

ELABORACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO DE $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ MEDIANTE PROYECCIÓN TÉRMICA OXIACETILÉNICA CON NANOTUBOS DE CARBONO EN SU ESTRUCTURA

Edwin Cadavid Iglesias^{1*}, *Marysol Sepulveda*², *Geraldin Estrada*³, *Esperanza López*⁴, *Fabio Vargas Galvis*⁴

1: Estudiante PhD. en Ingeniería de Materiales. Grupo de Investigaciones en Materiales y Recubrimientos Cerámicos (GIMACYR), Grupo de Investigaciones Pirometalúrgicas y de Materiales (GIPPIME), Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia

2: Estudiante de Ingeniería de Materiales. Grupo de Investigaciones en Materiales y Recubrimientos Cerámicos (GIMACYR) Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia

3: Ingeniera de Materiales. Grupo de Investigaciones en Materiales y Recubrimientos Cerámicos (GIMACYR) Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia

4. Profesor de Ingeniería de Materiales. Grupo de Investigaciones en Materiales y Recubrimientos Cerámicos (GIMACYR), Grupo de Investigaciones Pirometalúrgicas y de Materiales (GIPPIME), Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia

* E-mail: edwin.cadavid@udea.edu.co

RESUMEN

Se elaboró en suspensión, una mezcla de nanotubos de carbono multipared (MWCNTs) con polvos de Al_2O_3 (80 nm) con 13% en peso de TiO_2 (18 nm), la cual se secó por aspersión en un equipo Toption TPS 15, obteniendo gránulos con una distribución de tamaño entre 5 y 25 μm , que fueron usados para elaborar recubrimientos mediante proyección térmica oxiacetilénica, con diferentes relaciones volumétricas de acetileno y oxígeno (1:1,7 – 1:2,5 – 1:3,2). La morfología de las micropartículas aglomeradas y la sección transversal de los recubrimientos se analizaron por microscopía electrónica de barrido, mientras que la presencia de los MWCNTs tanto en los aglomerados como en los recubrimientos se determinó con microscopia Raman. Los resultados indican que los MWCNTs fueron encapsulados por las nanopartículas de Al_2O_3 y TiO_2 que conformaron los aglomerados, evitando su degradación por contacto con la llama oxiacetilénica de relación volumétrica 1:1.7, lo que permitió que los nanotubos de carbono puedan estar presentes en la estructura del recubrimiento elaborado por proyección térmica oxiacetilénica.

Palabras clave: Proyección térmica, Nanotubos de carbono, Secado por aspersión, Recubrimientos cerámicos.

Al₂O₃-TiO₂ COATING DEPOSITION BY MEANS OF OXYACETYLENE FLAME SPRAY WITH CARBON NANOTUBES IN THE COATING STRUCTURE

ABSTRACT

A mixture of Al₂O₃ powders (80 nm) with 13% by weight of TiO₂ (18 nm) and multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) was prepared in suspension, which, was spray dried in a Toption TPS 15 equipment, obtaining granules with a particle size distribution between 5 and 25 μm. These granules were used to manufacture coatings by oxyacetylene flame spraying, with different volumetric ratios of acetylene and oxygen (1:1.7 - 1:2.5 - 1:3.2). The morphology of the agglomerated particles and the cross-section of the coatings were analyzed by scanning electron microscopy, while the presence of the MWCNTs in both, the agglomerates and the coatings, was determined with Raman microscopy. The results indicate that the MWCNTs were encapsulated by the nanoparticles of Al₂O₃ and TiO₂ that formed the agglomerates, preventing their degradation by the exposure to the oxyacetylene flame of volumetric ratio 1:1.7, which allowed carbon nanotubes to be present in the structure of the coating.

Keywords: Thermal spraying, Carbon nanotubes, Spray drying, Ceramic coatings.

1. INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos cerámicos depositados por proyección térmica, tienen aplicaciones en industrias como la aeronáutica, energética, textil, medica, entre otras; esto gracias a sus excelentes propiedades, entre ellas su estabilidad química y térmica, resistencia al desgaste y alta dureza [1–4], sin embargo, debido a su naturaleza cerámica, su fragilidad sigue siendo un punto débil, tanto en recubrimientos como en piezas “*bulk*” de composición equivalente [5–8]. Entre los diversos métodos utilizados para mejorar el desempeño mecánico de materiales, la adición de refuerzos en forma *whiskers* ha mostrado que, al ser introducidos de manera correcta dentro de la estructura del material, permiten mejorar la distribución de esfuerzos aplicados sobre él, aumentando así el desempeño del mismo [7]. Diferentes refuerzos son utilizados para este fin, como fibras de vidrio y celulosa, entre otras. Los nanotubos de carbono (CNTs por sus siglas en inglés) han mostrado un gran desempeño en sus propiedades mecánicas [9,10], sin embargo, su estabilidad térmica máxima se alcanza a temperaturas cercanas a los 1000 °C en ambientes no oxidantes [11].

Dado que en el proceso de proyección térmica por llama oxiacetilénica, la materia prima es sometida a temperaturas de hasta 3000°C en un medio que puede ser oxidante [12], la introducción de CNTs en la estructura de un recubrimiento cerámico elaborado por esta técnica representa un reto significativo [13]. Teniendo en cuenta lo anterior, se buscó una manera de proteger los CNTs durante el proceso de proyección térmica, optando por introducirlos al interior de partículas aglomeradas, cuyo contacto interparticular deja espacios vacíos, que limitan la transferencia de calor por conducción y favorecen la transferencia por radiación, lo que podría evitar que en el corto tiempo (≈ 2 milisegundos para aquellas que viajan a una velocidad característica de 60 m/s) de estancia que tienen las partículas en la llama oxiacetilénica se alcance la degradación total de los CNTs [12,14].

Existen diversas metodologías para el tratamiento de material nanométrico (aglomeración y mezcla), sin embargo, estos procesos en general presentan dificultades como: distribución de, dispersión inadecuada de los polvos, contaminación, altos costos, calentamiento, complejidad, escalamiento de los procesos, entre otras [15,16]. Las técnicas asistidas por aerosol (gases a

presión) están dentro de las más prometedoras debido a que son los más versátiles cuando se combinan con técnicas de secado, estos métodos son generalmente aplicados en la fabricación de alimentos secos (en polvo), fertilizantes, partículas cerámicas, y fármacos. El principio de estos métodos es simple, se parte de una solución/suspensión, que es atomizada para crear gotas que son consecuentemente expuestas a un proceso de eliminación del solvente. Específicamente, la técnica de secado por aspersión (en inglés, *spray drying*) permite obtener, a partir de nano-partículas, micropartículas esféricas nanoestructuradas y sin reacciones químicas durante el proceso, lo cual es una de sus principales ventajas, razón por la cual fue seleccionado para la obtención de la materia prima aglomerada [15,16].

En este estudio, se utilizó la técnica de proyección térmica por llama oxiacetilénica para elaborar recubrimientos que conserven en su estructura características de la materia prima, es decir, la presencia de CNTs, esto a partir de la materia prima procesada mediante secado por aspersión.

2. METODOLOGÍA

2.1. Caracterización química del material de partida

Para la obtención de los gránulos se partió de alúmina y óxido de titanio nanométricas (80 nm y 18 nm respectivamente) las cuales se mezclaron con CNTs con un diámetro externo menor a 7 nm; los materiales aquí usados fueron suministrados por *US Research Nanomaterials, Inc. Houston, TX USA*. La composición química de las nanopartículas de alúmina y de óxido de titanio fue determinada mediante fluorescencia de rayos X por longitud de onda dispersiva utilizando un equipo ARL™ OPTIM'X-WDXRF, mientras que la de los CNTs fue suministrada por el proveedor.

