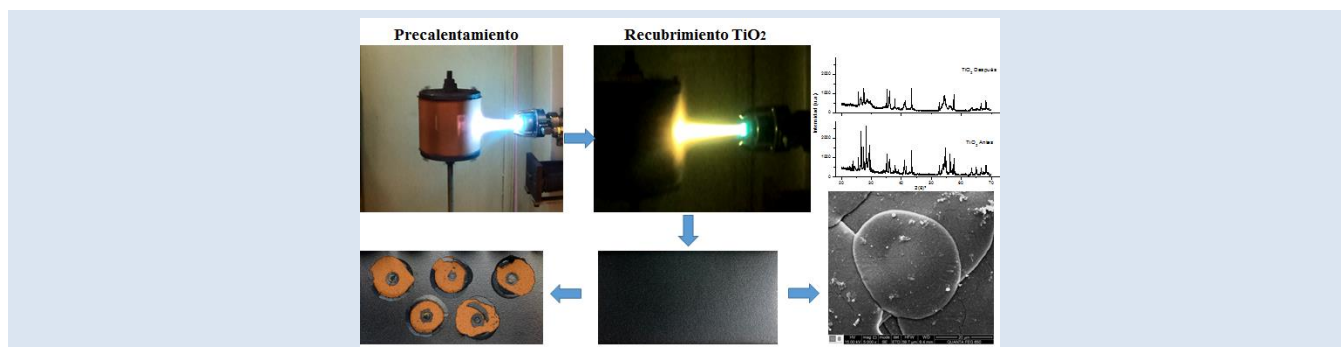


RECUBRIMIENTOS DE TiO₂ SOBRE SUSTRATOS DE ARCILLA ROJA USANDO PROYECCION TÉRMICA OXIACETILENICA

Gabriel Peña-Rodríguez^{1,*}, H. Jaime Dulce-Moreno², Fabio Vargas-Galvis³

1: Doctor en Ingeniería de Materiales. Facultad de Ciencias Básicas. Departamento de Física. Grupo GIFIMAC y GITEC. Universidad Francisco de Paula Santander. Cúcuta-Colombia gabrielpr@ufps.edu.co. 2: Doctor en Ciencias Física. Facultad de Ciencias Básicas. Departamento de Física. Grupo GIFIMAC, y GITEC, Universidad Francisco de Paula Santander. Cúcuta-Colombia hectorjaimeadm@ufps.edu.co. 3: Doctor en Ciencias y en Ingeniería. Grupo de Investigaciones Pirometalúrgicas y de Materiales (GIPIMME), Universidad de Antioquia- Medellín- Colombia. fabio.vargas@udea.edu.co

*email: gabrielpr@ufps.edu.co.



RESUMEN

Se reporta la estructura, resistencia mecánica a la flexión, resistencia por abrasión profunda, rugosidad Ra y adherencia de recubrimientos de TiO₂ (Sulzer Metco 102) sobre sustratos cerámicos de arcilla roja, mediante la técnica de proyección térmica oxiacetilénica. Los sustratos fueron elaborados con polvos de arcilla roja atomizada, usando proceso de prensado uniaxial a 26,2 bares y sinterizados a 1100 °C. Se crecieron recubrimientos de TiO₂, con 5, 9 y 14 pases o ciclos de la llama oxiacetilénica sobre el sustrato. La estructura fue estudiada usando Difracción de Rayos X (DRX, Bruker D8 Advance) y microscopia electrónica de barrido (MEB, FEI Quanta FG 650); la resistencia mecánica a la flexión y el desgaste por abrasión profunda fueron determinados usando las norma ISO 10545-4 e ISO10545-6 respectivamente; la adherencia fue medida usando el equipo Elcometer Tipo III según norma ASTM D-4541-02 y la rugosidad media (Ra) se halló según la norma ASTM D7127-13, mediante el rugosímetro Mitutoyo SJ201. Los resultados reportan que la fase mayoritaria formada del TiO₂ fue Rutilo, con una morfología superficial heterogénea de splats fundidos, con una Ra de $4,7 \pm 1,1 \mu\text{m}$ para el sustrato, la cual aumentó hasta un 22,6 % para la muestra recubierta de mayor espesor. Los ensayos de adherencia permiten inferir que la adhesión del recubrimiento es mayor que los valores reportados, ya que fallaron predominantemente por el sustrato y no por el recubrimiento.

