

# Comportamiento al desgaste abrasivo de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanoestructurada depositado mediante proyección térmica por llama (oxifuel)

K. A. Habib<sup>(1)</sup>, J. J. Carpio<sup>(1)</sup>, M. Hayani<sup>(1)</sup>, M. S. Damra<sup>(1)</sup>

(1) Dpto. de Ingeniería de Sistemas Industriales y Diseño. Universidad Jaume I  
razzaq@esid.uji.es

---

*En este trabajo se ha estudiado, las fases, las propiedades mecánicas y la resistencia al desgaste abrasivo de recubrimientos cerámicos alúmina/titania nanométricos proyectados por la técnica de oxifuel (OF). Las fases cristalinas formadas son las mismas que se forman cuando la naturaleza del polvo es micrométrica. La dureza obtenida es inversamente proporcional al porcentaje en peso de titania. Los recubrimientos incrementan su resistencia al rayado con el descenso de la dureza debido a que la deformación plástica es posible en el fondo de las grietas. La resistencia al desgaste por abrasión es una función creciente con la dureza de los recubrimientos y por lo tanto inversamente proporcional al contenido en titania de los recubrimientos estudiados.*

---

## 1. INTRODUCCION

Los recubrimientos alúmina/titania son excelentes candidatos para aplicaciones contra el desgaste y la abrasión, así mismo tienen excelente resistencia a corrosión tanto galvánica como a altas temperaturas. Tales recubrimientos encuentran aplicaciones en manguitos protectores de ejes, fundas de termopares, aislantes eléctricos, ejes de bombas, etc, y allí donde haya que combinar alta resistencia al desgaste, bajo coeficiente de rozamiento y elevadas temperaturas de servicio. Usualmente estos recubrimientos son aplicados mediante procesos de plasma spray (PS) que consideran necesario fundir la partículas de polvo cerámico, o mediante técnicas de oxifuel de alta velocidad (HVOF) aunque en menor proporción [1].

La técnica de proyección por oxifuel, flame spray (OF), tiene desventajas respecto a las PS o HVOF en cuanto que las estructuras obtenidas son de mayor tamaño de grano, las grietas y poros son de mayor tamaño; pero tiene la ventaja de ser una técnica más económica, menos dificultosa en su manejo y más adaptable a los procesos de fabricación de reducido número de unidades o de recuperación de piezas. La técnica de oxifuel moderna permite alcanzar velocidades de partículas proyectadas hasta unos 300 m/s y temperaturas alrededor de 3000 °C [2-3].

En diferentes trabajos se ha demostrado la mejora en las propiedades tribológicas que se obtiene utilizando recubrimientos de alúmina/titania de tamaño nanométrico proyectados térmicamente, como por ejemplo la proyección por plasma atmosférica, comparándolos en algunos casos con recubrimientos de tamaño micrométrico [4-6].

En este trabajo se han investigado tres recubrimientos con diferentes proporciones de alúmina/titania nanométrica usando la técnica de OF en condiciones optimizadas de trabajo. Se ha determinado la dureza, la resistencia al rayado, y la resistencia a la abrasión frente a papel abrasivo de SiC. La resistencia a la abrasión se ha medido experimentalmente y se ha relacionado con la dureza.

El material base elegido ha sido acero inoxidable austenítico AISI 316, que reúne buena resistencia a oxidación a altas temperaturas y resistencia mecánica. Se han utilizado

varillas de 8 mm de diámetro para los ensayos; el material se ha suministrado en estado de temple austenítico (hipertemple).

## 2. RECUBRIMIENTOS

El acero inoxidable austenítico de base ha sido preparado superficialmente por chorreado con abrasivo de corindón angular (500/700  $\mu\text{m}$ ) a una presión de aire comprimido de 6 Kg/cm<sup>2</sup> durante 1 minuto.

Los recubrimientos constan de una primera capa de enganche y una segunda capa cerámica de acabado; ambos depósitos se han aplicado con un soplete spray llama CDS-8000 de Castolin Eutectic (Suiza). La capa de enganche, Rototec 51000, también de Castolin, en un polvo comercial de tamaño de partículas entre 40/100  $\mu\text{m}$  y composición 95% Ni; 5% Al en peso, y es utilizado como capa intermedia entre sustratos de base férrea, base cobre y base aluminio, y aleaciones de acabado base hierro, base cobre, base níquel y aleaciones cerámicas.