2.2. Obtención de materia prima

2.2.1 Secado por aspersión

Este proceso consta de tres etapas principales, atomización, evaporación de solvente (formación de gotas con partículas en su interior) y recolección de partículas. Sin embargo, para lograr tanto buena eficiencia de secado, como una adecuada distribución de tamaño de partícula, deben controlarse los parámetros involucrados tales como: densidad y viscosidad de la suspensión (porcentaje de sólidos y estabilidad), tasa de alimentación de la suspensión, diámetro de boquilla atomizadora, presión de aire, temperatura del aire de secado y su flujo. Con el fin de entender el efecto de los parámetros mencionados sobre la eficiencia del equipo, la distribución de tamaño y la morfología de las partículas aglomeradas, Estrada, et al, realizaron un trabajo previo [17], donde se encontraron parámetros adecuados para el secado de suspensiones de alúmina mezcladas con 13% en peso de óxido de titanio. Las variables involucradas para el equipo y el diseño de la suspensión se presentan en la Tabla 1. El equipo utilizado para el secado por atomización fue un Toption TP-S15™.

Tabla 1. Diseño de suspensión y parámetros de secado.

Diseño suspensión	
Fase líquida	Solución PVA 2% en peso
Volumen de sólidos	10%*
Solución de poliacrilato de sodio al 5%	0,5%**
Parámetros de secado por atomización	
Flujo aire de secado [m ³ /min]	5,5
Temperatura aire secado [°C]	220
Alimentación suspensión [ml/min]	3,1
Diámetro boquilla [mm]	1,0

*Respecto al volumen total de la suspensión (sólidos = mezcla de Al₂O₃ + 13% en peso de TiO₂ + 3% en peso de MWCNTs, respecto al total de AT13).

**Respecto al peso de sólidos en la suspensión.

2.3. Elaboración de recubrimientos

Previo a la aplicación de los recubrimientos, los sustratos metálicos (acero 1020) se preparan superficialmente con un chorro abrasivo usando partículas de corindón que se disparan a presión para darles un acabado superficial con una rugosidad (Ra) entre 7 μm y 10 μm, que permitirá la adhesión mecánica del recubrimiento sobre los mismos. Posteriormente, los recubrimientos se elaboraron mediante la técnica de proyección térmica con llama oxiacetilénica, en la cámara ARESTE I de la Universidad de Antioquia, la cual está equipada con una antorcha Eutectic Castolin Terodyn™ 2000 modificada, y posee dispositivos electromecánicos para controlar los principales parámetros de la proyección, así como un pirómetro óptico para medir la temperatura de precalentamiento del sustrato. Para elaborar los recubrimientos se utilizó el Roto Jet RPA3 para guiar y acelerar las partículas dentro de la llama. Los parámetros utilizados para los recubrimientos se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros para elaboración de recubrimientos.

Variables del equipo de proyección térmica			
Distancia de proyección [cm]	9		
Flujo materia prima [g/min]	1,4		
Pases precalentamiento	3		
Pases de proyección	5	4	6
Relación volumétrica de gases C ₂ H ₂ :O ₂	1:1,7	1:2,5	1:3,2
Flujo oxígeno [L/min]	37	55	70
Flujo acetileno [L/min]	22		
Flujo nitrógeno [L/min]	17		
Velocidad lineal de desplazamiento [cm/s]	0,59		
Velocidad rotación porta-muestras [RPM]	116		

2.4. Caracterización de los gránulos y de los recubrimientos

La caracterización estructural tanto de los gránulos obtenidos, utilizados como materia prima para la elaboración de los recubrimientos, así como, la de los propios recubrimientos se realizó mediante microscopía electrónica de barrido, utilizando un equipo Jeol™ JSM-6490LV. Adicionalmente, con el fin de identificar la presencia de CNTs en las partículas aglomeradas y en los recubrimientos finales, se hizo un análisis de espectroscopia Raman, con un láser de He-Ne una longitud de onda 630 nm entre 1000 y 2000 cm⁻¹, región donde los CNTs muestra sus bandas características [13].

3. RESULTADOS

3.1. Caracterización química del Material de partida

Los resultados del análisis morfológico y de la composición química de los materiales de partida son presentadas respectivamente en la Figura 1 y en las Tablas 3 y 4.