Palabras Clave: Recubrimientos de TiO₂, proyección térmica, resistencia mecánica a la flexión, desgaste por abrasión profunda, adherencia, rugosidad.

TiO₂ COATINGS ON RED CLAY SUBSTRATES BY THERMAL SPRAYING

ABSTRACT

The structure, mechanical and tribological performance of TiO₂ (Sulzer Metco 102) on red clay substrates by oxy-fuel thermal spraying process was evaluated. The ceramic substrates were manufactured by uniaxial pressing at 26.2 bar, and sintered at 1100 °C. TiO₂ coatings were grown with 5, 9 and 14 passes or cycles of the oxyacetylene flame on the substrate. The structure was studied using X-ray diffraction (XRD, Bruker D8 Advance) and scanning electron microscopy (SEM, FEI Quanta 650 FG); the mechanical resistance to bending and wear by abrasion deep, were studied using ISO standards 10545-4 and ISO10545-6 respectively; adhesion was measured using Elcometer equipment Type III according to ASTM D-4541-02 and the average roughness (Ra) was found according to ASTM standard D7127-13, using the profilometer Mitutoyo SJ 201. The results indicate that the TiO₂ rutile phase was formed with a heterogeneous surface morphology of molten splats, with Ra of 4.7 ± 1.1 microns for the substrate, increased to 22.6% for the thicker sample, of the adhesion tests can be inferred that the adhesion of the coating is greater than the values reported, because adhesion failure occurs by the substrate.

Keywords: TiO₂ coatings, thermal spray, mechanical resistance to bending, deep wear abrasion, adhesion, roughness.

1. INTRODUCCIÓN

En la naturaleza el dióxido de titanio (TiO_2) cristaliza en tres formas polimórficas: la fase rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura octaédrica) y broquita (brookita, estructura ortorrómbica), las cuales tienen aplicaciones tecnológicas en campos como la fotocatalisis, la foto-electroquímica, celdas de conversión, dispositivos electrónicos, pigmentos, sensores de gas, entre otras [1-3]. Las fases anatasa y broquita son metaestables y se transforman en rutilo irreversiblemente por tratamiento térmico, mientras que la fase rutilo es la única fase estable [4].

Actualmente recubrimientos de TiO_2 (rutilo) realizados por diferentes técnicas son de interés, ya que proporcionan ductilidad, mejorando la tenacidad a la fractura y resistencia al desgaste y a la corrosión [5-6], mientras que los de TiO_2 (anatasa) proporcionan superficies que son usadas en fotocatalisis y foto-electroquímica [7-8]. Por otra parte, óxidos de zirconio, aluminio, cromo, titanio y silicio, son utilizados como recubrimientos para proveer resistencia al de desgaste, a la corrosión y al choque térmico [9-10], así como para la funcionalización de superficies en aplicaciones biotecnológicas y ambientales [11].

La técnica de proyección térmica oxiacetilénica para depositar polvos cerámicos sobre sustratos metálicos ha sido ampliamente utilizada, donde la preparación de la superficie del sustrato es un factor importante para lograr buena adherencia, sin embargo cuando el sustrato es cerámico dicho proceso puede no ser necesario, ya que la rugosidad del sustrato es apta para depositar el recubrimiento, tal y como se reportó en los recubrimientos de alúmina sobre sustratos de arcilla roja [12].

Por lo anterior, se presentan los resultados de la estructura, morfología, comportamiento mecánico a la flexión, rugosidad, desgaste por abrasión profunda y adherencia de recubrimientos de TiO_2 sobre sustratos de arcilla roja, usando proyección térmica oxiacetilénica, con el objeto de mejorar el comportamiento tribológico y las propiedades superficiales del sustrato debidas a las propiedades del TiO_2 .

