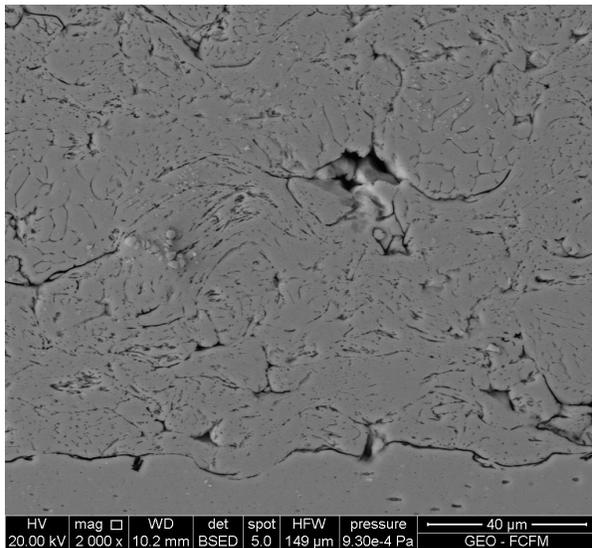


Figura 4.24: Imagen de SEM BSE con 20 wt. % Al_2O_3 esférico.

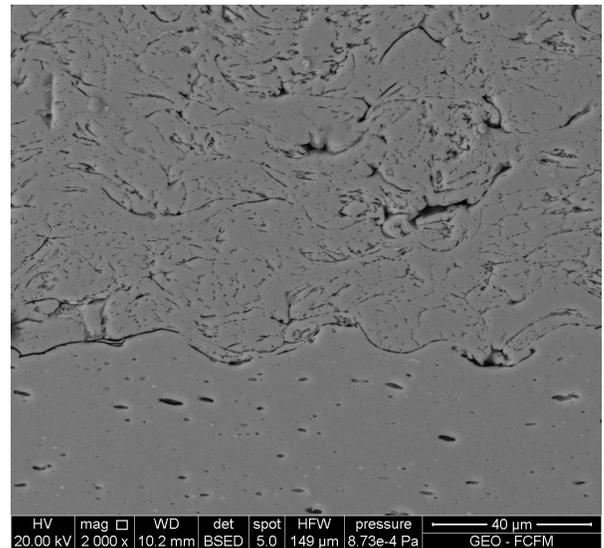


Figura 4.25: Imagen de SEM BSE con 20 wt. % Al_2O_3 esférico.

Los recubrimientos con un 20 wt. % de Al_2O_3 esférica se observan mucho más deformados. Se logra apreciar en la figura 4.23 un achatamiento de las partículas de Al , y en las figuras 4.24 y 4.25 se ven las marcas con forma circunferencial en el recubrimiento y en el sustrato, relacionado con la morfología de las partículas de alúmina que impactan sucesivamente.

4.1.5. SP-08

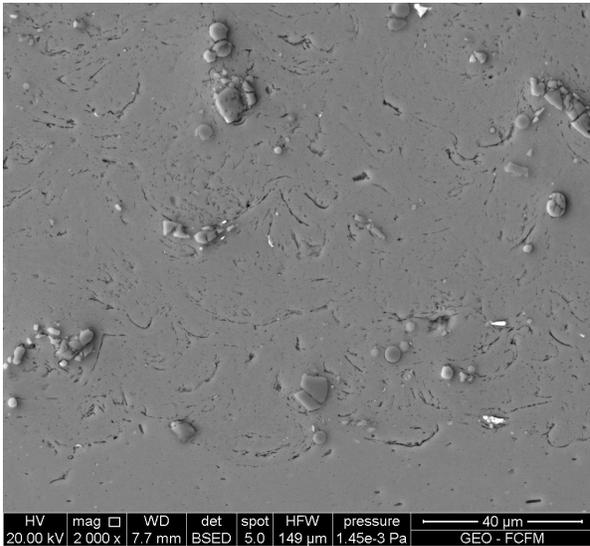


Figura 4.26: Imagen de SEM BSE con 80 wt. % Al_2O_3 esférico.

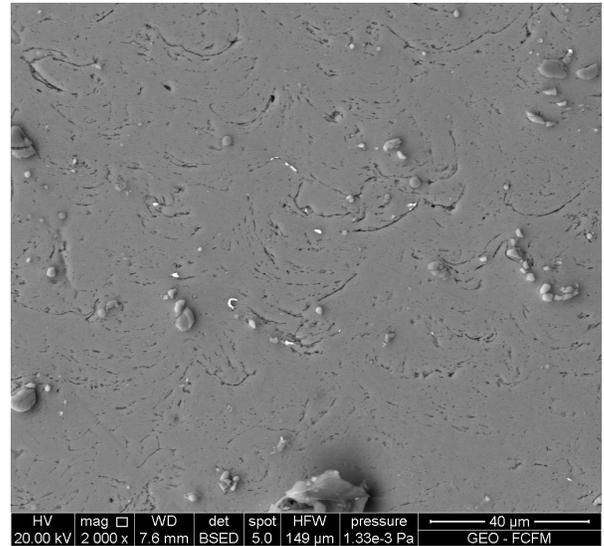


Figura 4.27: Imagen de SEM BSE con 80 wt. % Al_2O_3 esférico.

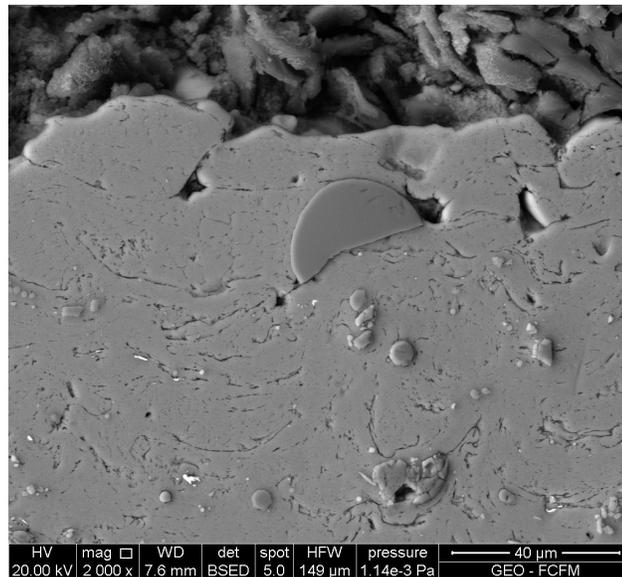


Figura 4.28: Imagen de SEM BSE con 80 wt. % Al_2O_3 esférico.

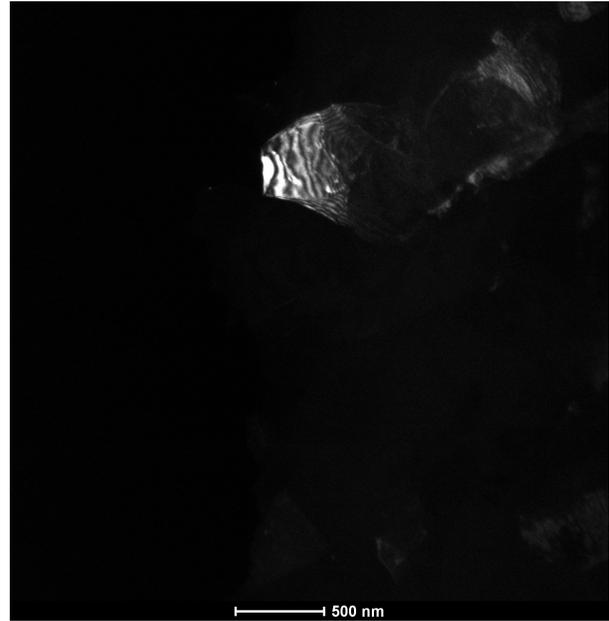
En la figura 4.26 se tiene que las partículas de Al se encuentran mayormente difuminadas en el sustrato, aunque aún se logra apreciar las indentaciones de las partículas esféricas de alúmina, como se ve de la misma manera en la figura 4.27. En la figura 4.28 una partícula de alúmina fracturada incrustada en el recubrimiento.

4.2. Muestras mediante TEM

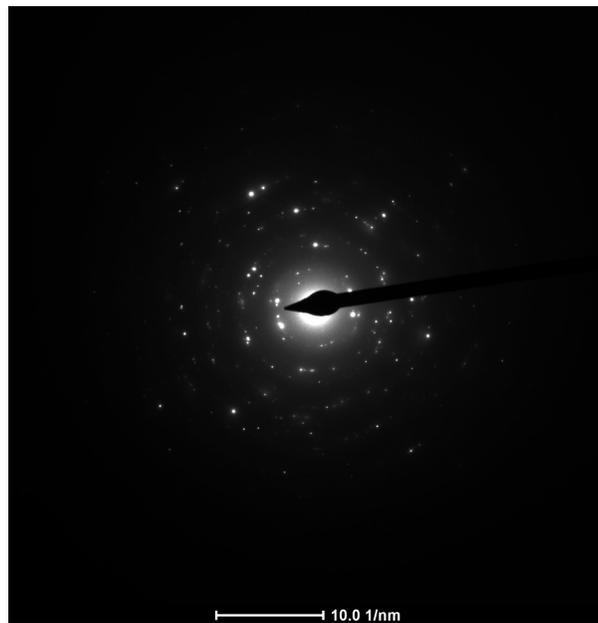
4.2.1. Al-00



(a) Imagen de TEM con 0 wt.% Al_2O_3 .



(b) Imagen de TEM con 0 wt.% Al_2O_3 de un punto difractado.



(c) Imagen de patrón de difracción.

Figura 4.29: Imágenes de TEM de Al con su patrón de difracción.

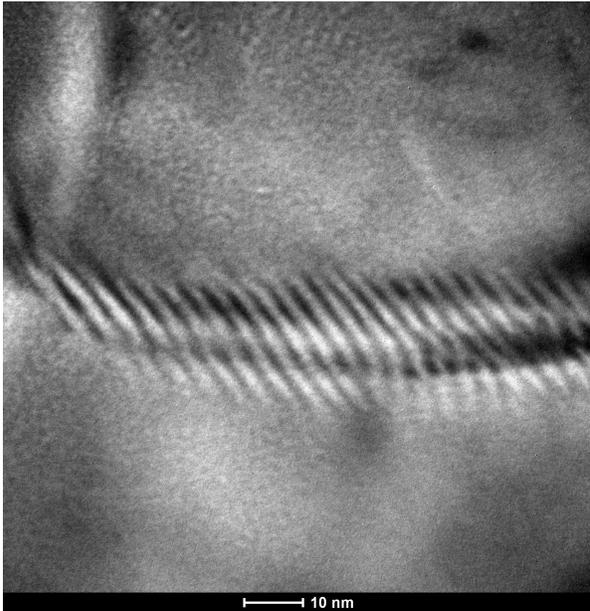


Figura 4.30: Imagen de TEM con 0 wt. % Al_2O_3 .

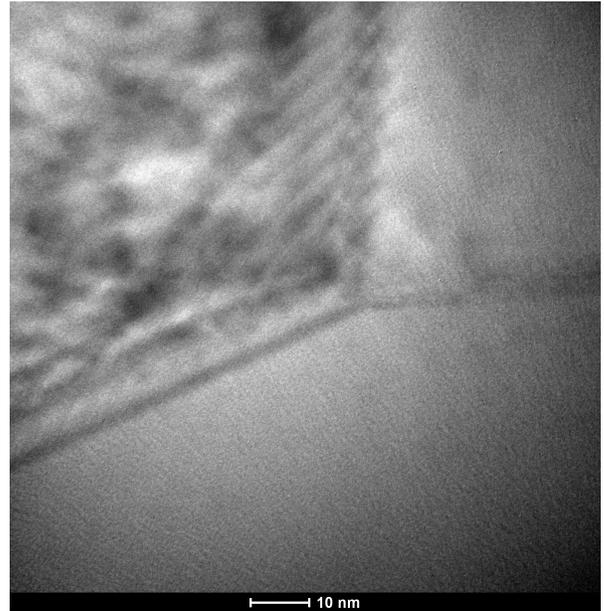


Figura 4.31: Imagen de TEM con 0 wt. % Al_2O_3 .

Se observan granos con morfología irregular, no muy bien definida, con bordes muy poco claros en la figura 4.29. En las figuras 4.30 y 4.31 se tiene un borde de grano magnificado, con un patrón de muaré en él. Esto es significado de que los granos se encuentran solapados entre ellos y además que tiene otra orientación, distinto al plano de la imagen.

4.2.2. CR-02

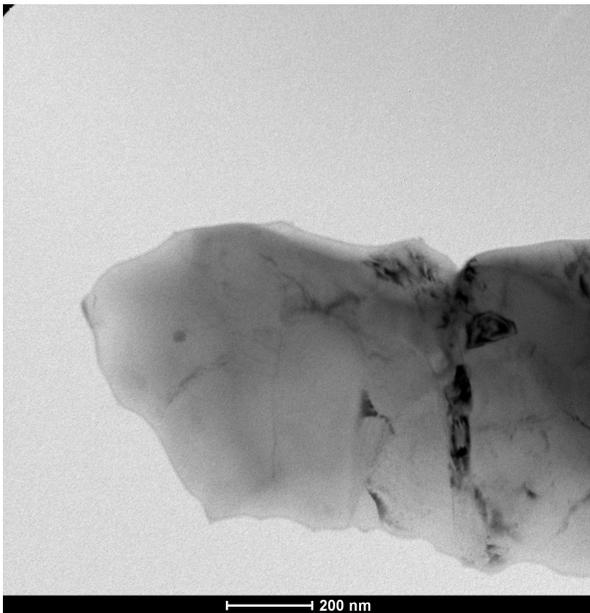


Figura 4.32: Imagen de TEM con 20 wt. % Al_2O_3 angular.

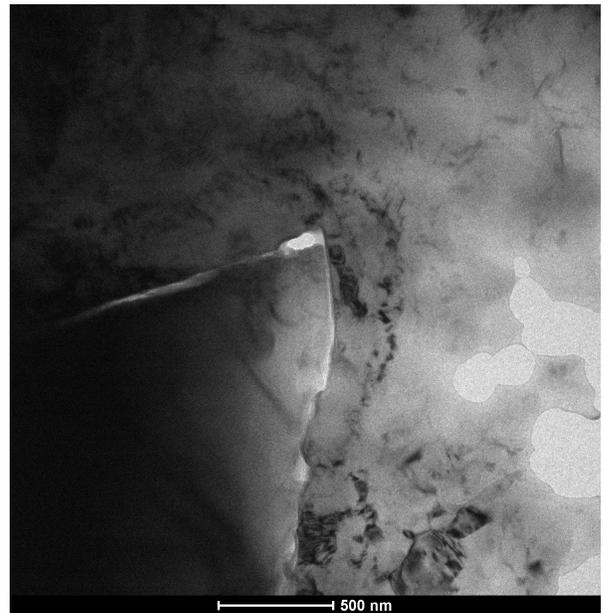


Figura 4.33: Imagen de TEM con 20 wt. % Al_2O_3 angular.