Sobre la capa de enganche se han aplicado tres recubrimientos de acabado, NanoxTM S2603S, S2613S y S2640S fabricados por Inframat Advanced Materials; son polvos comerciales con un tamaño promedio de partícula de 200 nm, preparados por la técnica de spray drying y con contenido de alúmina y titania 97/3, 87/13, y 60/40 en peso, respectivamente.

Las condiciones de proyección para la capa de enganche y de los recubrimientos cerámicos están recogidas en la tabla I.

Muestra	Nº pasadas proyección	Caudal (posición) (*)	Distancia proyección (mm)	Presión acetileno (bar)	Presión O <sub>2</sub> (bar)	Presión aire (bar)	Espesor ( $\mu\text{m}$ )
<b>Capa de Enganche</b>							
97/3	2	1	110	0.7	4	2.5	300
87/13	2	1	110	0.7	4	2.5	446
60/40	2	1	110	0.7	4	2.5	583
<b>Capa de Recubrimiento Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub></b>							
97/3	6	2	85	1	4	3.5	1110
87/13	6	2	85	1	4	3.5	1150
60/40	6	2	85	1	4	3.5	1190

Tabla 1. Condiciones de proyección

(\*) La pistola dispone de seis posiciones con caudales de polvos crecientes entre 1-6.

La velocidad de la pistola fue de 70 mm/seg tanto para la proyección de la capa de enganche como para la proyección de la capa cerámica, y en la intensidad de la llama durante la proyección fue neutra.

## 3. DIFRACCION DE RAYOS

En la Figura 1 se presentan micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido sobre la superficie de los tres recubrimientos (97/3, 87/13 y 60/40). Con el fin de poder identificar los cambios en las fases cristalinas desde el estado en polvo al estado proyectado, se han analizado por difracción de rayos X los tres materiales. Se ha utilizado un equipo Siemens D 5000 D, trabajando a temperatura ambiente con barridos de intensidad vs. ángulo de difracción en el rango 5 -70°, velocidad de barrido = 3 s/skp usando radiación K $\alpha$  del Cu filtrado ( $\lambda = 1,5006 \text{ \AA}$ ), un voltaje de 40 kV y una corriente de filamento de 30 mA. En la Figura 2 se muestran los espectros obtenidos para cada uno de los recubrimientos.