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los sustratos fueron elaborados por prensado uniaxial usando pasta cerámica atomizada

suministrada por la empresa Cerámica Italia SA (Cúcuta-Colombia), sometidos a una presión constante de 26,2 Bar, obteniéndose probetas prismáticas de 10x5x0,7cm, las cuales fueron sometidas a proceso de secado en estufa de circulación forzada a 110°C por 24 horas, y luego a sinterización en horno eléctrico Gabrielli® con ciclo de cocción a temperatura máxima de 1100 °C, y velocidad de 10°C/min, luego se apagó el horno, y se inició el enfriamiento por 10 horas.

Para los recubrimientos se usó polvo de TiO_2 (Sulzer Metco 102), con tamaño de partícula de 45 ± 11µm, y 99% de pureza.

Los recubrimientos fueron realizados usando la técnica de proyección térmica oxiacetilénica en la cámara ARESTE [13], la cual está provista de una antorcha Terodyn 2000™ (Eutectic Castolin, Suiza) y de un sistema vibratorio (Tumac CHTB 10, Italia) para la alimentación del polvo a recubrir, en la cual se controlan los flujos de gases utilizados para la combustión y para el transporte de los polvos de partida (TiO_2), así como la distancia de proyección, la velocidad relativa de la antorcha y del portamuestra, el cual consiste en un hexágono de 6 cm de longitud y 12 cm de distancia entre caras paralelas, que permite recubrir 6 muestras al mismo tiempo (ver fig. 1). Para el proceso de proyección, se realizó tres pases de la antorcha sobre el sustrato de precalentamiento (ver figura 1), y posteriormente se inicia la aplicación del recubrimiento, realizándose tres tipos de recubrimientos (P1, P2 y P3), los cuales se definieron por el número de pases de la llama sobre el sustrato, así: P1= 5 pases; P2= 9 pases y P3 = 14 pases. En la tabla 1, se presentan los parámetros utilizados durante la proyección, los cuales fueron similares a los usados en la proyección de óxidos de aluminio sobre sustratos cerámicos [12]. En ésta se presenta el flujo del polvo de TiO_2 , el cual fue muy similar para los tres tipos de muestras (P1=11,4 g/min, P2=12 g/min, P3=11,4 g/min), también se observa que la velocidad de rotación del portamuestras fue de 116 rpm, mientras que la rapidez vertical de la antorcha fue de 0,72 cm/s, y la distancia promedio de la antorcha al portamuestras fue de 8 cm. Por otra parte se usó una relación volumétrica de acetileno/oxígeno de 0,234, equivalente a una relación combustible:oxígeno de 1:4, lo cual según lo reportado [10-11, 14-15] corresponde a un tipo de llama altamente oxidante, que alcanza las

temperaturas suficientes para la fusión de las partículas de TiO_2 .



Figura 1. Imagen del portamuestra, pirómetro y de la antorcha Terodyn 2000 TM. Fuente: grupo GIPIMME Universidad de Antioquia-Colombia.

La resistencia mecánica a la flexión fue realizada por triplicado según la norma ISO 10545-4, usando el equipo Gabrielli®, modelo Flexi-1000 LX-650, para lo cual se coloca la muestra recubierta entre los dos apoyos separados 9 cm, luego se aplica la carga a razón de $1\text{N}/\text{mm}^2$ por segundo en el centro sobre la superficie recubierta de la muestra, posteriormente usando la separación entre los apoyos, el ancho y espesor de la muestra se registra la resistencia mecánica a la flexión o módulo de rotura (MR) en MPa. Se aplicó la carga sobre la superficie recubierta, con el propósito de estudiar el efecto del recubrimiento en la resistencia mecánica del sustrato.

Medidas de la rugosidad (R_a) superficial tanto de las muestras sin recubrir como de las recubiertas fue hallada de acuerdo a la norma ASTM D7127-13, utilizando un rugosímetro Mitutoyo SJ 201, para lo cual se realizó 10 medidas orientadas al azar y en diferentes direcciones, cada una con un barrido de 12,5 mm. Mientras que el desgaste por abrasión profunda se evaluó por triplicado usando la normas ISO 10545-6, mediante el equipo Gabrielli®-CAP-3, dicho proceso, consiste en hacer huellas a la superficie de la muestra con un disco de acero (diámetro=200 mm, espesor=10 mm, rapidez de rotación=75 rpm), y polvo abrasivo de alúmina grado F80, el cual cae a razón de 1 gramo por vuelta, durante 2 minutos. Posteriormente, se mide la longitud (L) de la huella y se determina el volumen (V) en mm^3 del material desprendido. La

adherencia Pull-Off se determinó usando el equipo Elcometer Tipo III, según lo establecido en la norma ASTM D-4541-02.