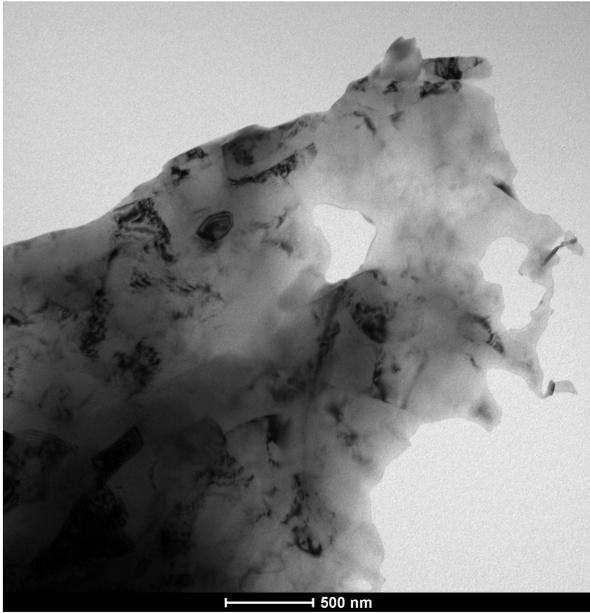


Figura 4.34: Imagen de TEM con 20 wt. % Al_2O_3 angular.

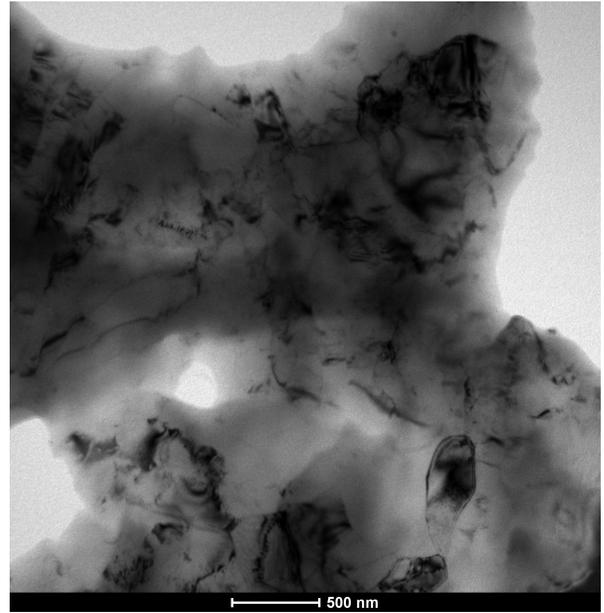


Figura 4.35: Imagen de TEM con 20 wt. % Al_2O_3 angular.

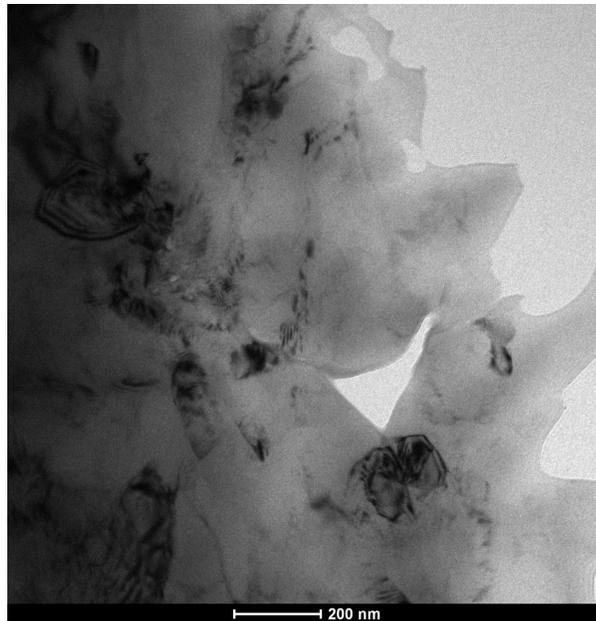


Figura 4.36: Imagen de TEM con 20 wt. % Al_2O_3 angular.

Se logra apreciar distintas partículas adheridas, donde en la imagen 4.32 se ve una partícula de Al con dislocaciones y en la imagen 4.33 una partícula de Al_2O_3 angular incrustado. En las figuras 4.34, 4.35 y 4.36 se tiene una uniformidad de los granos más hacia los bordes que hacia el centro de la partícula.

4.2.3. CR-08

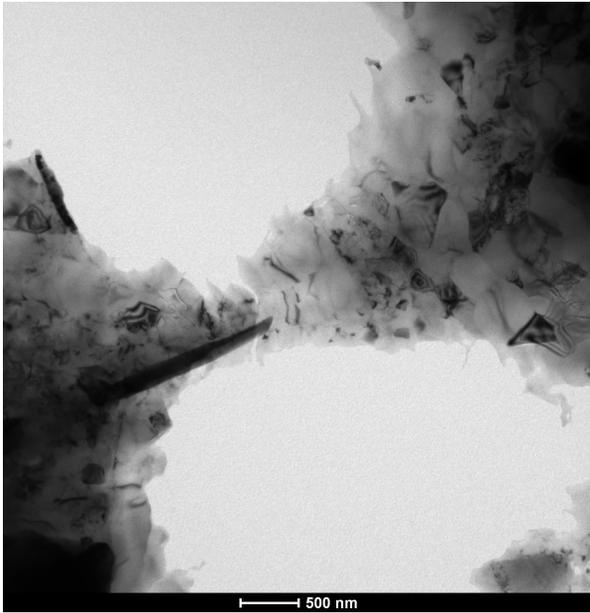


Figura 4.37: Imagen de TEM con 80 wt. % Al_2O_3 angular.

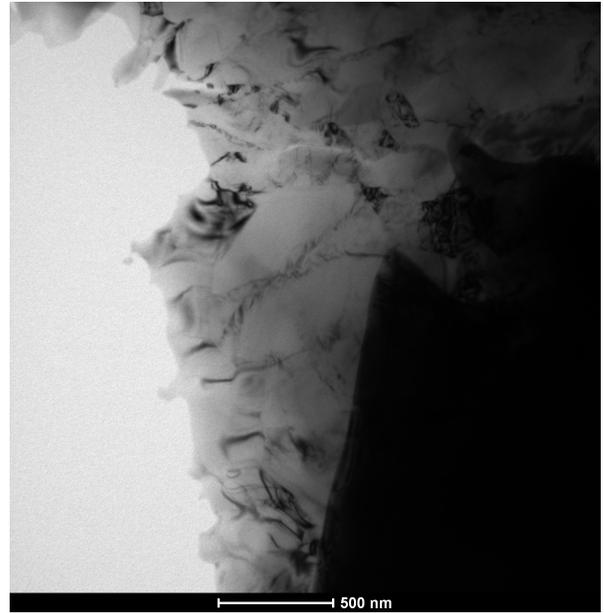


Figura 4.38: Imagen de TEM con 80 wt. % Al_2O_3 angular.

En las figuras 4.37 y 4.38 se aprecia un tamaño de grano menor con respecto a los recubrimientos CR-02 (figura 4.34), orientado hacia los bordes.

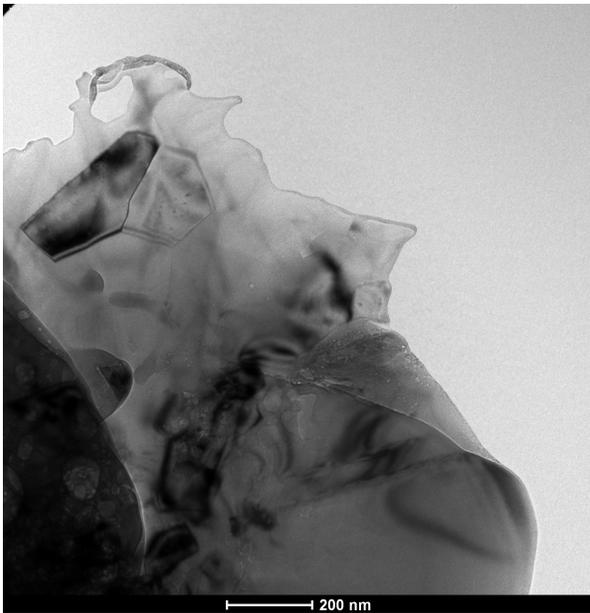


Figura 4.39: Imagen de TEM con 80 wt. % Al_2O_3 angular.

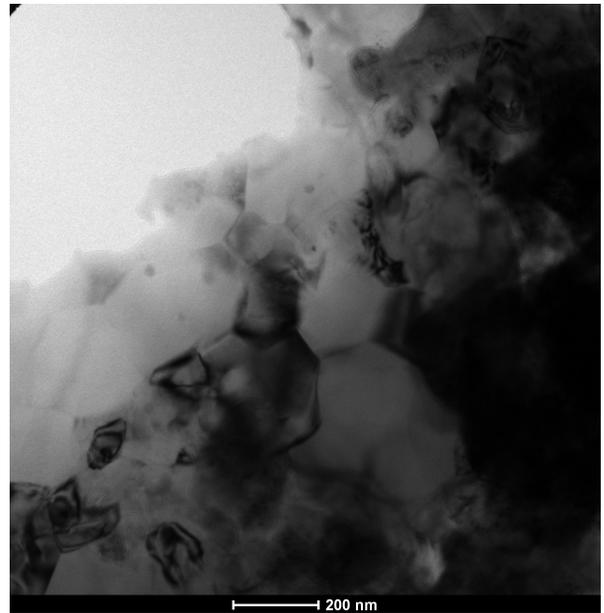


Figura 4.40: Imagen de TEM con 80 wt. % Al_2O_3 angular.

En las partículas de aluminio se logran ver algunas dislocaciones difuminadas y un refinamiento de grano (figura 4.39 y figura 4.40 respectivamente).

4.2.4. SP-02

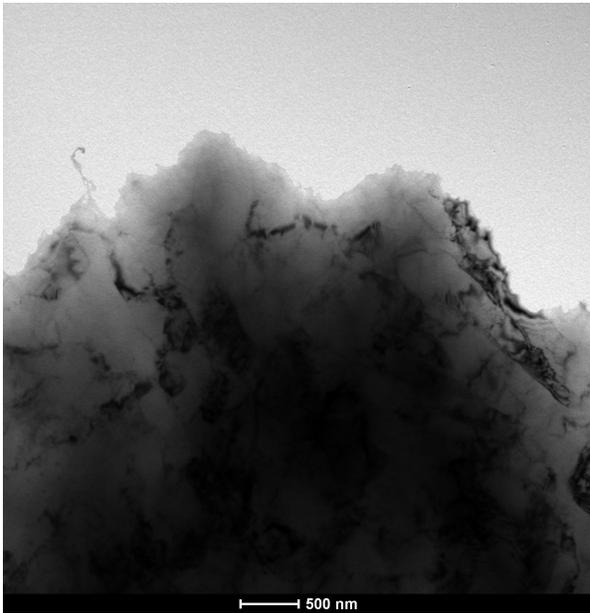


Figura 4.41: Imagen de TEM con 20 wt. % Al_2O_3 esférico.



Figura 4.42: Imagen de TEM con 20 wt. % Al_2O_3 esférico.

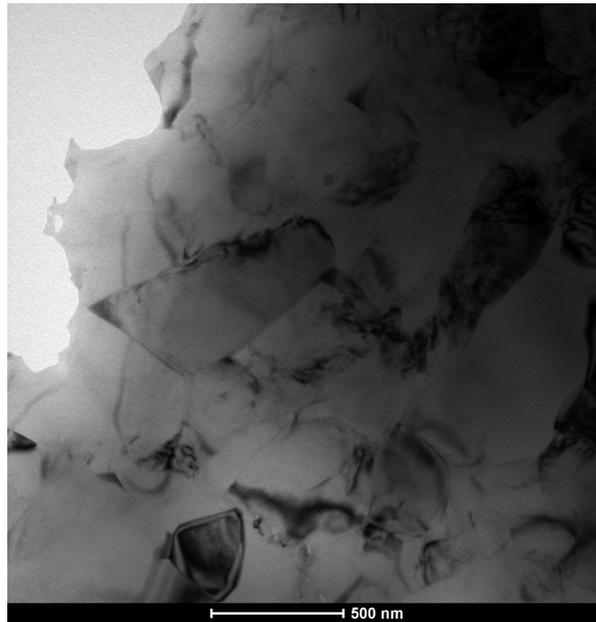


Figura 4.43: Imagen de TEM con 20 wt. % Al_2O_3 esférico.

En las figuras 4.41 se ven partículas con una baja densidad de dislocaciones, que se aprecian mejor en la figura 4.42.

4.2.5. SP-08

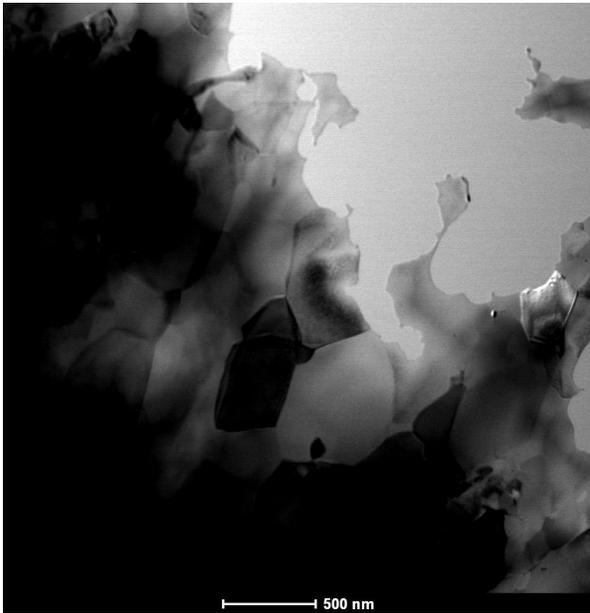


Figura 4.44: Imagen de TEM con 80 wt. % Al_2O_3 esférico.

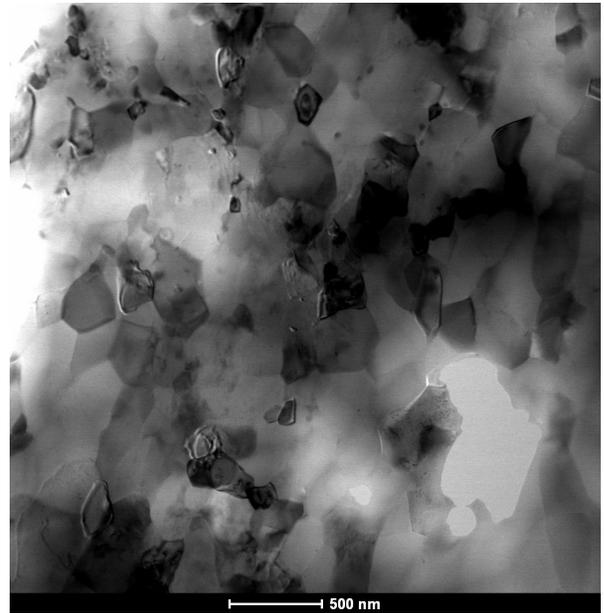


Figura 4.45: Imagen de TEM con 80 wt. % Al_2O_3 esférico.

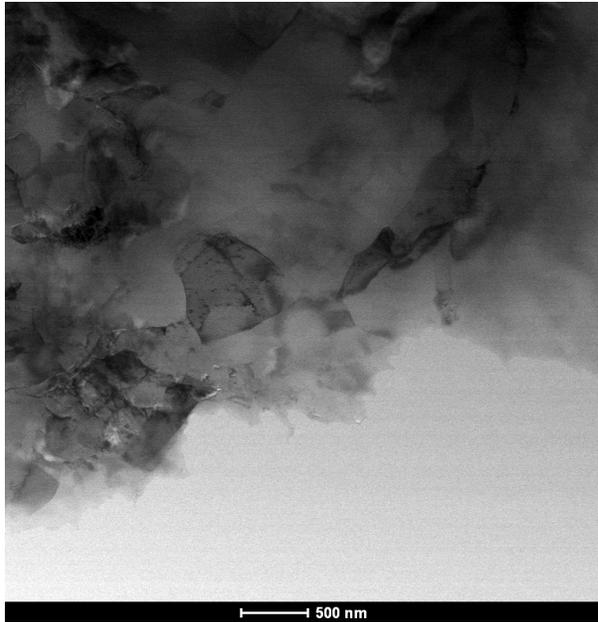


Figura 4.46: Imagen de TEM con 80 wt. % Al_2O_3 esférico.

