

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE RECUBRIMIENTOS DE TiO₂ ELABORADOS MEDIANTE PROYECCIÓN TÉRMICA POR COMBUSTIÓN OXIACETILÉNICA A PARTIR DE POLVOS NANOMÉTRICOS

Tatiana Tabares^{*1}, Javier Hernández¹, Daniel Barrera¹, Alejandro Gómez¹, Einer Blanquissett¹, Agustín Vargas¹, Claudia Palacio¹, Mauricio Arroyave¹, Fabio Vargas², Jhoman Arias³

1: Pregrado de Ingeniería Física. Departamento de Ciencias Básicas. Universidad EAFIT, Medellín, Colombia.

2: DSc. Profesor Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia, Medellín Colombia

3: Ingeniero de Materiales, Universidad de Antioquia, Grupo GIMACYR. Medellín, Colombia.

*Contacto: ttabares@eafit.edu.co

RESUMEN

El presente estudio se enfoca en la elaboración de recubrimientos mediante proyección térmica por combustión, a partir de polvos de TiO₂ usados como pigmento para aplicaciones cosméticas y pinturas. Los polvos empleados, dadas las aplicaciones para las cuales están desarrollados, poseen características físicas que impiden su uso en proyección térmica, por lo cual se requiere de su funcionalización mediante aglomeración para su posterior proyección. Previo a la elaboración de los recubrimientos se caracterizaron los polvos de TiO₂ mediante pruebas de Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microscopía de Fuerza Atómica (MFA) y difracción láser, encontrando que a pesar de la imposibilidad de usarlo como materia prima en la elaboración de los recubrimientos mediante proyección térmica en las condiciones en las que es comercializado, su aglomeración permite cumplir tal cometido, obteniendo capas finamente estructuradas con un potencial de uso en procesos fotocatalíticos.

Palabras Clave: Recubrimientos, Proyección térmica, Dióxido de Titanio, Aglomeración, Rutilo, Anatasa

ABSTRACT

This research is focused on manufacturing of coatings by oxyacetylene thermal spray from TiO₂ particles usually used as pigment for cosmetic and paint applications. These powders are not usable in thermal spray processes because the particles' size distribution exhibits very thin particles that block the torch. In order to manufacture the coatings it was necessary to carry out a functionalization by agglomeration of the particles. Before to the coatings' manufacturing, the powders were characterized by X-Ray Diffraction, Scan Electron Microscopy, Atomic Force Microscopy and laser diffraction finding out that however the very thin particles the powder can be used in thermal spray processes after an agglomeration processes, getting coatings with bimodal microstructure conferring to the coatings potential applications in photo catalytic process.

Keywords: Thermal spray coatings, Titania, size particles Distribution, Rutile, Anatase

1. INTRODUCCIÓN

El dióxido de titanio (TiO₂) es un semiconductor que actúa como fotocatalizador en presencia de radiación ultravioleta. Se puede encontrar en la naturaleza en cualquiera de sus formas alotrópicas: brookita, rutilo o anatasa; las dos últimas presentan mayor actividad fotocatalítica, en particular la anatasa [1][2]. El TiO₂ es utilizado para la elaboración de recubrimientos por proyección térmica debido a que confiere propiedades mecánicas como alta dureza y resistencia al desgaste, convirtiéndolo en un material atractivo para el desarrollo de instrumentos o herramientas que estén en exposición continua a movimiento o abrasión [3][4].

La presente investigación está dirigida a la elaboración de recubrimientos de dióxido de titanio mediante proyección térmica, una técnica que permite depositar un flujo de partículas fundidas o semi fundidas en un sustrato, para formar un recubrimiento. La técnica de proyección térmica empleada corresponde a la de combustión oxiacetilénica, en la cual se utiliza oxígeno y acetileno para producir la reacción química que dará origen a la llama por la cual pasan las partículas de TiO₂ que se quieren fundir y proyectar [5][6][7][8][9].

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Para la elaboración de los recubrimientos se empleó dióxido de titanio (TiO₂) Degussa P25, compuesto de anatasa y rutilo en proporción 80:20 y con un 99,5% en peso de pureza; también se empleó dióxido de titanio de uso comercial para pigmentos [10]. Las fases cristalinas de los polvos empleados se determinaron mediante Difracción de Rayos X (DRX).

La determinación de la morfología de las partículas se realizó mediante Microscopía de Fuerza Atómica (MFA) con la ayuda de un microscopio Nanosurf modelo: Easyscan2. La distribución del tamaño de partículas se evaluó mediante difracción láser a través del equipo Master sizer 2000E, usando agua como dispersante.