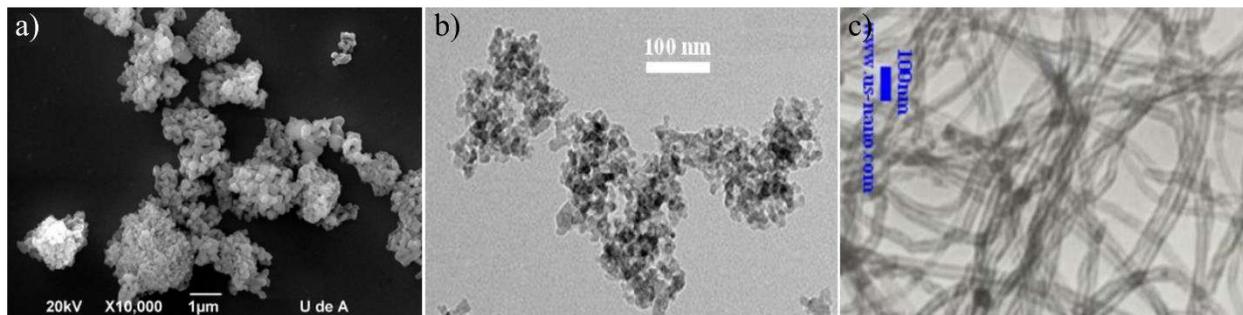


Figura 1. Material de partida, a) Alúmina 80 nm, b) Óxido de titanio 18 nm y c) CNTs D_{externo} : 30-50 nm

Para evitar la presencia de aglomerados gruesos (>75 μm), las partículas obtenidas se someten a un proceso de tamizado haciendo uso de una malla 200 de la serie Tyler.

3.2. Partículas aglomeradas

En la Figura 2, se muestran las partículas aglomeradas obtenidas a partir del secado por aspersión. Como es evidente, la mayoría de los gránulos tienen una morfología esférica, lo cual es favorable para su fluidez a través de los ductos involucrados en el proceso de elaboración de recubrimientos por proyección térmica. Por otro lado, en las Figuras 2 b, c y d, donde se hace un mayor acercamiento, los CNTs son visibles, en algunos casos uniendo dos o más partículas y en otros entrecruzados al interior de estas. Lo anterior indica que el método de secado por aspersión fue exitoso para la inclusión de CNTs dentro de las partículas aglomeradas.

Tabla 3. Composición química de CNTs, información obtenida del proveedor US. Research Nanomaterials, Inc

Elemento	C	Al	O	Co	S	Mn	Cl
%	97,58	0,19	0,18	1,01	0,24	0,33	0,58

Tabla 4. Composición química de alúmina y óxido de titanio (presentada en forma de óxidos).

	Alúmina	Óxido de Titanio
Al_2O_3	99,70	--
TiO_2	0,15	99,23
SO_3	--	0,383
P_2O_5	--	0,200
Nb_2O_5	--	0,133
WO_3	--	0,0036
CaO	0,0754	0,0014
NiO	0,0046	0,0013
SiO_2	0,0546	--
CuO	0,0064	--
ZnO	0,0014	--
Cr_2O_3	0,0038	--

3.3. Caracterización de los recubrimientos

3.3.1 Estructura

En la Figura 3 se muestra la estructura de los recubrimientos elaborados con base en los gránulos obtenidos y de acuerdo con las condiciones mencionadas en la Tabla 2. Con la técnica de microscopía electrónica de barrido no fue posible identificar la presencia de los CNTs dentro de la estructura de los recubrimientos, sin embargo, se puede notar que estos tienen las características típicas de materiales procesados por esta técnica, ya que están conformados por laminillas, partículas sin fundir y grietas, estas últimas producidas principalmente por los gradientes de temperatura que se generan durante el enfriamiento del recubrimiento. Teniendo en cuenta que los aglomerados obtenidos contienen en su interior CNTs, como se ilustró en la Figura 2, se espera

que, si en la estructura del recubrimiento se encuentran partículas parcialmente fundidas, deberían existir CNTs dentro de las mismas.