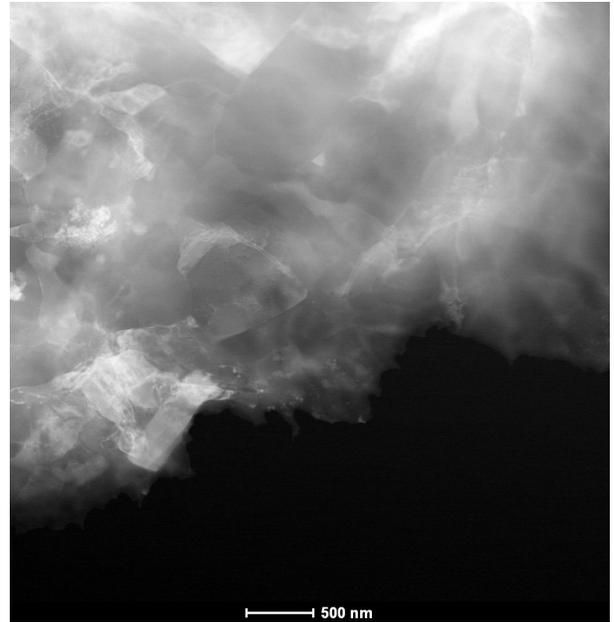
Existe un tamaño de grano uniforme equiaxiadas que se aprecian en todas las imágenes.

4.3. Muestras mediante STEM

4.3.1. Al-00

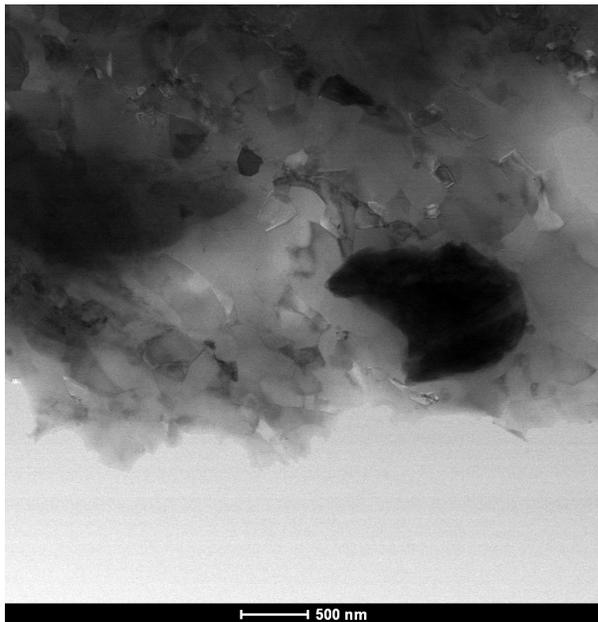


(a) Imagen del campo claro.

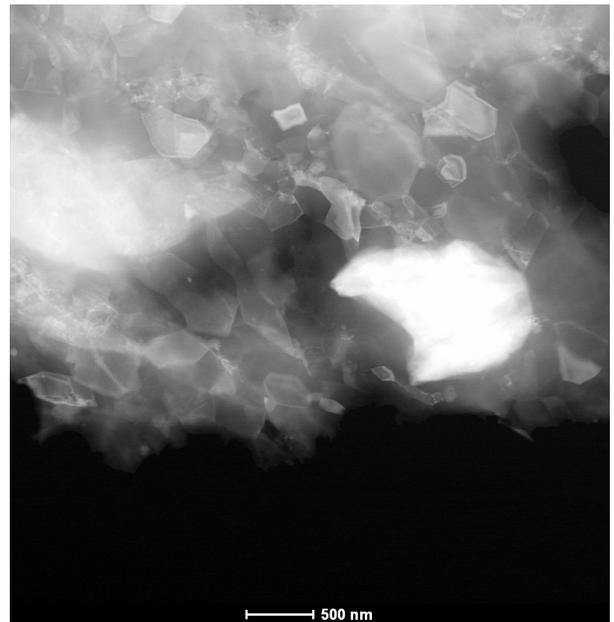


(b) Imagen del campo oscuro.

Figura 4.47: Imagen de STEM con 0 wt. % Al_2O_3 .

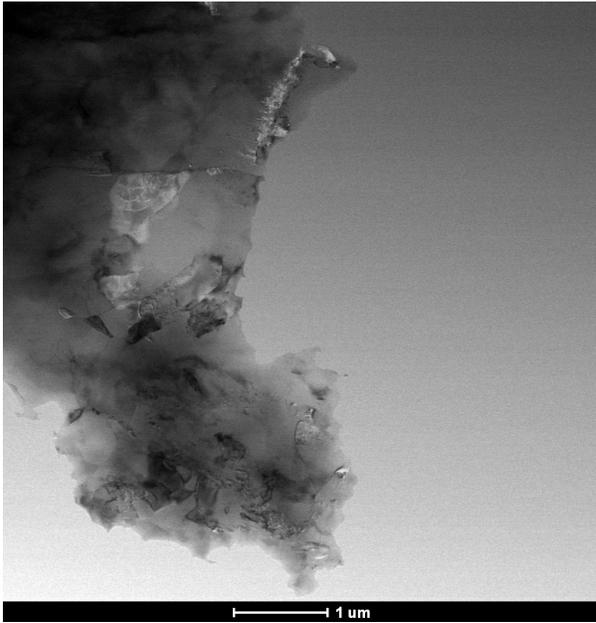


(a) Imagen del campo claro.

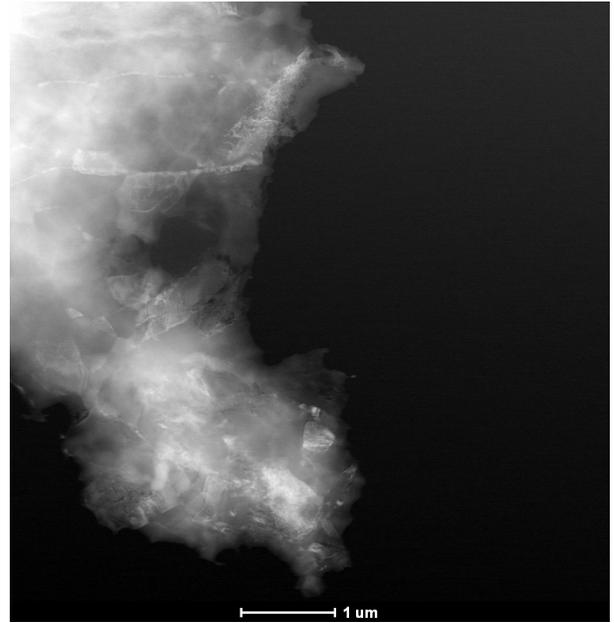


(b) Imagen del campo oscuro.

Figura 4.48: Imagen de STEM con 0 wt. % Al_2O_3 .

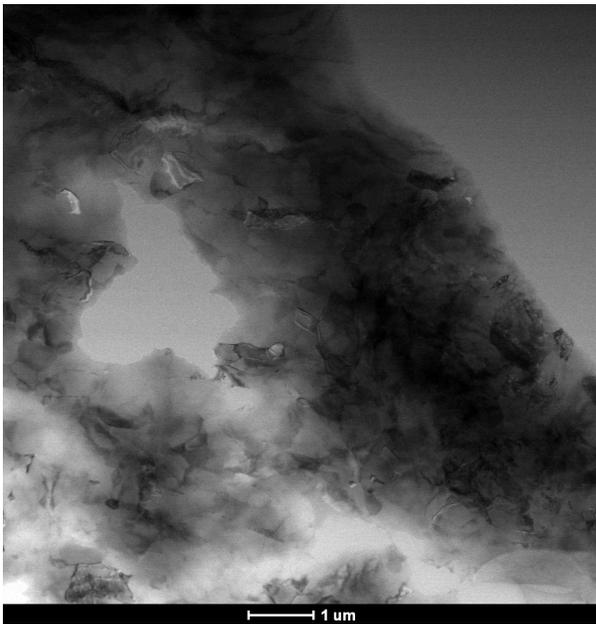


(a) Imagen del campo claro.

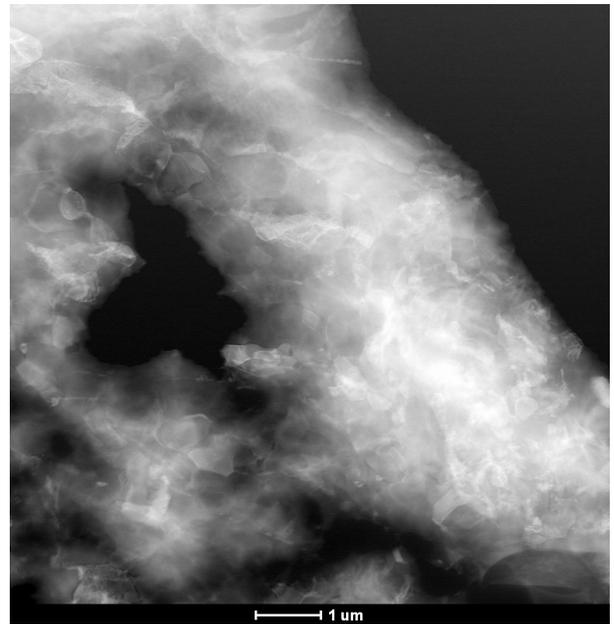


(b) Imagen del campo oscuro.

Figura 4.49: Imagen de STEM con 0 wt. % Al_2O_3 .

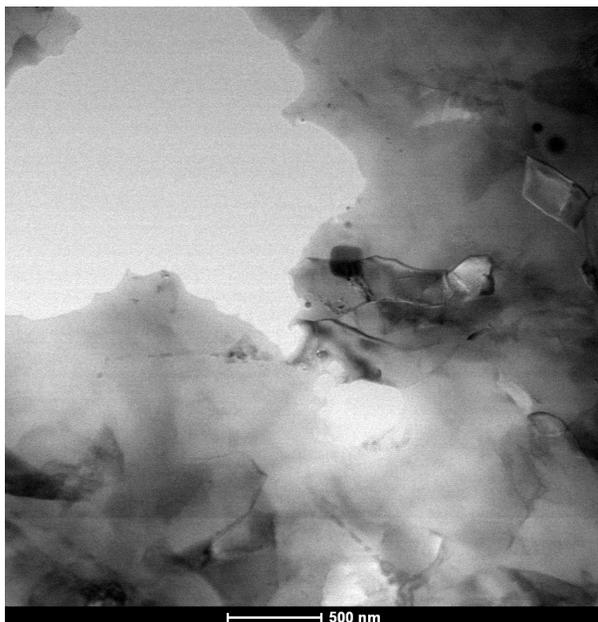


(a) Imagen del campo claro.

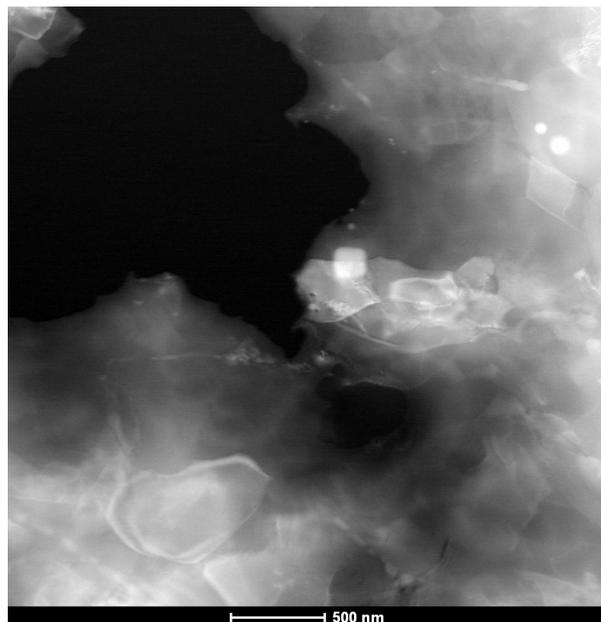


(b) Imagen del campo oscuro.

Figura 4.50: Imagen de STEM con 0 wt. % Al_2O_3 .



(a) Imagen del campo claro.

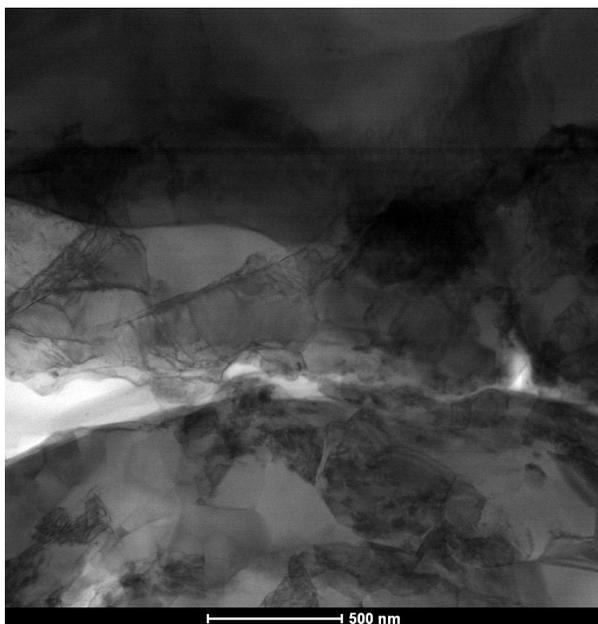


(b) Imagen del campo oscuro.

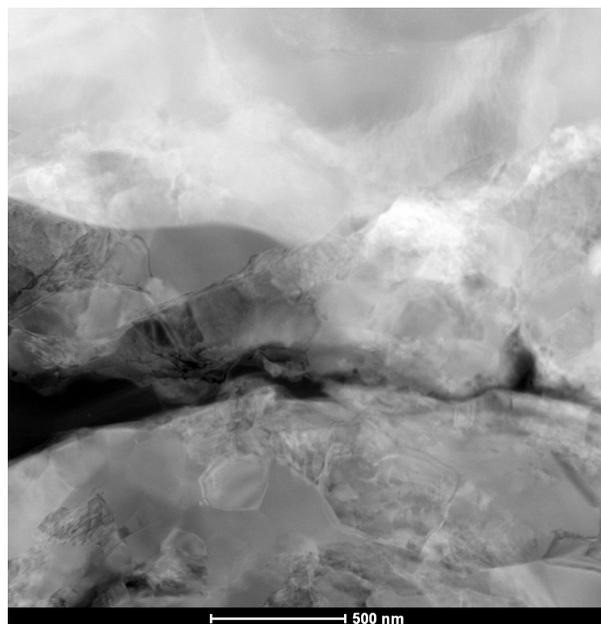
Figura 4.51: Imagen de STEM con 0 wt. % Al_2O_3 .

En las imágenes de STEM se aprecia con mayor detalle tamaño y bordes de grano y dislocaciones presentes. En la figura 4.47 se aprecia en mayor medida que existen zonas con una mayor densidad de dislocaciones con respecto a otras, viéndose de manera heterogénea.