Los recubrimientos se fabricaron sobre sustratos de acero al carbono AISI 1020 cuya superficie fue preparada mediante chorro abrasivo con partículas de corindón y granalla metálica hasta obtener rugosidades promedio (Ra) superiores a 5 μm; posteriormente fueron lavados en baño de ultrasonido con etanol con el fin de retirar los residuos de la preparación superficial y contaminantes orgánicos.

Se realizó proyección térmica por combustión a partir de una llama oxiacetilénica, a través del uso de una antorcha Eutectic-Castolin referencia Terodyn 2000. Este equipo cuenta con una interfaz que permite el control de los parámetros de proyección como la presión de los gases involucrados (oxígeno y acetileno para la generación de la llama de combustión y nitrógeno para el transporte de las partículas hacia la llama y el sustrato). Se realizaron dos proyecciones de TiO₂: una para el polvo Degussa P25 y otra para el polvo comercial, empleando los parámetros de proyección que son presentados en la Tabla 1.

La determinación de las fases cristalinas presentes en los recubrimientos fabricados, se realizó mediante DRX y su microestructura mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) sobre la superficie de los recubrimientos y un corte de sección transversal.

Tabla 1. Parámetros para la proyección del TiO₂.

Flujo del polvo (TiO₂) :	7.2 g/min	Presión de Nitrógeno (N₂) :	40 psi
Distancia de proyección :	8cm	Flujo de Nitrógeno (N₂) :	17 l/min
Temperatura precalentamiento :	230 °C	Presión de aire :	30 psi
Presión de oxígeno (O₂) :	50 psi	Pases precalentamiento :	3
Flujo oxígeno (O₂) :	94.34 l/min	Pases de proyección :	5
Presión acetileno :	12 psi	Velocidad de la antorcha :	0.59 cm/s
Flujo acetileno :	22.51 l/min	Velocidad de las muestras :	116 rpm

3. RESULTADOS

A partir del análisis de DRX realizados a los polvos de TiO₂, se identificaron en el TiO₂ Degussa P25 fases de anatasa y rutilo y en el TiO₂ de uso comercial la fase correspondiente a rutilo, como lo ilustran los difractogramas presentados en la Figura 1(a). Por su parte, los recubrimientos obtenidos exhiben difractogramas que presentan diferentes combinaciones de fase rutilo como se observa en la Figura 1(b).

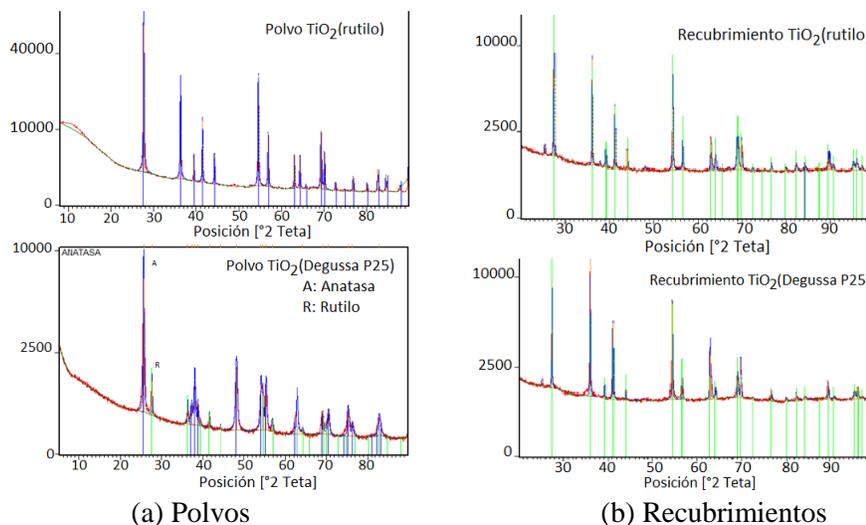


Figura 1. Difractogramas obtenidos mediante DRX sobre muestras de los polvos de TiO₂ y sobre los recubrimientos fabricados: a) DRX polvos TiO₂, b) DRX recubrimientos.

La observación de la morfología de las partículas de los polvos empleados mediante MFA, muestra que estos se componen de partículas con geometría esférica y tamaño promedio de 288 nm como se puede ver en la Figura 2 (a) y (b).