3.3.2 Microscopía Raman

Los espectros Raman obtenidos a partir de los CNTs, de las partículas aglomeradas (AT13+CNTs), y de los recubrimientos elaborados con los aglomerados, se muestran en la Figura 4. Se evidencia en el espectro asociado a los CNTs, que se generan bandas en 1335 cm^{-1} , 1585 cm^{-1} y 1615 cm^{-1} , las cuales se repiten en el espectro de los aglomerados, confirmando la presencia de CNTs, además, en este último se notó la aparición de dos nuevos picos, a 1370 cm^{-1} y 1405 cm^{-1} relacionados a la presencia de compuestos poliméricos utilizados en la preparación de la suspensión (alcohol polivinílico y una solución acuosa de poliacrilato del sodio al 5% en peso), los cuales se repiten en los espectros de los recubrimientos, debido probablemente a que dentro de las partículas sin fundir hay trazos de estos polímeros que no se evaporaron o degradaron por completo; sin embargo, solo en el espectro relacionado con el recubrimiento elaborado con una llama neutra (relación volumétrica de acetileno oxígeno 1:1,7) se apreció la existencia de una banda a 1335 cm^{-1} , que puede asociarse a los CNTs. En los demás recubrimientos, no se nota la presencia de dichas bandas, lo que indica que los CNTs se degradaron por las altas temperaturas que alcanzan los gránulos y por la presencia de oxígeno cuando viajan en una llama oxidante o en una súper-oxidante (con relaciones volumétricas $\text{C}_2\text{H}_2:\text{O}_2$ de 1:2,5 y 1:3,2, respectivamente). Es de tener en cuenta que las llamas oxiacetilénicas oxidantes, tienen una mayor longitud de la zona de mayor su entalpia, que la llama estequiométrica que se alcanza con una relación $\text{C}_2\text{H}_2:\text{O}_2$ cercana a 1:1,7 [18], lo que le confiere mayor tiempo de residencia a las partículas dentro de la zona de calentamiento y por ende disminuye la cantidad de partículas parcialmente fundidas, y con ello la probabilidad de encontrar los CNTs en su estructura.

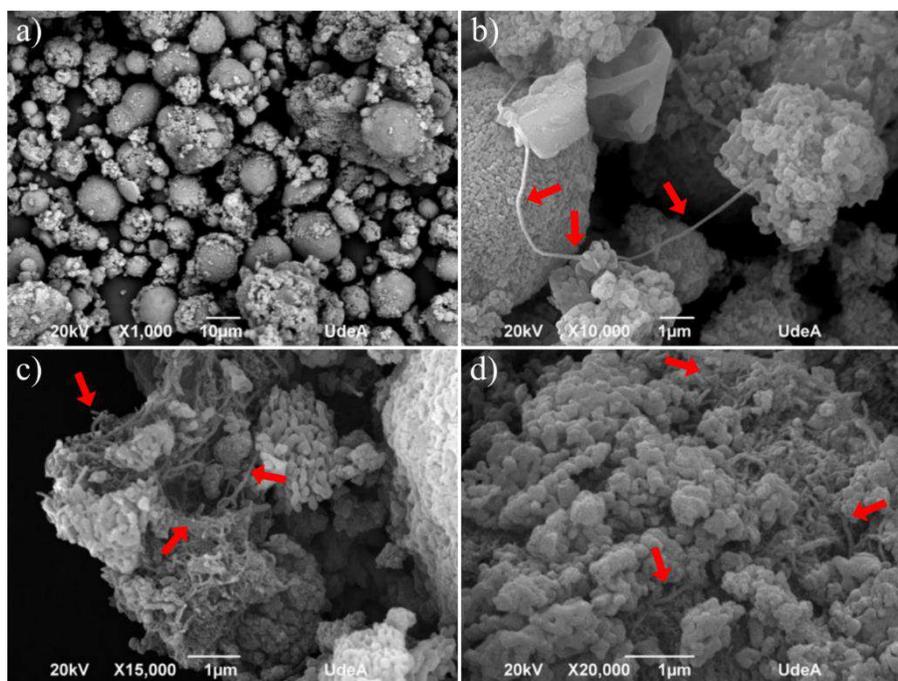


Figura 2. Aglomerados obtenidos a partir de secado por aspersión (AT13+MWCNTs) a diferentes aumentos.