4.3.2. CR-02



(a) Imagen del campo claro.

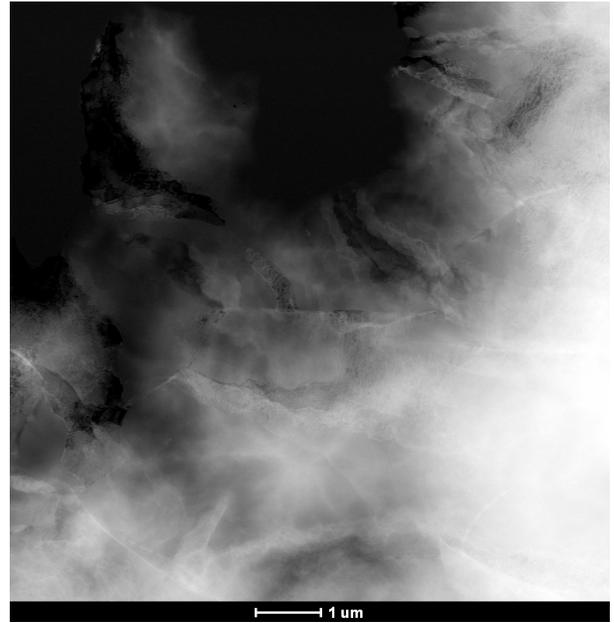


(b) Imagen del campo oscuro.

Figura 4.52: Imagen de STEM con 20 wt. % Al_2O_3 angular.



(a) Imagen del campo claro.



(b) Imagen del campo oscuro.

Figura 4.53: Imagen de STEM con 20 wt. % Al_2O_3 angular.

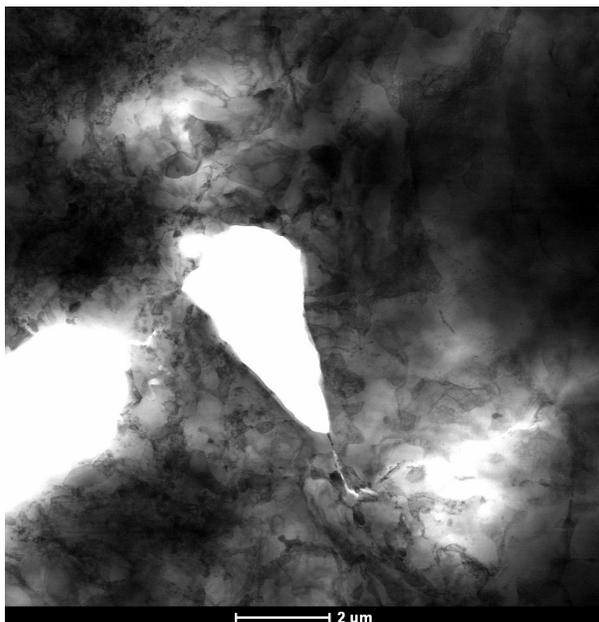


(a) Imagen del campo claro.

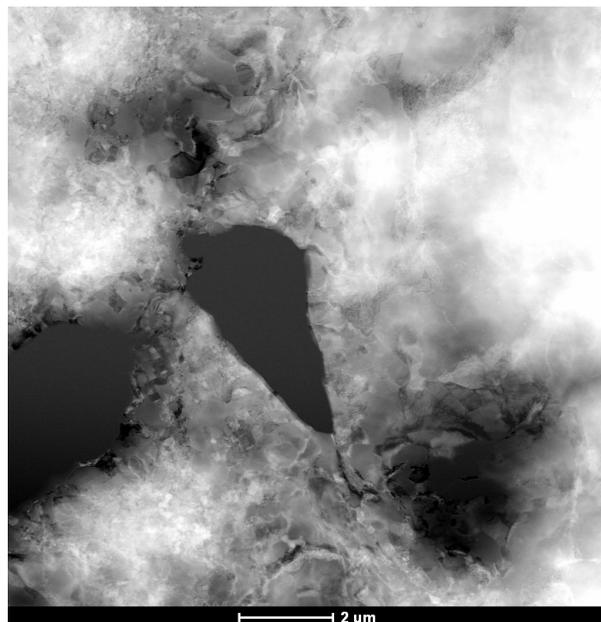


(b) Imagen del campo oscuro.

Figura 4.54: Imagen de STEM con 20 wt. % Al_2O_3 angular.



(a) Imagen del campo claro.

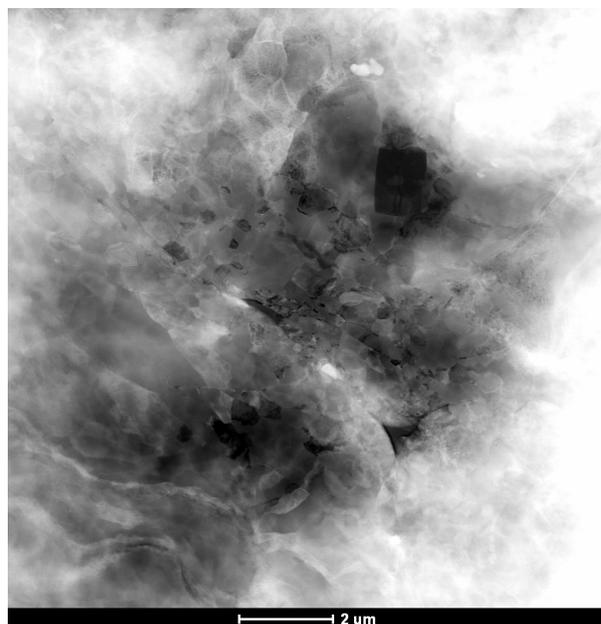


(b) Imagen del campo oscuro.

Figura 4.55: Imagen de STEM con 20 wt. % Al_2O_3 angular.

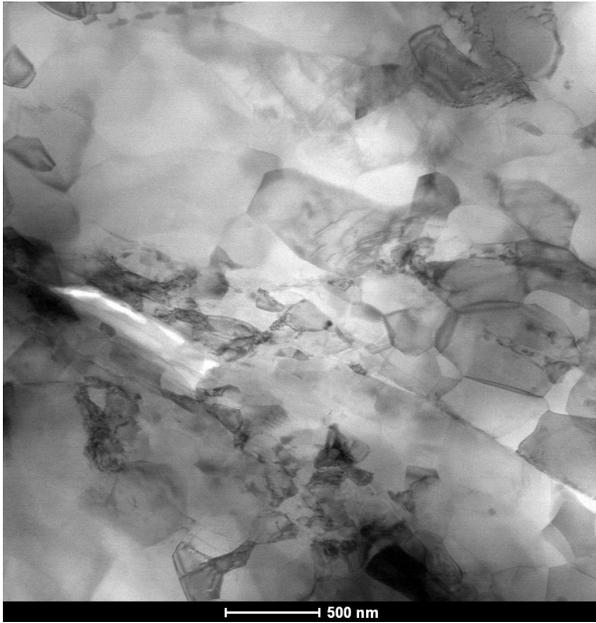


(a) Imagen del campo claro.

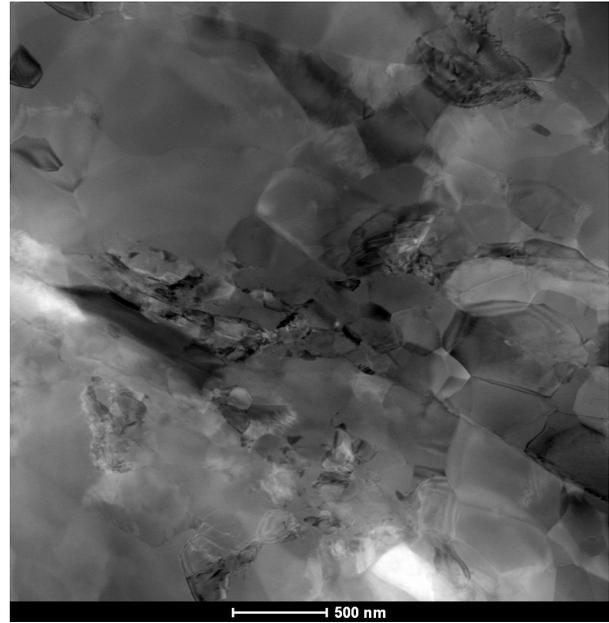


(b) Imagen del campo oscuro.

Figura 4.56: Imagen de STEM con 20 wt. % Al_2O_3 angular.



(a) Imagen del campo claro.



(b) Imagen del campo oscuro.

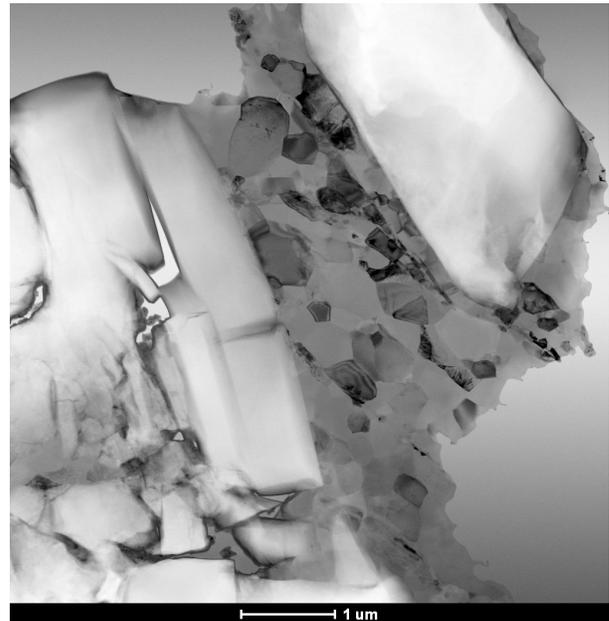
Figura 4.57: Imagen de STEM con 20 wt. % Al_2O_3 angular.

En la figura 4.52 se observa un borde de partícula, donde se ve que más cerca de él, es mayor la densidad de dislocaciones y los granos son de menor tamaño, lo que muestra signos de mayor deformación plástica. Esto también se puede observar en las figuras 4.56 y 4.57. En la figura 4.55 se aprecia hacia el exterior de la partícula. En la imagen 4.53 se ve unas estructuras alargadas con una alta densidad de dislocaciones.

4.3.3. CR-08



(a) Imagen del campo claro.



(b) Imagen del campo oscuro.

Figura 4.58: Imagen de STEM con 80 wt. % Al_2O_3 angular.



(a) Imagen del campo claro.

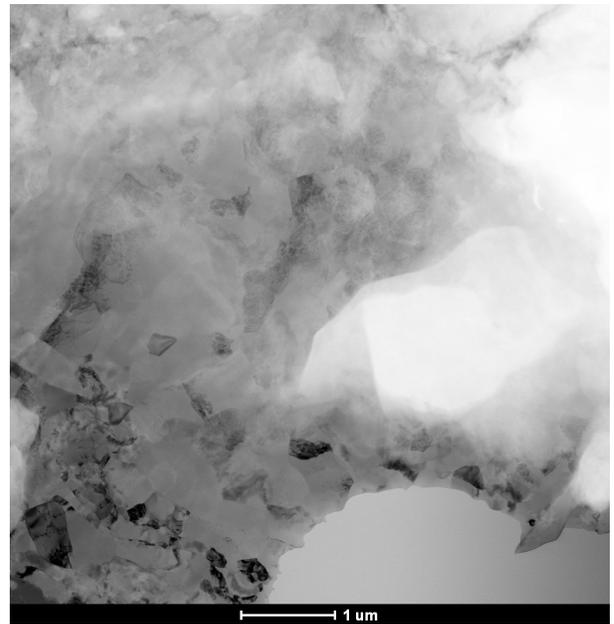


(b) Imagen del campo oscuro.

Figura 4.59: Imagen de STEM con 80 wt. % Al_2O_3 angular.

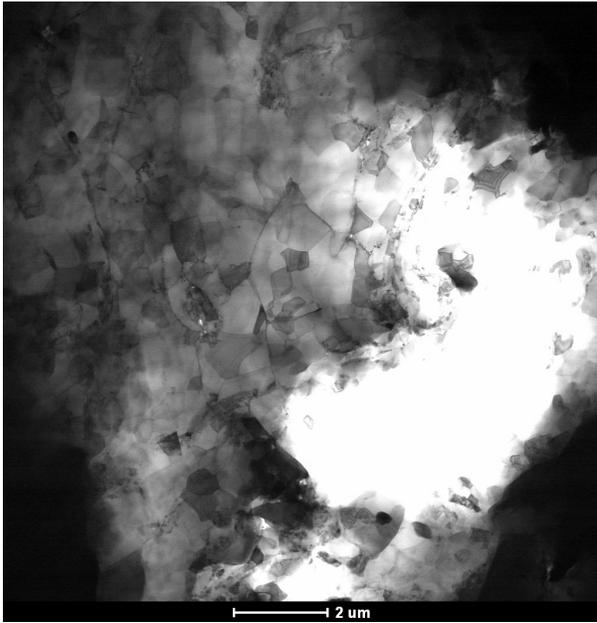


(a) Imagen del campo claro.

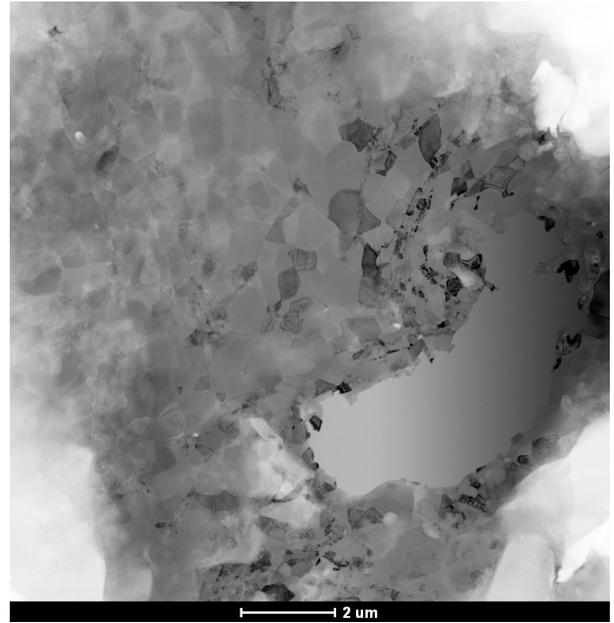


(b) Imagen del campo oscuro.

Figura 4.60: Imagen de STEM con 80 wt. % Al_2O_3 angular.

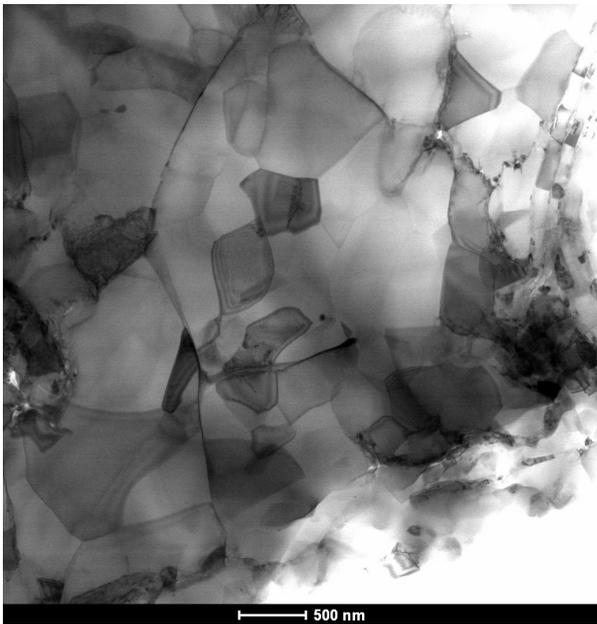


(a) Imagen del campo claro.