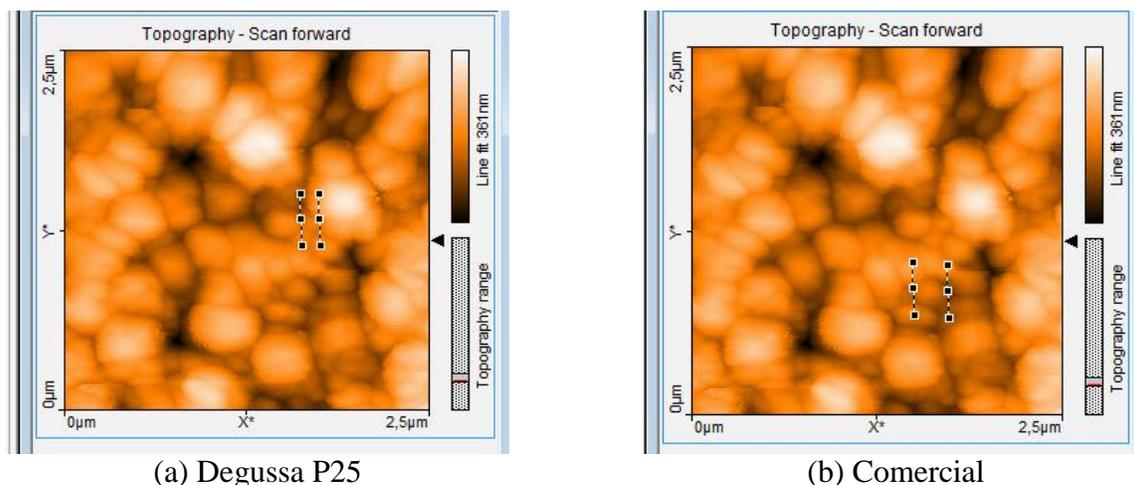


Figura 2. Morfología de las partículas que componen los polvos empleados en la fabricación de los recubrimientos.

El análisis mediante difracción láser muestra que las partículas de los polvos Degussa P25 y de uso comercial poseen una distribución de tamaños de partículas entre 0.87 y 25.56 μm y entre 0.44 y 2.67 μm respectivamente, como se puede observar en la Figura 3 (a) y (b).

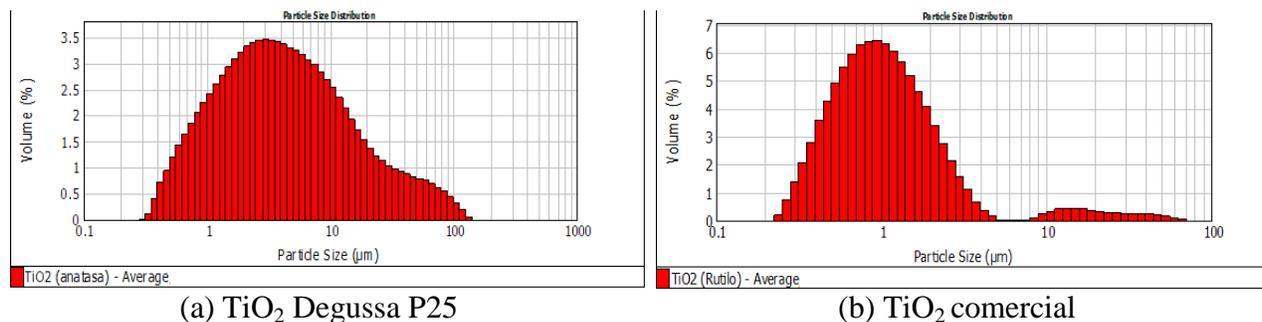


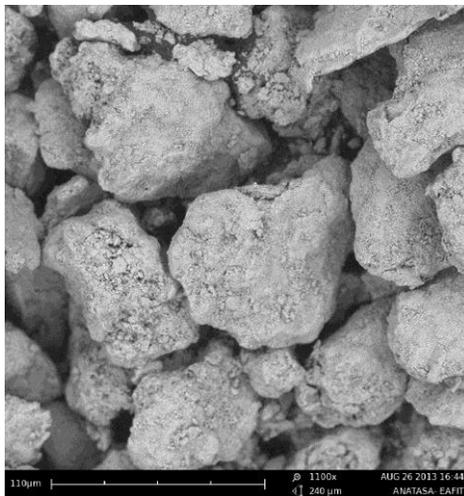
Figura 3. Distribución de tamaño de las partículas de TiO₂.

Debido a que para el proceso de proyección térmica, la antorcha de combustión requiere de tamaños de partícula preferentemente en el rango de 5 a 50 μm para que estas puedan fluir dentro de los conductos de la misma sin obstruirla, y dado que las partículas de los polvos empleados exhiben distribuciones de tamaño de partícula inferiores al rango requerido, se hace necesario someter las partículas de los dos tipos de polvo a un proceso de aglomeración para aumentar su distribución de tamaño de partículas. Para este proceso se emplearon los parámetros ilustrados en la Tabla 2.