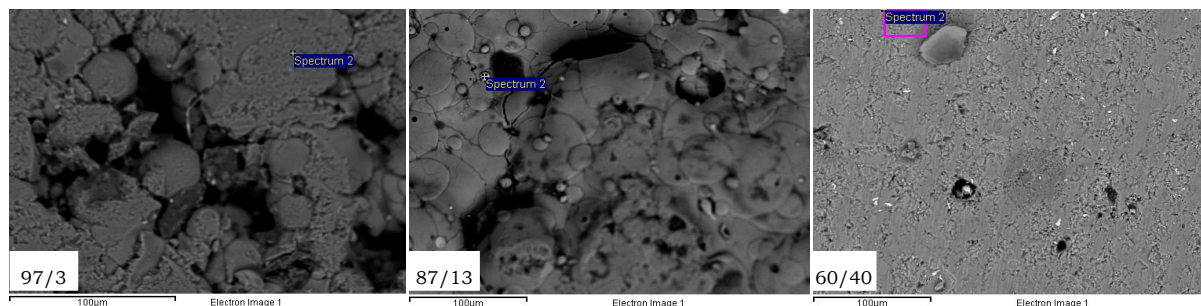


Figura 1. Micrografías de las superficies de las muestras 97/3, 87/13 y 60/40

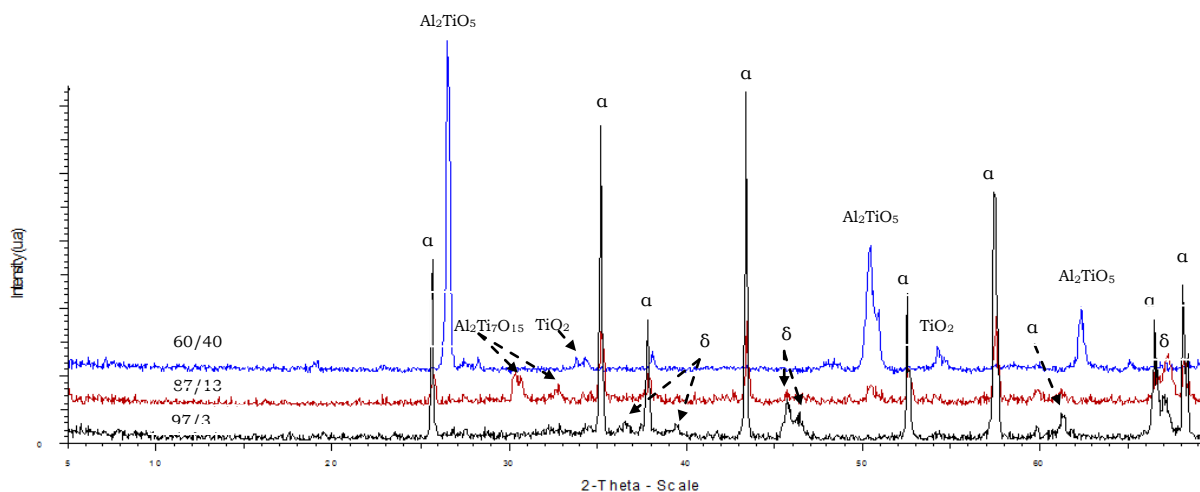


Figura 2. Espectros de DRX de las muestras 97/3 87/13 y 60/40

Se observa que el recubrimiento 97/3 presenta los picos característicos del corindón,  $\alpha$ -alúmina, así como picos característicos de la fase  $\delta$ -alúmina; en el espectro no se aprecian picos que se identifiquen con la titania (debido a su débil contenido en el polvo). La alúmina estable romboédrica ( $\alpha$ -alúmina o corindón) dependiendo de las condiciones de tratamiento térmico puede presentarse en forma de alúmina metaestable incluyendo la  $\gamma$  (cúbica),  $\delta$  (tetragonal u ortorrómbica),  $\theta$  (monoclínica),  $\kappa$  (ortorrómbica),  $\eta$  (espinela cúbica),  $\chi$  (espinela cúbica) [7-9].

El recubrimiento 87/13 también presenta los picos característicos de la  $\alpha$ -alúmina e incluso de la fase  $\delta$ -alúmina, además de que en este caso se vislumbran picos identificativos de la titania (dado su mayor contenido) y de una fase compleja de  $\text{Al}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$ , indicando que en este recubrimiento se consigue durante la proyección térmica una mezcla entre los constituyentes iniciales del polvo.

En el espectro del recubrimiento 60/40, ya no aparecen los picos característicos de la  $\alpha$ -alúmina, pero sí los de la titania en el polvo, y sobre todo se observa mayoritariamente picos que corresponden a la fase metaestable a temperatura ambiente  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  con estructura tipo pseudobrookita [10].

La alta sensibilidad de la  $\alpha$ -alúmina y de los sistemas alúmina/titania para producir distintas fases según el proceso de enfriamiento, la técnica y las condiciones de proyección térmica, y la proporción de cada componente, quedan puestas de manifiesto con la variación de estructuras obtenidas [7]. Cabe decir que las fases obtenidas por proyección térmica de llama (oxifuel) de estos recubrimientos a partir de polvos de tamaño nanométrico son muy similares a las que se obtienen a partir de polvos de tamaños micrométrico, tal y como se reportó en un trabajo anterior [11].