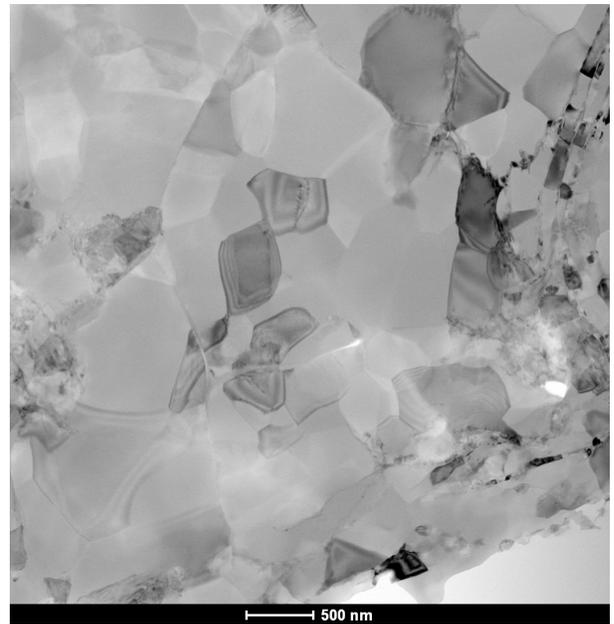


(b) Imagen del campo oscuro.

Figura 4.61: Imagen de STEM con 80 wt. % Al_2O_3 angular.

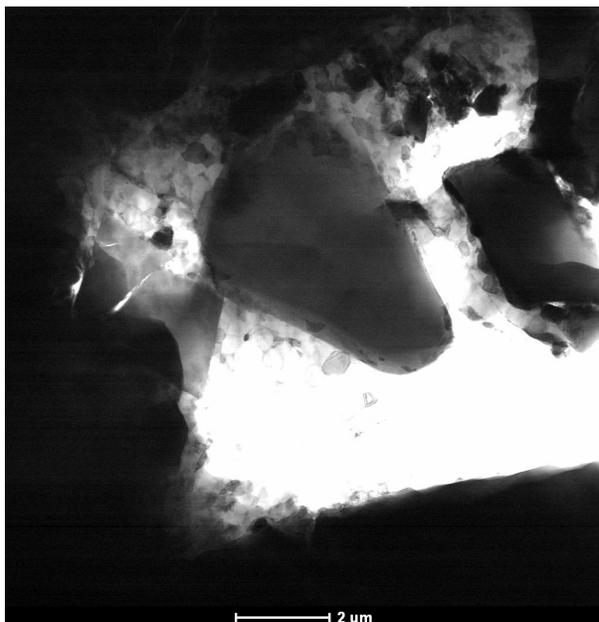


(a) Imagen del campo claro.

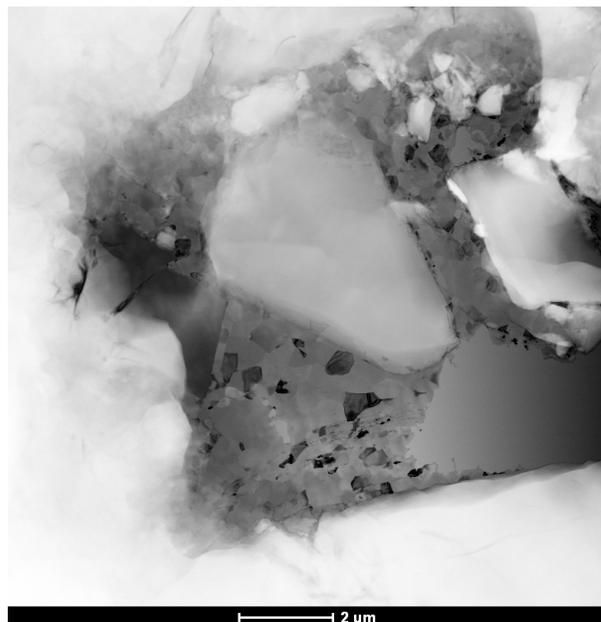


(b) Imagen del campo oscuro.

Figura 4.62: Imagen de STEM con 80 wt. % Al_2O_3 angular.



(a) Imagen del campo claro.

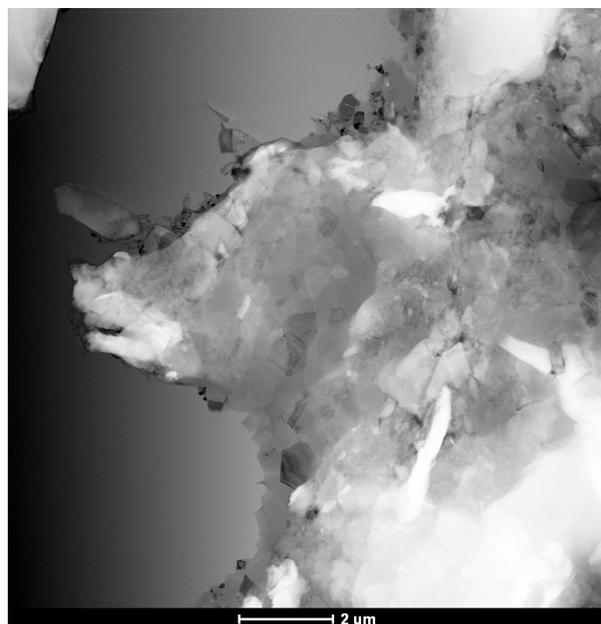


(b) Imagen del campo oscuro.

Figura 4.63: Imagen de STEM con 80 wt. % Al_2O_3 angular.



(a) Imagen del campo claro.

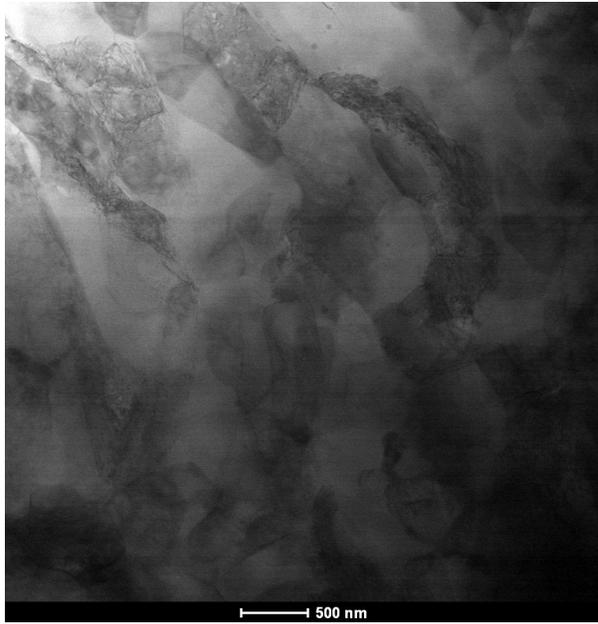


(b) Imagen del campo oscuro.

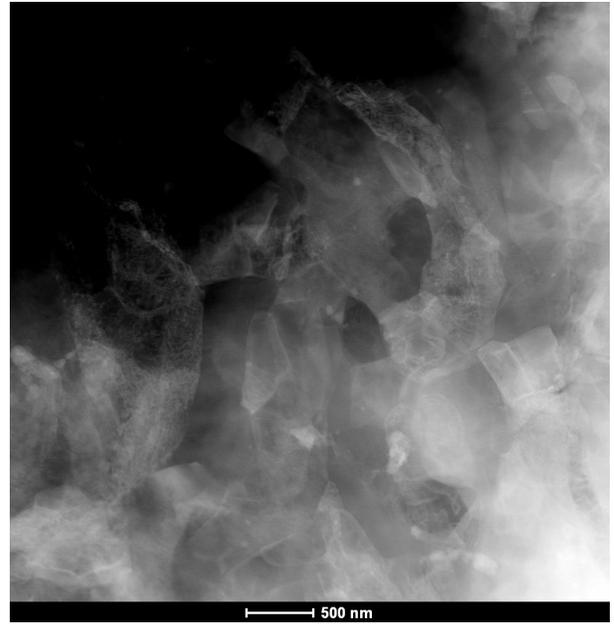
Figura 4.64: Imagen de STEM con 80 wt. % Al_2O_3 angular.

Similar a las muestras CR-02, estas también muestran una reducción en tamaño de grano cerca de los bordes de partículas. Sin embargo, en las muestras CR-08 al haber más Al_2O_3 , en la imagen 4.58 se ve en mejor medida que la reducción de tamaño también se da con bordes de partículas de aluminio con alúmina. Al costado derecho de la imagen 4.62 se tienen granos alargados, formando una estructura tipo escalera.

4.3.4. SP-02



(a) Imagen del campo claro.

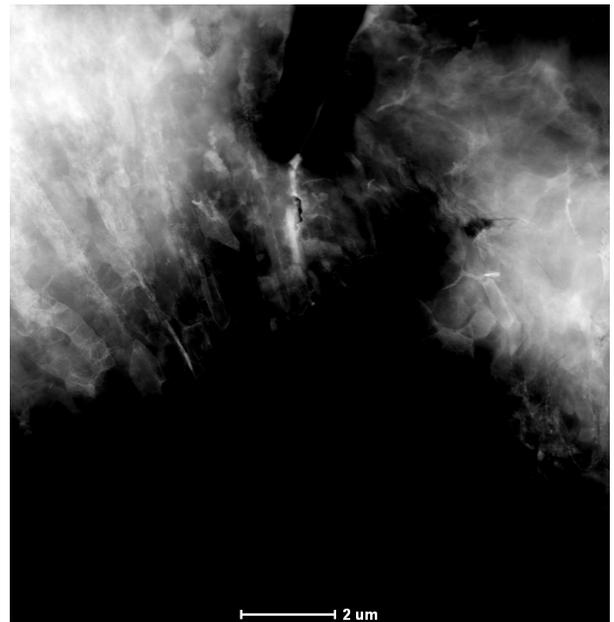


(b) Imagen del campo oscuro.

Figura 4.65: Imagen de STEM con 20 wt. % Al_2O_3 esférico.

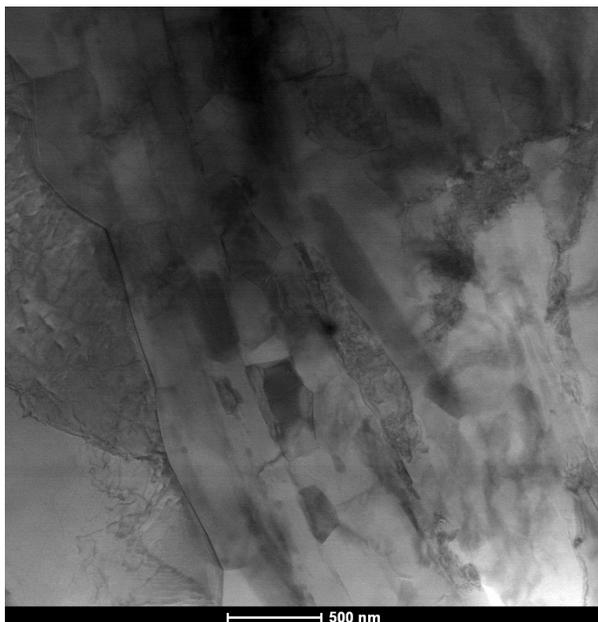


(a) Imagen del campo claro.



(b) Imagen del campo oscuro.

Figura 4.66: Imagen de STEM con 20 wt. % Al_2O_3 esférico.

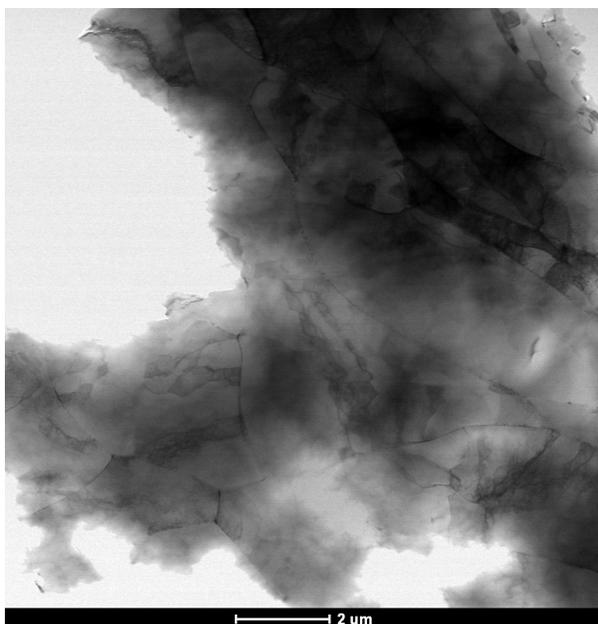


(a) Imagen del campo claro.



(b) Imagen del campo oscuro.

Figura 4.67: Imagen de STEM con 20 wt. % Al_2O_3 esférico.



(a) Imagen del campo claro.

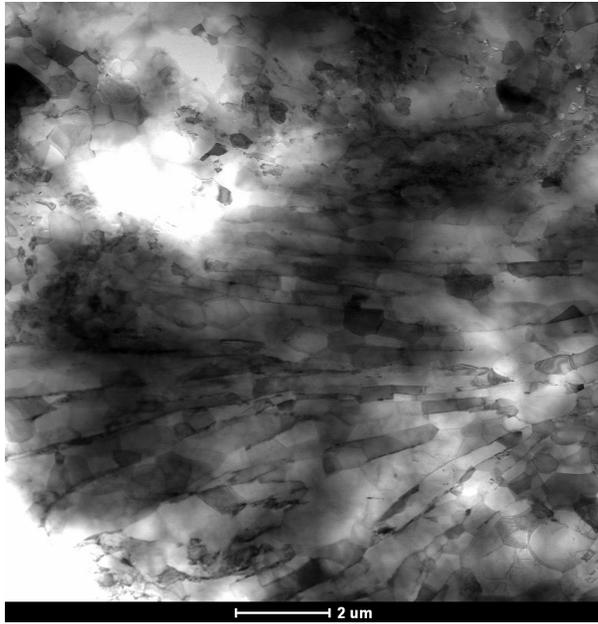


(b) Imagen del campo oscuro.

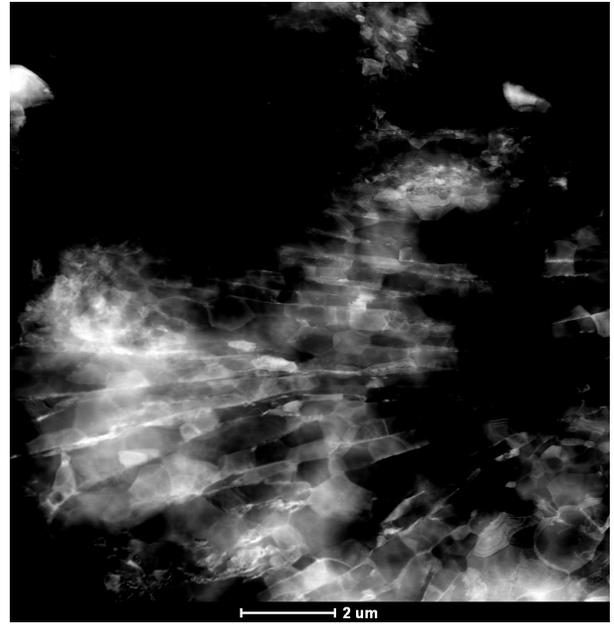
Figura 4.68: Imagen de STEM con 20 wt. % Al_2O_3 esférico.