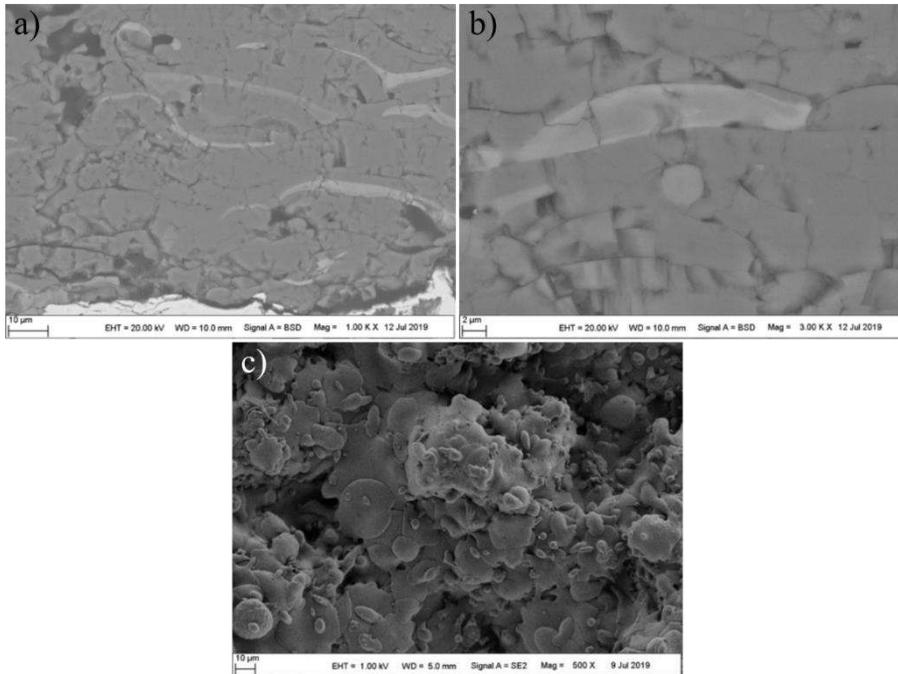


Figura 3. a) y b) Sección transversal de los recubrimientos y c) Vista superior.

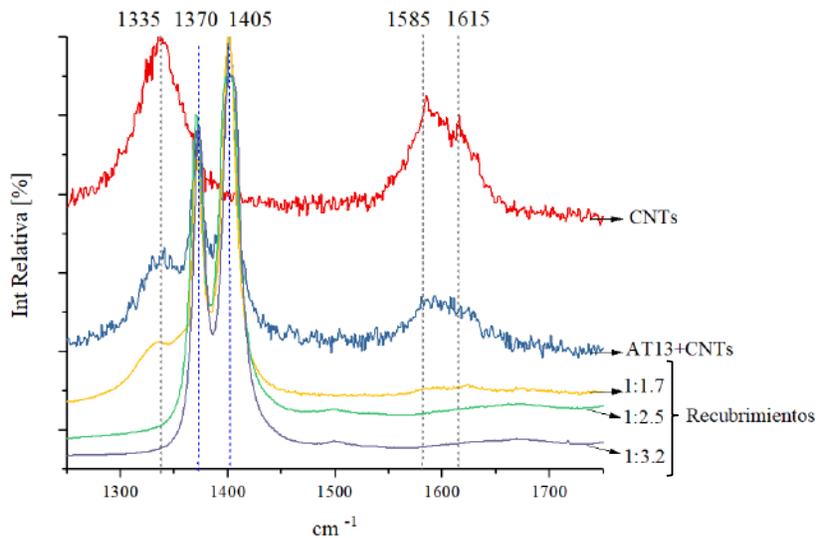


Figura 4. Espectroscopía Raman de los CNTs, los aglomerados de AT13+CNTs y de los recubrimientos elaborados con diferentes relaciones volumétricas acetileno:oxígeno.

4. CONCLUSIONES

Se aglomeraron nano-partículas de Alúmina, óxido de titanio y nanotubos de carbono (AT-13+CNTs) mediante secado por aspersión, con adecuada distribución de tamaño, forma y fluidez para ser utilizadas como materia prima en la elaboración de recubrimientos cerámicos por proyección térmica.

Se elaboraron recubrimientos mediante proyección térmica oxiacetilénica, usando tres llamas con diferente energía encontrando que en aquellos depositados con una llama estequiométrica o neutra se conservan parcialmente los nanotubos de carbono en su estructura.