#### 4. DUREZA

La cara superficial y la sección transversal de todas las muestras fueron pulidas usando tres etapas secuenciales, de 30, 6 y 1  $\mu\text{m}$  de pasta de diamante antes de los ensayos. La dureza fue medida mediante indentaciones Vickers con carga de 200 gr durante 20 segundos sobre la superficie externa y en la sección transversal; cargas mayores difícilmente permiten distinguir los vértices de la huella dada la abundante porosidad. Se hicieron un mínimo de diez indentaciones por cada medida de dureza. En la Figura 3, se aprecia que a medida que el contenido en titania aumenta, la dureza de los recubrimientos disminuye de forma, podríamos decir linealmente proporcional. La dureza de los recubrimientos 97/3 y 87/13 son un 152% y un 109% respectivamente, mayor que la dureza del recubrimiento 60/40. La reducción de dureza en el recubrimiento 60/40 es debida además a la formación de la fase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , cuya dureza es de 700 HV/100. Se ha observado que cuando la carga del indentador se reduce, la microdureza aumenta debido a numerosos factores tales como recuperación elástica y efecto del borde de grano, ya que las dislocaciones alcanzan el borde de grano y endurece el material, siendo este efecto significativo cuando la huella de microdureza alcanza uno solo o pocos granos [12]. Esta variación es mayor en materiales que no han recibido ningún tratamiento de estabilización [13-14].

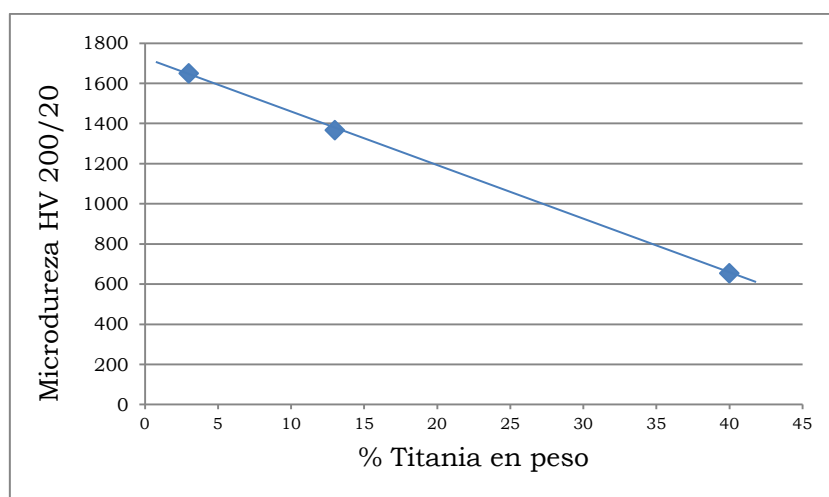


Figura 3. Microdureza de las muestras 97/3, 87/13 y 60/40 vs contenido en  $\text{TiO}_2$

#### 5. RESISTENCIA AL RAYADO

El ensayo a través del cual es posible caracterizar el comportamiento de las muestras frente al rayado se ha realizado utilizando un equipo de rayado Revetest, provisto de un indentador de diamante de geométrica cónica (Rockwell) con punta esférica de 200  $\mu\text{m}$  de radio.

Las rallas efectuadas poseen 5 mm de longitud, aumentando progresivamente la carga aplicada a lo largo de las mismas, de 0 a 150 N. Antes y después de rayar la superficie, el indentador recorre la zona a ensayar aplicando una carga mínima (1N), registrando así el perfil de la superficie. De esta forma, se pueden detectar los cambios de profundidad experimentados por la forma rayada.

Tras la realización del ensayo, se han obtenido micrografías de las cargas críticas, determinadas por un microscopio óptico, para poder observar visualmente los cambios en el mecanismo de rayado.

El concepto de carga crítica implica un valor de carga aplicada para el cual se produce un cambio de mecanismo durante el rayado. En este caso, se han observado dos cargas críticas diferentes sobre las muestras ensayadas, definidas del siguiente modo:

$L_{C1}$  : inicio desconchados

$L_{C2}$  : fallo adhesivo-cohesivo (rotura del recubrimiento, observación del soporte).

En la tabla 2, se presentan las cargas críticas determinadas en el ensayo para las tres muestras estudiadas.

Muestra	$L_{C1}$ (N)	$L_{C2}$ (N)
Muestra 1 ( $97\%\text{Al}_2\text{O}_3+3\%\text{TiO}_2$ )		$16 \pm 2$
Muestra 2 ( $87\%\text{Al}_2\text{O}_3+13\%\text{TiO}_2$ )	$20 \pm 4$	$62 \pm 4$
Muestra 3 ( $60\%\text{Al}_2\text{O}_3+40\%\text{TiO}_2$ )	$42 \pm 5$	-

Tabla 2. Valores medios de cargas críticas  $L_C(N)$

En las figuras 4, 5 y 6 se muestran las micrográficas panorámicas de las muestras ensayadas.