Para estas muestras, la densidad de dislocaciones es de consideración mayor, como se puede ver en las imágenes 4.65 y 4.66. Como ya se ha repetido, en bordes de partículas, existe una reducción en el tamaño de grano, y como se puede ver en la figura 4.67, también se ven granos alargados a lo largo del borde.

4.3.5. SP-08

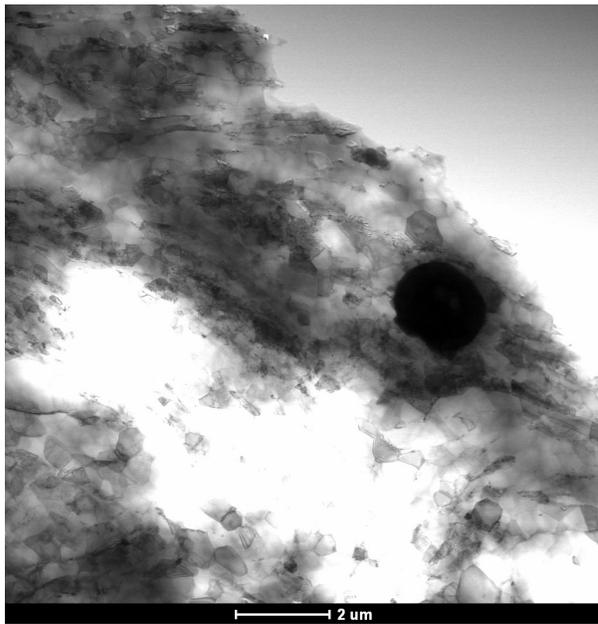


(a) Imagen del campo claro.

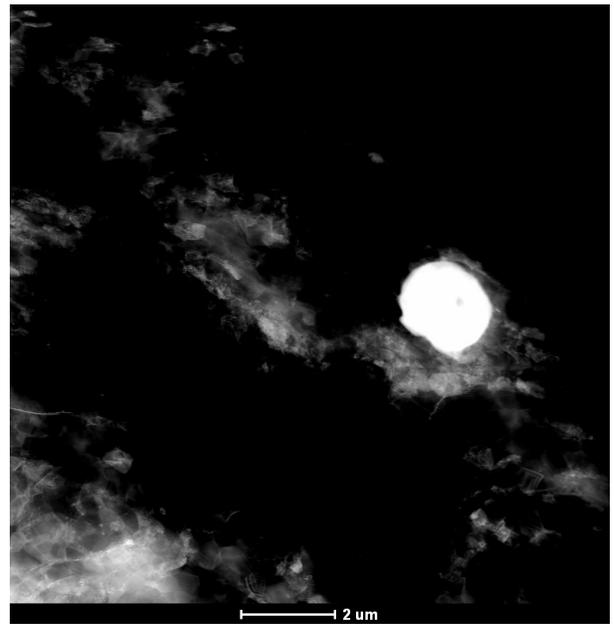


(b) Imagen del campo oscuro.

Figura 4.69: Imagen de STEM con 80 wt. % Al_2O_3 esférico.

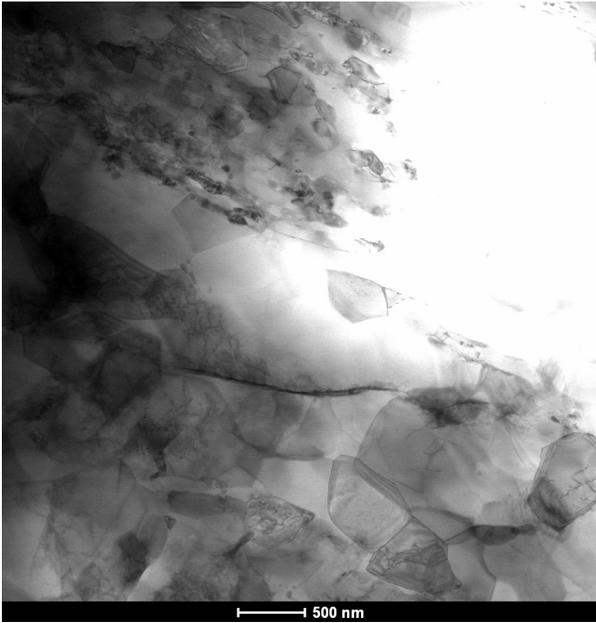


(a) Imagen del campo claro.



(b) Imagen del campo oscuro.

Figura 4.70: Imagen de STEM con 80 wt. % Al_2O_3 esférico.

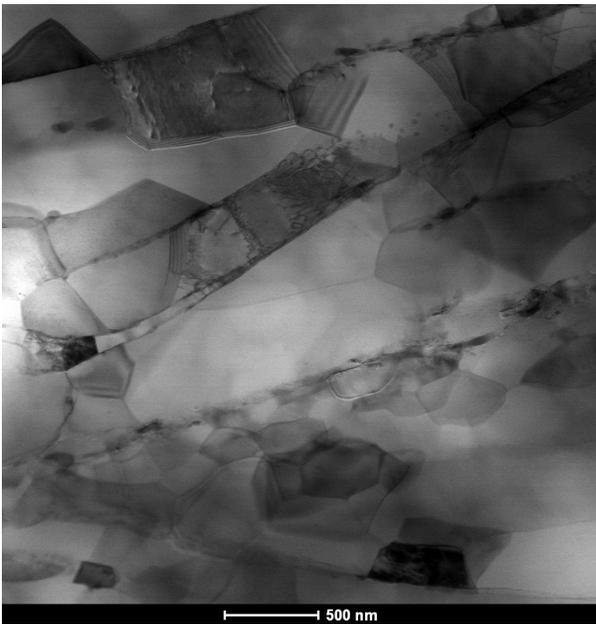


(a) Imagen del campo claro.



(b) Imagen del campo oscuro.

Figura 4.71: Imagen de STEM con 80 wt. % Al_2O_3 esférico.



(a) Imagen del campo claro.



(b) Imagen del campo oscuro.

Figura 4.72: Imagen de STEM con 80 wt. % Al_2O_3 esférico.



(a) Imagen del campo claro.

(b) Imagen del campo oscuro.

Figura 4.73: Imagen de STEM con 80 wt. % Al_2O_3 esférico.

La estructura de granos alargados se ve en mucha mayor medida en las muestras SP-08, siendo observadas en las imágenes 4.69, 4.70 y 4.72. En la figura 4.73 se aprecia con gran detalle un grano con una alta densidad de dislocaciones en él.

4.4. Porosidad

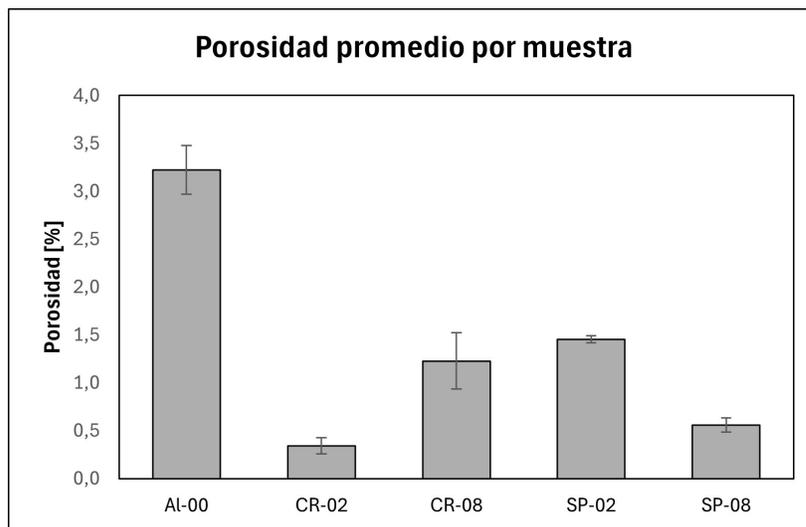
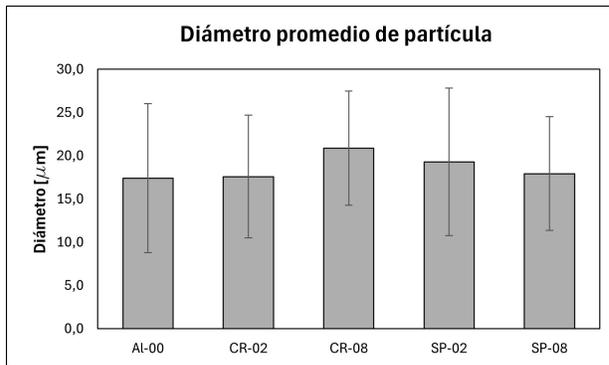


Figura 4.74: Gráfico de la porosidad de cada muestra estudiada.

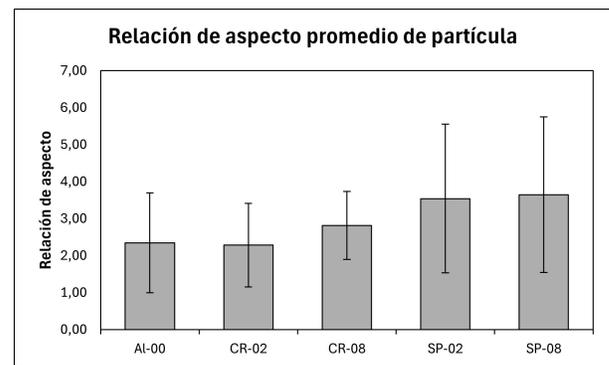
Tabla 4.1: Porosidad promedio de cada muestra con sus desviaciones estándar.

Muestra	Porosidad
Al-00	3,22 % \pm 0,25 %
CR-02	0,34 % \pm 0,08 %
CR-08	1,23 % \pm 0,29 %
SP-02	1,46 % \pm 0,04 %
SP-08	0,56 % \pm 0,08 %

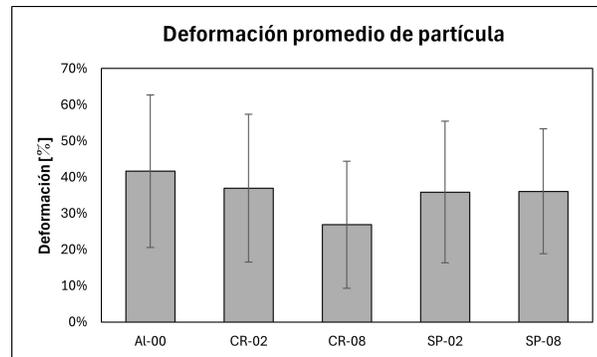
4.5. Tamaño y deformación de partícula



(a) Gráfico del diámetro promedio de partículas por cada muestra.



(b) Gráfico de la relación de aspecto promedio de partículas por cada muestra.



(c) Gráfico de la deformación promedio de partículas por cada muestra.

Figura 4.75: Mediciones asociadas al tamaño de partícula de las muestras.

Tabla 4.2: Diámetro promedio, relación de aspecto promedio y deformación promedio de partículas de cada muestra.

Muestra	Diámetro [μm]	Relación de aspecto	Deformación [%]
AI-00	17,4±8,6	2,34±1,35	42±21
CR-02	17,6±7,1	2,28±1,13	37±20
CR-08	20,9±6,6	2,81±0,92	27±18
SP-02	19,3±8,5	3,54±2,01	36±20
SP-08	17,9±6,6	3,65±2,1	36±17

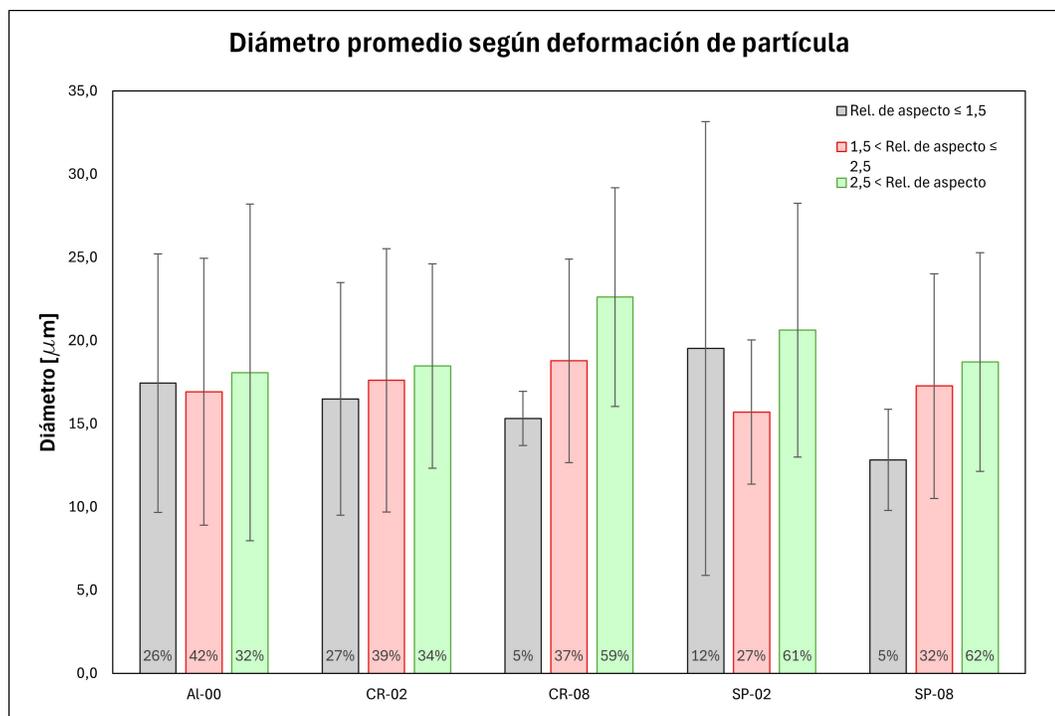


Figura 4.76: Diámetro promedio de la segmentación de deformación de partículas según RA.

Tabla 4.3: Diámetros promedio de cada muestra segmentado por tipo de deformación de partículas según RA.