Tabla 1. Muestras y Parámetros del proceso de proyección térmica oxiacetilénica.

Muestra	Flujo de polvo
P1 = 5 Pases	11,4 g/min
P2 = 9 Pases	12,0 g/min
P3 = 14 Pases	11,4 g/min
Parámetros del sistema	
Rapidez de rotación porta-muestra	116 rpm
Rapidez vertical de la antorcha.	0,72 cm/s
Distancia de la antorcha al sustrato.	8 cm
Presión del N_2	40 psi
Presión del O_2	50 psi
Presión del acetileno	12 psi
Flujo de N_2	16 L/min
Flujo de O_2	94 L/min
Flujo del acetileno	22 L/min

La estructura cristalina de los polvos de TiO_2 antes y después del recubrimiento, se estudió usando difracción de rayos X (DRX), a través del equipo Bruker modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci, voltaje de 40kV; corriente 30 mA; rendija de divergencia de 0,6 mm; rango de medición para 2θ de 20 a 70°; filtro de níquel; 0,4 segundos de tiempo de muestreo por paso. Para el análisis cuantitativo de fases se utilizó refinamiento por método de Rietveld del perfil observado usando el software RIQAS, para lo cual se agregó a la muestra 20% de del estándar de óxido de aluminio (α -Corundum), mientras que el análisis cualitativo se realizó por comparación del patrón de difracción con lo reportado en la base de datos PDF-2 del International Center for Diffraction Data (ICDD).

El análisis a la morfología tanto superficial como a la sección transversal de los recubrimientos, fue realizado usando el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), FEI Quanta FG650, complementado con el software ImageTool versión 3.0 para lo cual las muestras fueron preparadas de acuerdo con la norma ASTM E1920-03(2014).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 2, se presentan imágenes de las tabletas cerámicas antes y después de ser recubiertas (ver figura 2 a), así como la micrografía a 100X usando MEB de la superficie del sustrato (Ver figura 2 b), en ésta se aprecia una topografía superficial irregular, con porosidades intergranulares y microgrietas, así como partículas de la pasta cerámica deformadas por el proceso de prensado, que aportan la rugosidad ($Ra = 4,7 \pm 1,1 \mu\text{m}$) suficiente para realizar los recubrimientos sin necesidad de preparar la superficie (granallado, sand blasting) ni aplicar ninguna capa de anclaje (bond coat), ya que tanto el sustrato como el recubrimiento son de naturaleza cerámica, donde el precalentamiento del sustrato permitirá que los esfuerzos térmicos residuales disminuyan, favoreciendo la adhesión y cohesión del recubrimiento al sustrato [12, 16].