Figura 4. Micrografía panorámica del recubrimiento ( $97\%\text{Al}_2\text{O}_3+3\%\text{TiO}_2$ )



Figura 5. Micrografía panorámica del recubrimiento ( $87\%\text{Al}_2\text{O}_3+13\%\text{TiO}_2$ )



Figura 6. Micrografía panorámica del recubrimiento ( $60\%\text{Al}_2\text{O}_3+40\%\text{TiO}_2$ )

Entre los tres recubrimientos se aprecia una diferencia de comportamiento frente al rayado. El recubrimiento con mayor resistencia al rayado es el recubrimiento 60/40, ya que el inicio de desconchado se produce cuando se aplica una mayor carga, siendo por el contrario, el recubrimiento 97/3, el que presenta una menor resistencia al rayado. El recubrimiento 87/13, pese a que presenta una resistencia intermedia en lo referente a la carga aplicada, por la microestructura que posee esta (probablemente una mayor porosidad), presenta unos mayores daños.

La micrografía en la figura 4 indica que el recubrimiento 97/3 es muy frágil, con una deformación plástica prácticamente inexistente, para una carga muy débil. En el caso del recubrimiento 87/13, la micrografía de la figura 5 muestra un comportamiento más tenaz, puesto que el rayado presenta deformación plástica parcial. Finalmente el recubrimiento 60/40, con una dureza la mitad aproximadamente que la del recubrimiento 97/3, sufre desgaste con una fragmentación mucho menor y con signos de deformación plástica que se aprecian en el contorno de las partículas arrancadas, lo que justifica que su resistencia al desgaste sea mucho menor (figura 6). Los recubrimientos en general, incrementan su tenacidad con el descenso de la dureza debido a que la deformación plástica es posible en el fondo de las grietas [15].

## 6. DESGASTE ABRASIVO

Los ensayos de desgaste se han desarrollado en un tribómetro multiaxial modelo pin-on disc TE79/P de Plint & Partners a temperatura y humedad ambiente. Las probetas a ensayar eran de acero inoxidable AISI 316 extraídas de una varilla de 8 mm de diámetro y fueron recubiertas en el extremo a ensayar por los recubrimientos cerámicos estudiados. Los anteriores ensayos se realizaron bajo una carga de 5 N contra discos de abrasivos metalográficos de SiC P 400 de Buehler (100  $\mu\text{m}$ ).

Las muestras hacían un recorrido de 9m sobre el disco abrasivo con la finalidad de encontrar el abrasivo fresco durante el deslizamiento, hasta llegar a un recorrido total de 45 m. La pérdida de material fue determinada pesando las muestras antes y después de cada cambio de disco abrasivo, realizando desengrase con acetona y limpieza con ultrasonidos.

En la Figura 7 se muestran los valores medios del coeficiente de rozamiento determinado en los ensayos para los recubrimientos en función del contenido en titanía de los mismos.

Podemos constatar que a medida que el porcentaje en  $\text{TiO}_2$  aumenta, el coeficiente de rozamientos también lo hace.

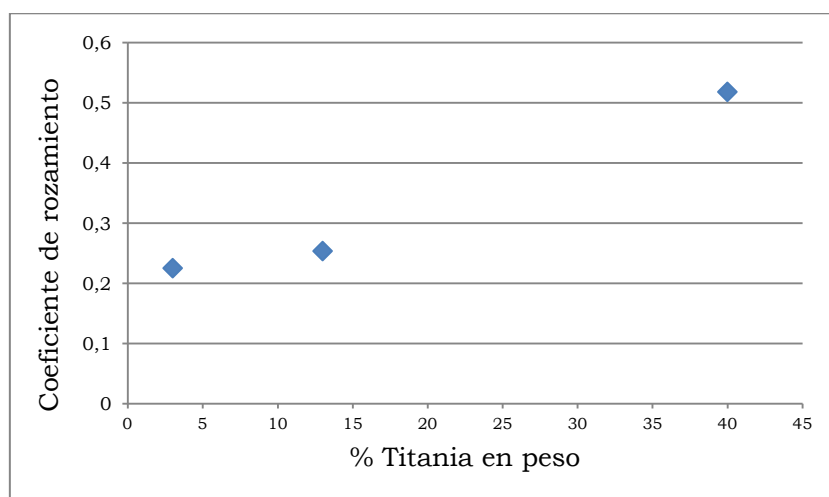


Figura 7. Coeficiente de rozamiento de las muestras 97/3, 87/13 y 60/40 vs contenido en  $\text{TiO}_2$