Muestra	Diámetro [μm]		
	Rel. de aspecto $\leq 1,5$	1,5 < Rel. de aspecto $\leq 2,5$	2,5 < Rel. de aspecto
AI-00	17,4±7,8	16,9±8,0	18,1±10,1
CR-02	16,5±7,0	17,6±7,9	18,5±6,1
CR-08	15,3±1,6	18,8±6,1	22,6±6,6
SP-02	19,5±13,6	15,7±4,3	20,6±7,6
SP-08	12,8±3,0	17,3±6,8	18,7±6,6

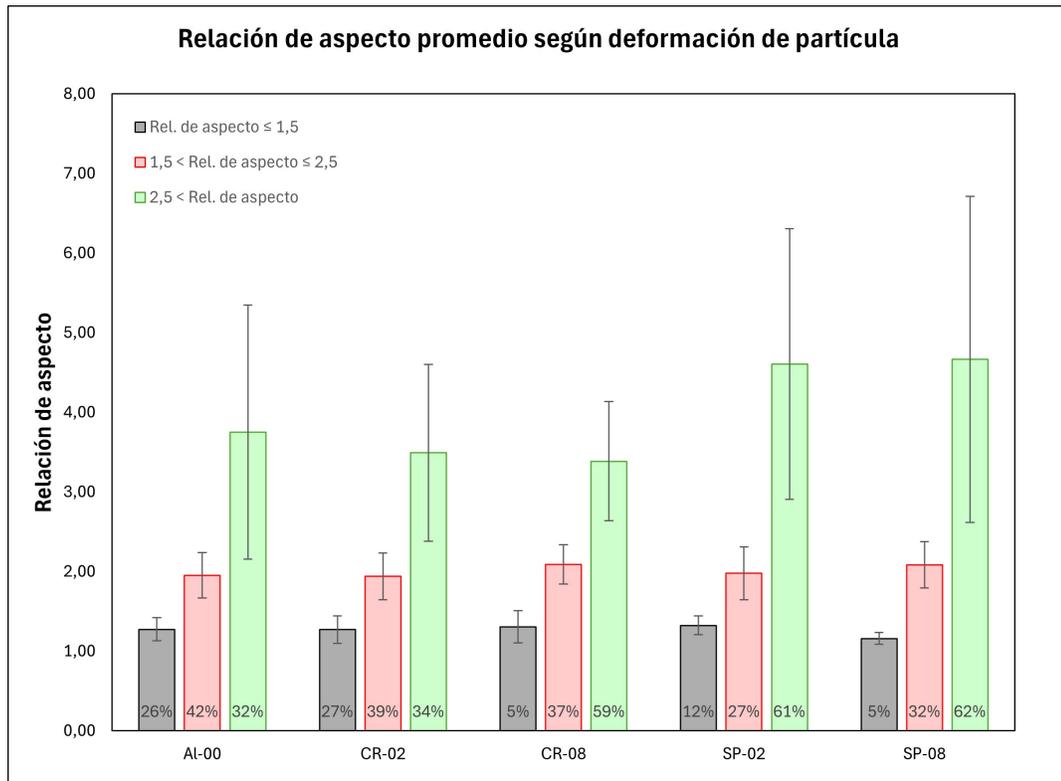
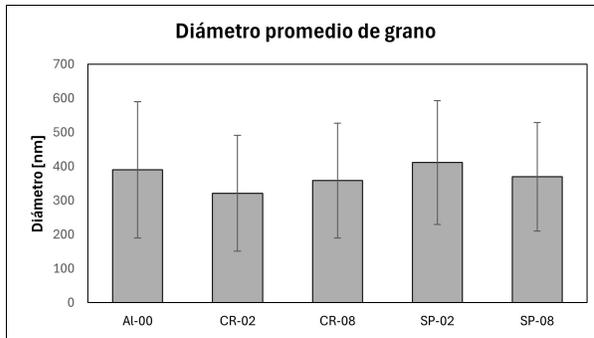


Figura 4.77: Relación de aspecto promedio de la segmentación de deformación de partículas según RA.

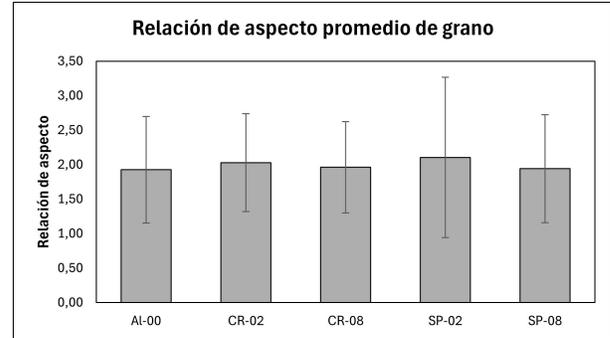
Tabla 4.4: Relaciones promedio de cada muestra segmentado por tipo de deformación de partículas según RA.

Relación de aspecto			
Muestra	Rel. de aspecto $\leq 1,5$	1,5 < Rel. de aspecto $\leq 2,5$	2,5 < Rel. de aspecto
AI-00	1,27±0,14	1,95±0,28	3,75±1,6
CR-02	1,27±0,17	1,94±0,3	3,49±1,11
CR-08	1,34±0,13	2,09±0,25	3,38±0,75
SP-02	1,32±0,12	1,98±0,33	4,61±1,7
SP-08	1,16±0,07	2,08±0,29	4,67±2,05

4.6. Tamaño y deformación de grano



(a) Gráfico del diámetro promedio de granos por cada muestra.



(b) Gráfico de la relación de aspecto promedio de granos por cada muestra.

Figura 4.78: Mediciones asociadas al tamaño de granos de las muestras.

Tabla 4.5: Diámetros promedio y relación de aspecto promedio de grano de cada muestra.

Muestra	Diámetro [nm]	Relación de aspecto
Al-00	390±200	1,93±0,77
CR-02	321±170	2,03±0,71
CR-08	358±168	1,96±0,66
SP-02	411±182	2,1±1,16
SP-08	370±159	1,94±0,78

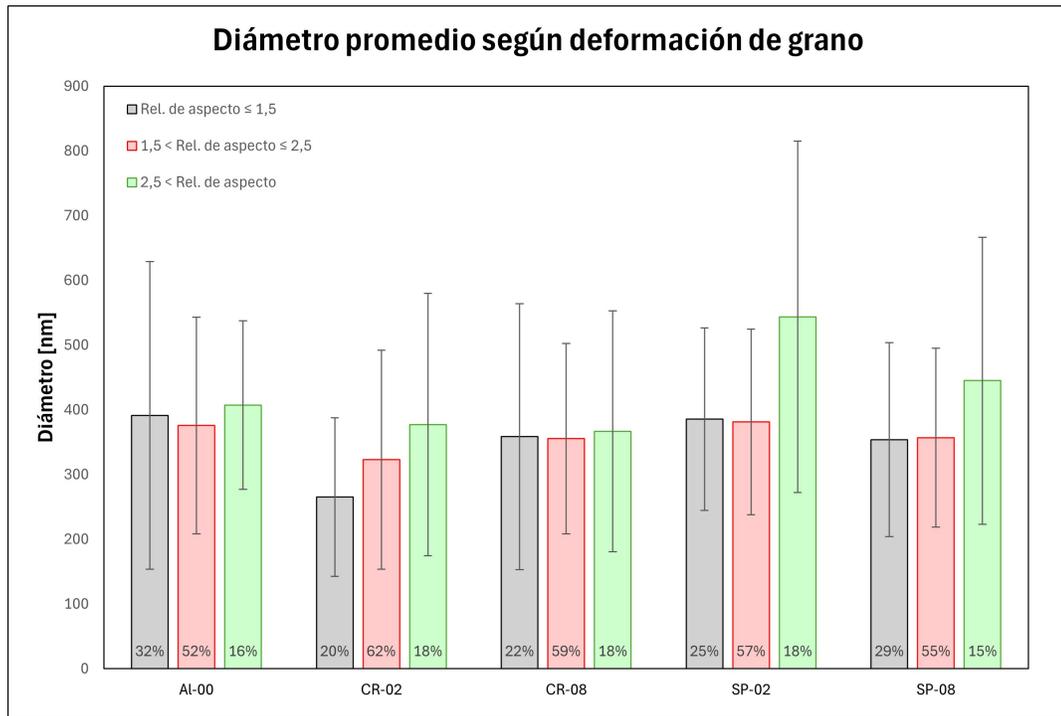


Figura 4.79: Diámetro promedio de grano segmentado por tipo de deformación de grano según RA.

Tabla 4.6: Diámetro promedio de cada muestra segmentado por tipo de deformación de grano según RA.

Muestra	Diámetro [<i>nm</i>]		
	Rel. de aspecto $\leq 1,5$	$1,5 < \text{Rel. de aspecto} \leq 2,5$	$2,5 < \text{Rel. de aspecto}$
Al-00	391 ± 238	376 ± 167	407 ± 130
CR-02	265 ± 123	323 ± 169	377 ± 203
CR-08	359 ± 205	356 ± 147	367 ± 186
SP-02	386 ± 141	382 ± 143	543 ± 271
SP-08	354 ± 150	357 ± 138	445 ± 222

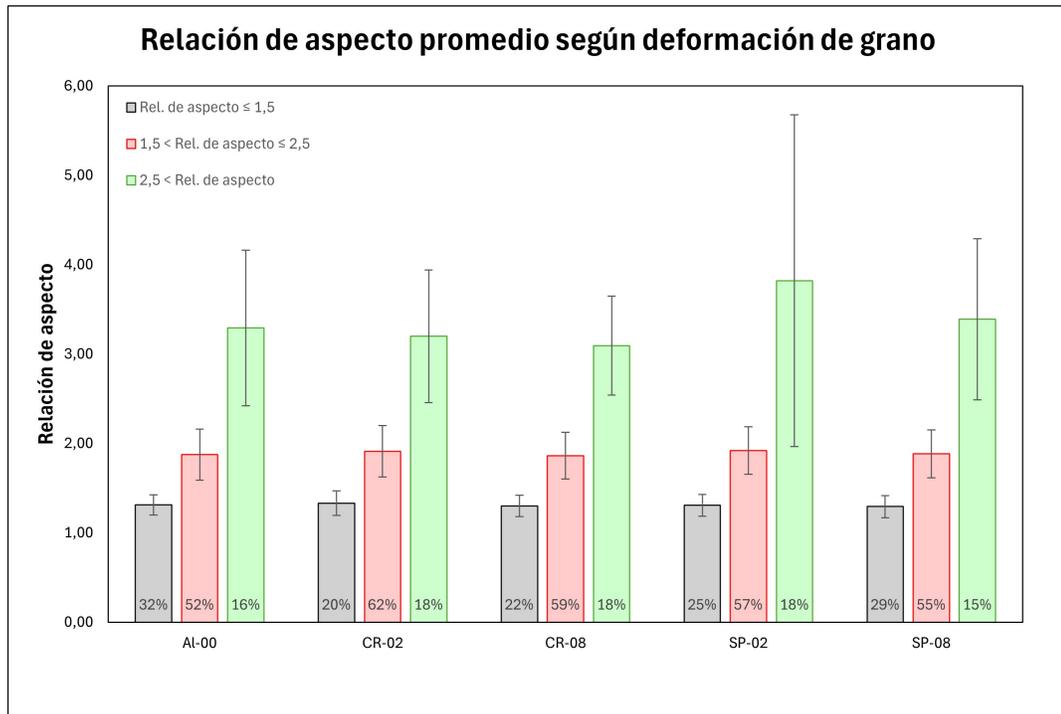


Figura 4.80: Relación de aspecto promedio de grano segmentado por tipo de deformación de grano según RA.

Tabla 4.7: Relación de aspecto promedio de cada muestra segmentado por tipo de deformación de grano según RA.

Relación de aspecto			
Muestra	Rel. de aspecto ≤ 1,5	1,5 < Rel. de aspecto ≤ 2,5	2,5 < Rel. de aspecto
AI-00	1,31±0,11	1,87±0,29	3,29±0,87
CR-02	1,33±0,14	1,91±0,29	3,2±0,74
CR-08	1,3±0,12	1,86±0,26	3,09±0,55
SP-02	1,31±0,12	1,92±0,27	3,82±1,86
SP-08	1,29±0,12	1,88±0,27	3,39±0,9

Capítulo 5

Discusión

En este capítulo se discutirán los resultados obtenidos con respecto al nivel de porosidad que presentan cada una de las muestras, como también el tamaño y la deformación de las partículas y de los granos de la microestructura del aluminio depositado. También se hará énfasis en algunos defectos cristalinos o poros que se pueden observar con las técnicas de microscopía.

5.1. Análisis de la porosidad

En lo que respecta a la porosidad, la muestra Al-00, que no contiene alúmina, proporciona un punto de referencia para comparar el efecto de la presencia de un cerámico en las distintas mezclas. Como se ilustra en la Figura 4.74, la muestra Al-00 exhibe la mayor porosidad, con un valor correspondiente al 3,22 %. Se observa en la figura 4.1, Al-00 muestra un alto porcentaje de porosidad que se aprecia mejor en la figura 4.2.

Para la alúmina esférica, se tiene que a medida que la composición de Al_2O_3 aumenta, el porcentaje de porosidad disminuye. Para las muestras SP-02 y SP-08, que se observa en las figuras 4.8 y 4.10 respectivamente, la porosidad disminuye en valores vistos en la tabla 4.1. Esto pareciera ser un comportamiento esperado, ya que al aumentar la concentración de Al_2O_3 esférico, la eficiencia de deposición disminuye. Si bien mejora la eficiencia parcial del aluminio, la alúmina tiene una eficiencia de deposición parcial inferior al 2 %, y para concentraciones altas, llega a ser casi nula [13]. La adhesión de partículas cerámicas en un material plástico por cold spray depende de su velocidad, su angularidad y su coeficiente de fricción [13] [18]. Para las partículas esféricas, la adhesión en el recubrimiento es más complejo, ya que una geometría angular solo se puede alcanzar si es que se fracturan ante el impacto o si logran alcanzar una profundidad mayor a la de su radio promedio [18]. Debido a esto, las partículas cerámicas impactan constantemente, deformando el aluminio depositado, aniquilando algunos poros.

Por otro lado, la alúmina angular manifiesta una tendencia opuesta. Como se ve en la figura 4.74, para 20 wt. % en la composición se tiene una porosidad del 0,34 % (tabla 4.1), mientras que para un 80 wt. % su porosidad es de 1,23 %. Observando más detalladamente las muestras de CR-02

y CR-08, se ve que en las figuras 4.4 y 4.6 respectivamente, se tiene que la porosidad sí aumenta, además de aumentar la Al_2O_3 retenida en el recubrimiento. Se ha estudiado que mientras aumenta la concentración de alúmina en los polvos previo a la deposición, su concentración también aumenta en el recubrimiento [12] [13]. Para un 20 wt. % previo a la deposición, casi un 15 wt. % se retiene en el recubrimiento, mientras que para 80 wt. % previo a la deposición, se retiene casi un 40 wt. %. Se cree que el aumento de porosidad está relacionado con la Al_2O_3 retenida. Debido a que la concentración aumenta en la mezcla, la probabilidad de que una partícula de alúmina impacte a otra es mayor, haciendo que no se adhiera y esta rebota, a pesar de tener cierta angularidad [18]. Es así que la porosidad se mantiene y no desaparece.

5.2. Tamaño y deformación de partícula

Como se describió en la sección de metodología, se obtuvieron 3 indicadores para caracterizar el tamaño, forma y deformación de las partículas de aluminio depositadas. El análisis se realiza sobre estas partículas debido a su ductilidad y alta deformación plástica, muy contrario a la dureza y fragilidad de las partículas de alúmina. En la muestra CR-02, se puede observar en las figuras 4.16 y 4.18 partículas de Al_2O_3 adheridas en el recubrimiento, en la cual algunas tienen signos de fractura, por el impacto sucesivo de partículas $Al - Al_2O_3$. Para la muestra CR-08, se tiene en las figuras 4.20 y 4.21 que la cantidad de alúmina retenida es mayor, y que también manifiestan signos de fractura. Se estima que mientras mayor es la cantidad de alúmina, mayor se puede encontrar con signos de fractura en el recubrimiento. Sin embargo, debido a la geometría irregular, no se puede diferenciar si las partículas que visualmente no contengan alguna fractura no sean un fragmento producto del impacto. Por otro lado, las partículas esféricas permiten facilitar la inspección. Para la muestra SP-02, en la figura 4.8 se aprecian pocas partículas de Al_2O_3 que están fracturadas en su mayoría. Para la muestra SP-08, en la figura 4.26 y 4.27 se observa una concentración mayor retenida y fracturada.