Se espera que los CNTs incorporados en la estructura del recubrimiento influyan positivamente en su capacidad de disipación de energía, lo que consecuentemente se verá reflejado en mejoras de sus propiedades mecánicas.

5. REFERENCIAS

- [1] Herrmann, M., Toma, F.-L., Berger, L.-M., *et al.*, “Comparative study of the corrosion resistance of thermally sprayed ceramic coatings and their bulk ceramic counterparts”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 2, pp. 493–504, Feb. 2014.
- [2] Vargas, F., Ageorges, H., Fauchais, P., *et al.*, “Permeation of saline solution in Al₂O₃–13wt.% TiO₂ coatings elaborated by atmospheric plasma spraying”, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 220, pp. 85–89, Apr. 2013.
- [3] Liu, H.-F., Xiong, X., Li, X.-B., *et al.*, “Hot corrosion behavior of SC₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂ thermal barrier coatings in presence of Na₂SO₄+V₂O₅ molten salt”, *Corros. Sci.*, vol. 85, pp. 87–93, 2014.
- [4] Secosan, I. F., Utu, D., Serban, V. A., *et al.*, “Wear resistance of internal wc-cocr coatings produced by high velocity oxy-fuel spraying”, *4th Int. Conf. Adv. Mater. Struct. AMS 2011*, vol. 188, pp. 416–421, 2012.
- [5] Yang, B., Chen, X. M., “Alumina ceramics toughened by a piezoelectric secondary phase”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, no. 11, pp. 1687–1690, 2000.
- [6] Yanfeng, Z., Lianjun, W., Wan, J., *et al.*, “Effect of fabrication method on microstructure and properties of Al₂O₃–TiC composites”, *Japan Inst. Met. Eff.*, vol. II, no. 9, pp. 3–6, 2014.
- [7] Wang, Y. X., Zhang, S., “Toward hard yet tough ceramic coatings”, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 258, pp. 1–16, Nov. 2014.
- [8] Rico, A., Rodriguez, J., Otero, E., *et al.*, “Wear behaviour of nanostructured alumina–titania coatings deposited by atmospheric plasma spray”, *Wear*, vol. 267, no. 5–8, pp. 1191–1197, 2009.
- [9] Lu, Y., Liaw, P., “The mechanical properties of nanostructured materials”, *Jom*, vol. 53, no. 3, pp. 31–35, 2001.
- [10] Winarto, W., Priadi, D., Sofyan, N., *et al.*, “Wear resistance and surface hardness of carbon nanotube reinforced alumina matrix nanocomposite by cold sprayed process”, *Procedia Eng.*, vol. 170, pp. 108–112, 2017.
- [11] Ariharan, S., Nisar, A., Balaji, N., *et al.*, “Carbon nanotubes stabilize high temperature phase and toughen Al₂O₃ -based thermal barrier coatings”, *Compos. Part B Eng.*, vol. 124, pp. 76–87, 2017.
- [12] Fauchais, P. L., Heberlein, J. V. R., Boulos, M. I., *Thermal Spray Fundamentals From Powder To Part*, Springer US, Boston, MA, 2014.
- [13] Jambagi, S. C., Bandyopadhyay, P. P., “Plasma sprayed carbon nanotube reinforced splats and coatings”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, pp. 1–10, 2017.
- [14] Djebali, R., Pateyron, B., ElGanaoui, M., “Scrutiny of plasma spraying complexities with case study on the optimized conditions toward coating process control”, *Case Stud. Therm. Eng.*, vol. 6, pp. 171–181, 2015.
- [15] Pietsch, W., *Agglomeration In Industry: Occurrence And Applications*, Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
- [16] Iskandar, F., “Nanoparticle processing for optical applications - a review”, *Adv. Powder Technol.*, vol. 20, no. 4, pp. 283–292, 2009.
- [17] Estrada, G., *Aglomeración de Al₂O₃ submicrométrica y nanométrica mediante secado por atomización para su uso como materia prima en la elaboración de recubrimientos por proyección*

térmica por combustión, Universidad de Antioquia, 2018.

[18] Cadavid, E., Parra, C., Vargas, F., “Estudio de llamas oxiacetilénica usadas en la proyección térmica”, *Rev. Colomb. Mater.*, no. 9, p. 12, 2016.