Por otro lado, se ha desarrollado una expresión matemática que permite relacionar el volumen eliminado durante el desgaste con la carga aplicada ( $W$ ), la dureza del recubrimiento ( $H$ ) y la distancia de rodadura ( $L$ ). La constante  $K_a$  es un factor de forma dependiente de la geometría de las partículas abrasivas.

$$V = K_a \cdot \frac{W}{H} \cdot L$$

Introduciendo en ella los valores de carga y recorrido del ensayo de desgaste y los valores de dureza determinados, obtenemos el volumen perdido por cada uno de los recubrimientos estudiados. En la Figura 8 representamos dichos valores de volumen perdido en función del % en  $\text{TiO}_2$  de las muestras.

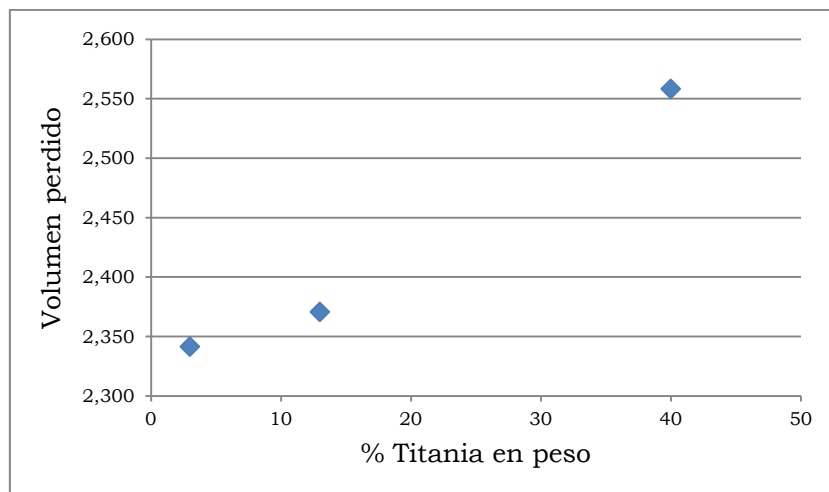


Figura 8. Volumen perdido por desgaste abrasivo de las muestras vs contenido en  $\text{TiO}_2$

Podemos constatar que a medida que el contenido (%) en  $\text{TiO}_2$  aumenta, el volumen perdido es mayor. De ambas figuras (Fig. 7 y Fig. 8) podemos hacer la constatación, de que el coeficiente de rozamiento sigue un comportamiento similar al del volumen perdido por desgaste abrasivo, es decir, que ambos parámetros aumentan de manera casi lineal con el aumento del contenido  $\text{TiO}_2$ .

En la Figura 9 se representa el inverso del volumen perdido, lo cual puede considerarse un indicativo de la resistencia al desgaste, en función de la microdureza Vickers HV 200/20.

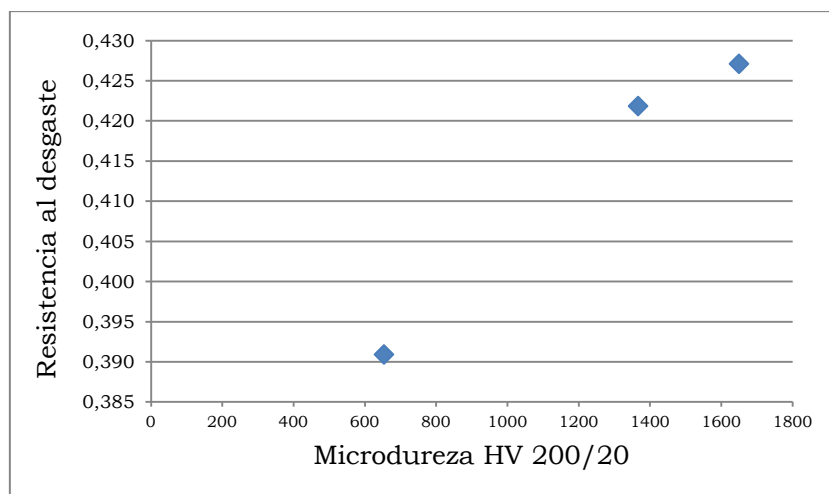


Figura 9. Inverso del volumen perdido por desgaste abrasivo de las muestras vs dureza Vickers HV 2000/20