En la tabla 4.2 se resume la información con respecto a las mediciones de las partículas de aluminio. Para las 5 muestras analizadas, todas tienen un diámetro promedio menor al de las partículas previo a la deposición ($26 \mu m$). En el gráfico 4.75.a se logra apreciar que una mezcla con 80 wt. % de alúmina angular muestra un mayor tamaño de partícula después de la deposición ($20,9 \mu m$), mientras que para 0 wt. % y 20 wt. % el tamaño es menor ($17,4 \mu m$ y $17,6 \mu m$ respectivamente). Por el lado de las partículas esféricas, a mayores concentraciones, menor es el diámetro promedio. Si bien el tamaño de partículas es menor en los recubrimientos con respecto a la mezcla antes de la deposición, se puede descartar que exista una disminución del tamaño de las partículas de Al , debido a la física detrás del proceso, que no es capaz de aumentar la densidad de las partículas. Es así, que se plantea como hipótesis que existe una mayor eficiencia de deposición para partículas de menor tamaño con respecto al diámetro promedio inicial, y que el tamaño de las partículas que se adhieren está relacionada con el contenido de Al_2O_3 en la mezcla inicial.

Al querer medir la cantidad de deformación, se puede utilizar la ecuación 3.3 la cual depende del diámetro promedio de la partícula. Aunque surge el problema de que esta medida tiene cierta noción de circularidad, y en las imágenes se logra ver que las partículas adquieren una geometría predominantemente rectangular ante el impacto. Es por ello que se utiliza la relación de aspecto para caracterizar la deformación, ya que esto permite cuantificar que tan achatada quedan las partículas de *Al* para las distintas configuraciones de alúmina en los polvos del alimentador. En la figura 4.75.c se tiene que al aumentar la cantidad de alúmina en la mezcla, la relación de aspecto promedio en las muestras también aumentan. En contraste, la alúmina esférica induce mayor deformación que la angular, teniendo que para la muestra CR-08 su RA es de 2,81, mientras que para la SP-02 es de 3,54. Para el Al-00 se puede observar en sus imágenes SEM (figura 4.12.a) la geometría de las partículas no tiene una tendencia uniforme, es decir, el tamaño de partícula es variado, que va desde partículas más circulares hasta algunas más aplanadas de distintas formas. En la figura 4.13 se ve que cerca del sustrato ocurre lo mismo. Para el CR-02 presenta visualmente una disposición similar a Al-00 (figura 4.16 y 4.18), cosa que en el CR-08 no se logra de la misma manera al haber mayor alúmina retenida y otros compuestos que aparecen como contaminantes. Sin embargo, la alúmina esférica sí deja su marca en la deposición, generando ciertas curvas en algunas partículas de aluminio. En las imágenes 4.24 y 4.25 de SP-02 se aprecia que incluso se marca el sustrato. Para el SP-08 se tiene lo mismo, pero con curvas más marcadas y partículas más compactas con baja porosidad (figura 4.27). Esto se nota principalmente por la geometría del Al_2O_3 y su baja eficiencia de deposición, y considerando que la cantidad de partículas que impactan sin adherirse son mayores a las que sí.

Al analizar, de acuerdo al tipo de deformación que presentan las partículas (baja, media y alta), se puede ver en la figura 4.76, el diámetro de las partículas de aluminio rondan valores similares para las 3 categorías, tanto para Al-00 como para CR-02. En el resto de las muestras se logra apreciar que la diferencia es mayor, teniendo que las partículas menos deformadas aportan bajo el 12 % en la medición. Esto muestra que para bajas concentraciones de alúmina angular, las partículas, a pesar de su deformación, tienen el mismo tamaño promedio. Sin embargo, yendo a concentraciones más altas, el mayor aporte en tamaño, proviene de las partículas medias y altamente deformadas. Para la muestra SP-02 ocurre algo en particular en donde si bien, las partículas poco deformadas componen un 12 % de la muestra, su desviación estándar es tan alta que hace que no logre ser concluyente.

Considerando la subdivisión según deformación medida por relación de aspecto, visto en la tabla 4.77, se tiene que para las muestras Al-00 y CR-02, existe una distribución aproximadamente pareja sobre la cantidad de partículas con baja, media y alta deformación. Para el resto de las muestras, la cantidad de partículas poco deformadas disminuye, aumentando la cantidad de partículas muy deformadas en el recubrimiento.

5.3. Tamaño de grano, recristalización y defectos cristalinos

Del estudio del tamaño de grano de aluminio, se obtuvo mediante TEM y STEM los resultados expuestos en la tabla 4.5. Del gráfico de la figura 4.78.a se ve que para las distintas muestras, el tamaño de grano promedio presenta distintos tamaños. Pero apreciando la desviación estándar de las mediciones, no se puede concluir de manera concreta algún característico al respecto. Lo mismo sucede con su relación de aspecto (figura 4.78.b), por lo que, a nivel general, el contenido y morfología de Al_2O_3 no produce un cambio en la microestructura.

A partir de las imágenes de STEM se pueden apreciar regiones locales donde es probable que existan indicios de recristalización. En la imagen 4.48 y 4.49 se observan granos de diferentes tamaños, con algunas regiones donde el tamaño de grano es menor. Sin embargo, no se ve cierta equiaxialidad en los granos que permita inferir esto.

Para la muestra CR-02, en algunas secciones sí se puede apreciar un ordenamiento en los granos, sobre todo cerca de los bordes y en las interfaces entre partículas, que se puede ver en las imágenes 4.53 y 4.52 respectivamente. La reducción de tamaño de grano en los bordes se puede apreciar de manera más amplia en la imagen 4.54. Para un 80 wt. % de alúmina angular se puede observar lo mismo en la imagen 4.61 y 4.64. También, como hay una mayor retención de alúmina en el recubrimiento, entre partículas de Al_2O_3 , el aluminio presenta un menor tamaño de grano (imagen 4.58 y 4.63).

Se ha observado que las muestras con alúmina presentan zonas donde se pueden ver bandas de granos alargados, mientras que en otras zonas se tienen granos pequeños equiaxiados que indica signos de recristalización. En los recubrimientos CR-02 se ha observado en la imagen 4.53 que se dan ciertas estructuras de granos alargados como ramificaciones. Sin embargo, granos alargados ordenados fueron vistos en la imagen 4.62 al costado superior derecho. Estas estructuras presentan una orientación más definida. En las muestras de alúmina esférica el fenómeno se da en mayor escala. En la imagen 4.66 se ve que en la interfaz entre partículas hay granos alargados como en la figura 4.62, que al observar con mayor detalle en la figura 4.67. Para las muestras SP-08, en la figura 4.69 se observa una banda horizontales que cruzan la imagen. Los granos alargados han sido estudiados en deposiciones de aleaciones de aluminio, específicamente para el aluminio 7075. En la figura 2.5 se puede observar lo que se denomina como “estructuras tipo bambú” o “tipo escalera”. Esto ocurre debido a la alta deformación propia del proceso, pero que sin embargo, no alcanza a recristalizar lo suficiente para formar estructuras de grano ultrafinas [5].

En la imagen 4.67 de SP-02 se observa como al igual que en las muestras con CR-02 y CR-08 (figuras 4.56 y 4.64 respectivamente), en lo que parece ser una interfaz entre partículas, el tamaño de grano es menor, y va creciendo a medida que se aleja de la interfaz. En SP-08, la imagen 4.45 se ve que en los bordes también ocurre una disminución en el tamaño cerca de los bordes, a pesar de que en la parte inferior de la imagen 4.71, que tiene mayor magnificación, no es una distribución

homogénea en tamaño. La formación de estructuras de granos ultrafinos está ligado a la deformación plástica lo que induce la recristalización dinámica en ciertos puntos como se puede ver. Hacia los interiores de las partículas, los granos van aumentando de tamaño, lo que indica que no fueron suficientemente deformados para ser caracterizados como granos alargados o ultrafinos [5].

Sobre los defectos cristalinos que lograron observar de las distintas muestras, en todas predominaron absolutamente la presencia de dislocaciones. En la imagen 4.47 se pueden apreciar para la mezcla Al-00. En las imágenes 4.52 y 4.62 se observan en las mezclas CR-02 y unas pocas en CR-08 respectivamente. En técnica de STEM, se tiene que en zonas más oscuras en la imagen de campo claro, puedan ser debido a una zona muy densa en dislocaciones (por ejemplo, en imagen 4.64.a). Esta hipótesis tiene sentido para deposiciones con mayor contenido de alúmina. En las imágenes 4.65.b y 4.66.a se observan dislocaciones en la mezcla SP-02. Y para la mezcla SP-08, las dislocaciones se aprecian claramente en la imagen 4.73. El aluminio si bien es capaz de presentar maclas como defectos cristalinos, ante altas tasas de deformación, la formación de dislocaciones por el deslizamiento de los planos más denso es más común de ver en su microestructura.

Capítulo 6

Conclusión

En el presente trabajo se caracterizaron distintos recubrimientos de aluminio-alúmina producidos por cold spray, en función del contenido y morfología de Al_2O_3 . El estudio comprendió desde la recepción de los sustratos recubiertos con 5 configuraciones de polvos del alimentador. Se prepararon las muestras para ser analizadas por microscopía y finalmente se realizó el análisis mediante técnica SEM, TEM y STEM.

Dentro de los resultados obtenidos, se concluye lo siguiente:

- El efecto del aumento de la cantidad de partículas de alúmina esférica en los polvos del alimentador logra reducir significativamente la porosidad del recubrimiento, predominantemente por el efecto de las partículas esféricas que inducen mayor deformación y tienen una baja adherencia.
- Para las mezclas con alúmina angular, el aumento de su contenido en los polvos del alimentador aumenta la porosidad del recubrimiento, ya que la retención de Al_2O_3 dificulta la aniquilación de porosidades del recubrimiento.
- La cantidad de deformación plástica del recubrimiento aumenta directamente con el incremento en el contenido de alúmina en los polvos del alimentador.
- La morfología del alúmina afecta a la cantidad de deformación plástica del recubrimiento, teniendo que las partículas Al_2O_3 angulares inducen menos deformación que las esféricas.
- En la microestructura de las muestras se logran ver regiones donde se forman granos equiaxiales y granos alargados en los bordes entre partículas, asociados a una posible recrystalización.

El estudio permitió profundizar en aspectos sobre la porosidad, el tamaño y la deformación de las partículas y granos de aluminio en función de la alúmina presente. A pesar de ello, quedan los siguientes trabajos futuros:

- Estudiar la recrystalización en los granos modificando las variables de deposición.
- Estudiar si, por sí solo, el impacto aumenta la dureza de las partículas de aluminio.

- Confirmar que la porosidad aumenta a medida que hay mayor cantidad de alúmina angular retenida en el recubrimiento, estudiando más composiciones.
- Observar con microscopía TEM de alta resolución la interfaz entre las partículas de aluminio-alúmina.

Bibliografía

- [1] Vo, P., Goldbaum, D., Wong, W., Irissou, E., Legoux, J.-G., Chromik, R. R., y Yue, S., “22 - cold-spray processing of titanium and titanium alloys”, en *Titanium Powder Metallurgy* (Qian, M. y (Sam) Froes, F. H., eds.), pp. 405–423, Boston: Butterworth-Heinemann, 2015, [doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800054-0.00022-8](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800054-0.00022-8).
- [2] Yin, S., Cavaliere, P., Aldwell, B., Jenkins, R., Liao, H., Li, W., y Lupoi, R., “Cold spray additive manufacturing and repair: Fundamentals and applications”, *Additive Manufacturing*, vol. 21, pp. 628–650, 2018, [doi:https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.04.017](https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.04.017).
- [3] Champagne, V. K., “The cold spray materials deposition process fundamentals and applications, 2007”, Boca Ration, FL.
- [4] Assadi, H., Kreye, H., Gärtner, F., y Klassen, T., “Cold spraying – a materials perspective”, *Acta Materialia*, vol. 116, pp. 382–407, 2016, [doi:https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.06.034](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.06.034).
- [5] Rokni, M., Widener, C., y Crawford, G., “Microstructural evolution of 7075 al gas atomized powder and high-pressure cold sprayed deposition”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 251, pp. 254–263, 2014, [doi:https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.04.035](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.04.035).
- [6] Mondolfo, L., *Aluminum Alloys: Structure and Properties*. Elsevier Science, 2013, <https://books.google.cl/books?id=Xf4kBQAAQBAJ>.
- [7] Haghdadadi, N., Zarei-Hanzaki, A., y Abou-Ras, D., “Microstructure and mechanical properties of commercially pure aluminum processed by accumulative back extrusion”, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 584, pp. 73–81, 2013, [doi:https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.06.060](https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.06.060).
- [8] Luo, X., Chidambaram-Seshadri, R., y Yang, G.-J., “Chapter 4 - micro-nanostructured cermet coatings”, en *Advanced Nanomaterials and Coatings by Thermal Spray* (Yang, G.-J. y Suo, X., eds.), *Micro and Nano Technologies*, pp. 61–117, Elsevier, 2019, [doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813870-0.00004-8](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813870-0.00004-8).
- [9] Imbriglio, S. y Chromik, R., “Factors affecting adhesion in metal/ceramic interfaces created by cold spray”, *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 30, p. 1703–1723, 2021, [doi:https://doi.org/10.1007/s11666-021-01229-4](https://doi.org/10.1007/s11666-021-01229-4).
- [10] Qin, J., Huang, Q., Wang, X., Suo, X., Wang, J., y Li, H., “Interfacial metal/ceramic bonding mechanism for metallization of ceramics via cold spraying”, *Journal of Materials Processing*

- Technology, vol. 288, p. 116845, 2021, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2020.116845>.
- [11] Drehmann, R., Grund, T., Lampke, T., Wielage, B., Manygoats, K., Schucknecht, T., y Rafaja, D., “Splat formation and adhesion mechanisms of cold gas-sprayed Al coatings on Al₂O₃ substrates”, *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 23, pp. 68–75, 2014, doi:<https://doi.org/10.1007/s11666-013-9966-z>.
- [12] Fernandez, R. y Jodoin, B., “Cold spray aluminum–alumina cermet coatings: Effect of alumina content”, *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 27, p. 603–623, 2018, doi:<https://doi.org/10.1007/s11666-018-0702-6>.
- [13] Fernandez, R. y Jodoin, B., “Cold spray aluminum–alumina cermet coatings: Effect of alumina morphology”, *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 28, p. 737–755, 2019, doi:<https://doi.org/10.1007/s11666-019-00845-5>.
- [14] Liu, P. y Chen, G., *Porous Materials: Processing and Applications*. Elsevier Science, 2014, <https://books.google.cl/books?id=KwJ0AwAAQBAJ>.
- [15] Hawkes, P. y Spence, J., *Springer Handbook of Microscopy*. Springer Handbooks, Springer International Publishing, 2019, <https://books.google.cl/books?id=1JK7DwAAQBAJ>.
- [16] Egerton, R., *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM*. Springer ebook collection / Chemistry and Materials Science 2005-2008, Springer US, 2011, <https://books.google.cl/books?id=t6TTgqp3O5MC>.
- [17] Williams, D. y Carter, C., *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. No. v. 1 en Cambridge library collection, Springer, 2009, <https://books.google.cl/books?id=dXdrG39VtUoC>.
- [18] Getu, H., Spelt, J., y Papini, M., “Conditions leading to the embedding of angular and spherical particles during the solid particle erosion of polymers”, *Wear*, vol. 292-293, pp. 159–168, 2012, doi:<https://doi.org/10.1016/j.wear.2012.05.017>.