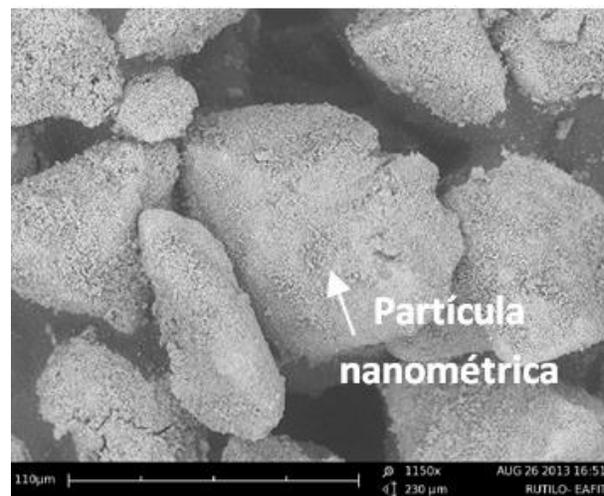
Tabla 2. Parámetros para el proceso de aglomeración.

Aglomerante :	Polyvinyl alcohol	Flujo de aire :	3.2 ft ³ /h
Cantidad de aglomerante :	Para rutilo: 27% de su peso Para anatasa: 50% de su peso	Flujo del aglomerante :	2ml/min
Diámetro de boquilla :	Apertura: 1/64"	Tiempo de operación :	Para 15g de rutilo: 150 s Para 7 g de P25: 180 s
Presión de aire :	15 psi	Tiempo de secado :	2 horas a 50°C
Condiciones de rotación :	Inclinación: 80° Velocidad de rotación: 75 rpm		

Como muestra la tabla anterior, el proceso de aglomeración requiere una etapa de secado de las muestras luego de ser expuestas al aglomerante. Después de que las muestras son secadas, pasan por un proceso de tamizado donde se emplean tamices con mallas N° 14, 80, 100, 140, 200, 270, 325, 400 y 500. Para ambos polvos (Degussa P25 y de uso comercial) el 50% de las partículas se retuvo en la malla de 270 μm , el 40% en la malla 325 μm y el 10% en las mallas de 14, 80, 100, 140, 200, 400 y 500 μm . En la Figura 4 se puede observar una imagen de los polvos aglomerados, la cual permite observar partículas de polvo de tamaño micrométrico compuestas por partículas submicrométricas.



(a) Morfología de las partículas

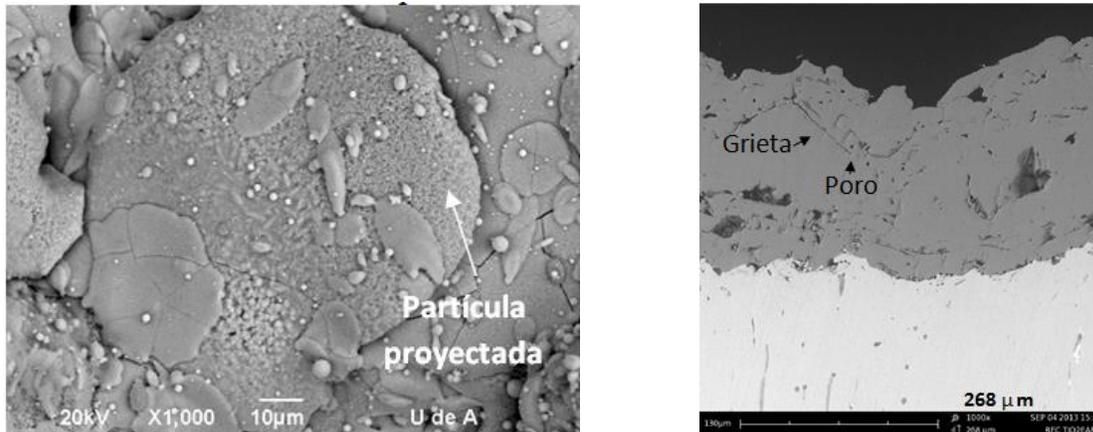


(b) Estructura típica de una partícula

Figura 4. Morfología y estructura de los polvos aglomerados de TiO₂.