De la Figura 9, podemos hacer las siguientes consideraciones:

- Existe una relación casi directamente proporcional entre la microdureza de los recubrimientos y su resistencia al desgaste (expresada como el inverso del volumen perdido).
- La resistencia al desgaste de los recubrimientos es mayor cuanto menor es el contenido en  $\text{TiO}_2$ , o dicho de otra manera cuanto mayor es el contenido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## 7. CONCLUSIONES

Las fases obtenidas por proyección térmica de llama (oxifuel) de estos recubrimientos a partir de polvos de tamaño nanométrico son muy similares a las que se obtienen a partir de polvos de tamaños micrométrico

Se han estudiado tres recubrimientos alúmina/titania que han sido proyectados por oxyfuel en condiciones óptimas y se ha encontrado una relación lineal inversa entre la microdureza y la proporción en peso de TiO<sub>2</sub>.

Los recubrimientos incrementan su resistencia al rayado con el descenso de la dureza debido a que la deformación plástica es posible en el fondo de las grietas

El coeficiente de rozamiento aumenta en proporción lineal con el contenido de TiO<sub>2</sub>.

La resistencia al desgaste por abrasión de los recubrimientos es proporcional a su dureza.

La resistencia al desgaste abrasivo (inverso del volumen perdido) es inversamente proporcional al porcentaje de TiO<sub>2</sub>.

## 8. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el soporte económico suministrado por la Fundación Caja Castellón – Bancaja, proyecto P1.1A2008-13, y el apoyo durante los experimentos a D. José Ortega y D<sup>a</sup> Raquel Oliver del laboratorio de Ing. De Materiales y a D. Javier Gómez y D. Gabriel Peris de CSIC de la Universidad Jaume I de Castellón.

## 9. REFERENCIAS

- [1] A. Kulkarni, S. Sampath, A. Goland, H. Hernan, *Scr. Mater*, 43 (2000) 471.
- [2] D.E Crawmer, *Handbook of Thermal Spray Technology*, (2004) 55.
- [3] N.Wagner, K.Gnädig, H.Kreye, H. Kronewetter, *Surf. Technol.* 22 (1984) 61. 33.
- [4] A. Rico, J. Rodriguez, E. Otero, P. Zeng, W.M. Rainforth, *Wear.* 267 (2009) 1191-1197
- [5] L. Dubourg, R.S. Lima, C. Moreau, *Surf. Technol.* 201 (2007) 6278-6284.
- [6] Y. Wang, S. Jiang, M. Wang, S. Wang, T. D. Xiao, P. R. Strutt, *Wear.* 237 (2000) 176-185.
- [7] I. Levin, L.A: Bendersky, D. G. Brandon, M. Rühle, *Acta Mater.* 45 (9) (1997), 3659.
- [8] P.S. Santos, H. S. Santos, S.P Toledo, *Mater. Res.* 3 (4) (2000) 104.
- [9] M. Uma, *Ceram. Intern.* 30 (2004) 555.
- [10] B.Morasin, R.W.Lynch, *Acta Crystallogr. B* 28 (1972) 1040.
- [11] K.A. Habib, J.J. Saura, C. Ferrer, M.S. Damra, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 1436-1443.
- [12] S.J. Bull, D.S. Richerby, *Adv. Surf. Coat.*, (1991) 315.
- [13] G.D.Quinn, *Indentation Hardness Testing of Ceramics, Mechanical Testing and Evaluation*, ASM Handbook, vol 8., p 244.
- [14] J.B. Quinn, G. D. Quinn, *J. Mater. Sci.*, 32 (1997) 4331.
- [15] J.Meza, J.Chaves *Dyna* vol 70, 139 (2003) 53.