Luego de realizado el proceso de aglomeración se elaboraron los recubrimientos obteniendo espesores promedio de 138 $\mu\text{m} \pm 24,54 \mu\text{m}$ para los recubrimientos elaborados con el polvo Degussa P25 y 249,92 $\mu\text{m} \pm 25,90 \mu\text{m}$ para el elaborado a partir del polvo de uso comercial. La Figura 5(a) presenta la morfología superficial de los recubrimientos obtenidos, a partir de la cual se pudo establecer que estos recubrimientos son finamente estructurados, con una estructura bimodal constituida por partículas micrométricas convencionales y por partículas nanométricas o submicrométricas que conservan las propiedades de los polvos de partida (antes de la aglomeración). La Figura 5(b) presenta la morfología de un corte transversal de los recubrimientos, muestra una estructura formada por algunos poros y grietas. Este tipo de recubrimientos finamente estructurados están siendo objeto de estudio en los últimos años dadas

las excelentes propiedades mecánicas y térmicas que les confieren las partículas submicrométricas, en este caso particular, nanométricas [11].



(a) Morfología superficial nanoestructurada

(b) Morfología corte transversal

Figura 5. Morfología superficial y transversal de los recubrimientos de TiO₂.

4. CONCLUSIONES

La aglomeración del tamaño de partículas de los polvos empleados en el estudio, cumple un papel fundamental durante la proyección térmica por combustión, debido a que esto facilita el flujo de las partículas hacia la antorcha y reduce las probabilidades de generar un taponamiento en la misma.

La microestructura de los polvos aglomerados observada en el MEB permite identificar las partículas de polvos formadas por una serie de partículas más finas. Por su parte, la microestructura de los recubrimientos presenta algunas características bimodales luego de la proyección, así como la identificación de algunas partículas que no se fundieron durante el proceso.

4 AGRADECIMIENTOS

Gracias al personal del Laboratorio de Materiales Cerámicos de la Universidad de Antioquia por su disposición y colaboración durante cada proceso de aglomeración y proyección térmica realizadas, a los empleados del laboratorio de ARGOS ubicado en la Universidad EAFIT por la realización de algunas pruebas necesarias para la elaboración de este artículo y a todos aquellos que participaron (GIPAB) desde diferentes aspectos al desarrollo de la investigación.

5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Hanaor, Dorian AH, y Charles C. Sorrell. "Review of the anatase to rutile phase transformation". *Journal of Materials science* 46, N° 4 (2011): 855–874.

2. Hashimoto, Kazuhito, Hiroshi Irie, y Akira Fujishima. "TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects". Japanese Journal of Applied Physics Part 1 Regular Papers Short Notes and Review Papers 44, N° 12 (2005): 8269.
3. Ibrahim, A., R. S. Lima, C. C. Berndt, y B. R. Marple. "Fatigue and mechanical properties of nanostructured and conventional titania (TiO₂) thermal spray coatings". Surface and Coatings Technology 201, N° 16 (2007): 7589–7596.
4. Yılmaz, R., A. O. Kurt, A. Demir, y Z. Tatlı. "Effects of TiO₂ on the mechanical properties of the Al₂O₃-TiO₂ plasma sprayed coating". Journal of the European Ceramic Society 27, N° 2 (2007): 1319–1323.
5. Pawloski, Lech. The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings, Segunda edición. Southern Gate, Chichester. Editorial: John Wiley & Sons Ltd. P 167-168.
6. Vargas, F. Élaboration de couches céramiques épaisses à structures micrométriques et nanométriques par projections thermiques pour des applications tribologiques. Tesis doctoral. Faculté de Sciences, Université de Limoges, Limoges (France). 2010. 170 pp.
7. ASTM International. ASTM C1327-08 Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics. West Conshohocken, USA, 2008. 8 pp.
8. Palacio, Claudia. Análisis de la respuesta mecánica de recubrimientos elaborados mediante proyección térmica por plasma usando la medición de esfuerzos residuales y el método de elementos finitos a escala estructural: efecto de la red de poros. Artículo. Ingeniare. Revista chilena de ingeniería, vol.19 N°3, 2011, pp. 323-335.
9. Meyer Instruments, Inc. and Scion Corporation. Scion Image for Windows, [en línea]. Fecha de renovación: Abril 26, 2000. Visitado [mayo 19 de 2013]. Disponible en la web: www.meyerinst.com/html/scion/scion_image_windows.htm.
10. Evonik Industries, AEROXIDE TiO₂ P 25, [en línea]. Visitado [septiembre 04 de 2013]. Disponible en la web: <http://www.aerosil.com/lpa-productfinder/page/productsbytext/detail.html?pid=1822&lang=en>.
11. P. Fauchais, G. Montavon and G. Bertrand. "From powder to thermally sprayed coatings". Journal of Thermal Spray Technology, Vol 19 (2010), pp. 56-80.