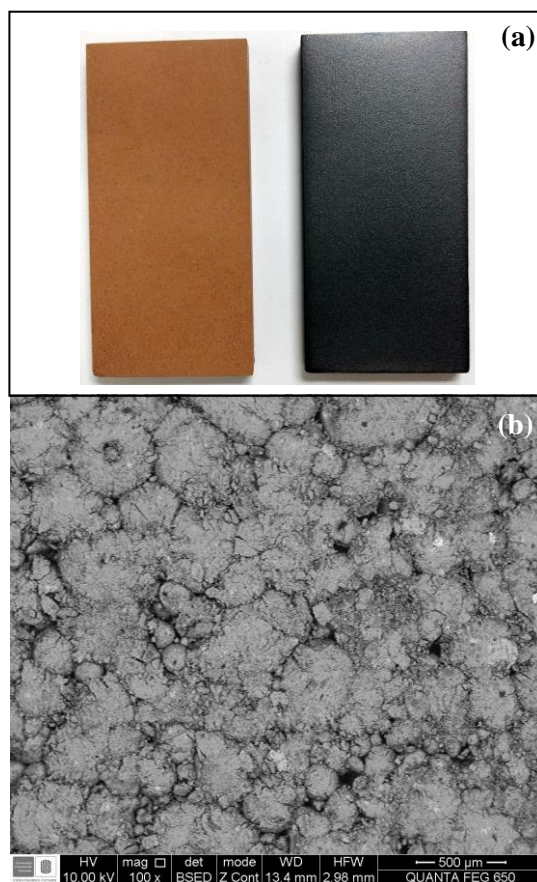


Figura 2. (a) Sustrato de pasta cerámica atomizada a base de arcilla roja sin y con recubrimiento de TiO_2 (b) Micrografía a 100X usando MEB de la superficie del sustrato. Fuente: Laboratorio de microscopía Universidad Industrial de Santander-Colombia.

La morfología superficial de los recubrimientos se presenta en la figura 3, en ésta se aprecian imágenes de electrones secundarios a 500X y 5000X usando MEB, para la muestra P2=9 pases, donde se aprecian partículas fundidas (splats) de TiO_2 , que al compararse con lo reportado por M. Araque-Pabón et. al.[12] para los recubrimientos por la misma técnica de polvos de alúmina (Al_2O_3) sobre estos mismos sustratos (ver figura 3c)), se observa que la topografía de los recubrimientos de TiO_2 es más uniforme que la de alúmina, ya que los splats de TiO_2 funden mejor que los de Al_2O_3 , lo cual se justifica en sus temperaturas de fusión siendo menor las de TiO_2 ($\sim 1860^\circ\text{C}$) que las de Al_2O_3 ($\sim 2040^\circ\text{C}$) [17, 18, 19], permitiendo una mejor cohesión entre las partículas fundidas de TiO_2 durante la conformación del recubrimiento, así mismo, trayendo como consecuencia una disminución de la rugosidad (Ra) (ver tabla 3), que al compararse con la Ra reportada para los recubrimientos de alúmina (7,8 y 9,3 μm) [12], se aprecia que son aproximadamente un 35% menores, confirmando lo observado en las micrografías de MEB (ver figura 3(a) y 3(c)).

El estudio usando MEB a las secciones transversales de las muestras recubiertas (P1= 5 pases, P2=9 pases y P3= 14 pases) se presenta en la figura 4. En ésta se aprecia que al incrementarse el número de pases o ciclos de la llama oxiacetilénica sobre el sustrato se incrementa el espesor, encontrándose promedios para P1= $106,8 \pm 3,3 \mu\text{m}$; P2= $136,2 \pm 3,7 \mu\text{m}$ y P3= $274,1 \pm 6,2 \mu\text{m}$, así mismo no se evidencia un incremento proporcional del espesor al aumentar el número de ciclos de la proyección, resultado que es similar a lo reportado en la referencia [12], por otra parte se observa que no existe desprendimiento para ninguno de los tres recubrimientos (P1, P2 y P3), caso contrario sucedió con lo reportado [12] para los recubrimientos de Al_2O_3 donde la muestra con 14 pases presentó desprendimiento parcial. De lo anterior se concluye que los recubrimientos de TiO_2 son más homogéneos, pues las partículas de TiO_2 funden mejor que las de Al_2O_3 [17], lo cual puede explicarse a la luz del mecanismo de adhesión o anclaje mecánico, donde las partículas de TiO_2 fundidas (splats) impactan en estado plástico sobre la superficie adhiriéndose debido a la topografía (porosidad y rugosidad) del sustrato, luego a medida que se incrementa el número de pases, el espesor del recubrimiento crece y con él una mayor cantidad de

calor se acumula en su superficie, generando un aumento en el gradiente de temperatura entre las primeras y las últimas capas, produciendo un aumento en los esfuerzos residuales y en la temperatura superficial del recubrimiento [20], formando una estructura en forma de discos fundidos (ver figura 3b), y salpicaduras que

aumentan la rugosidad (ver tabla 2), y que forman una topografía típica de los recubrimientos por proyección térmica [12].

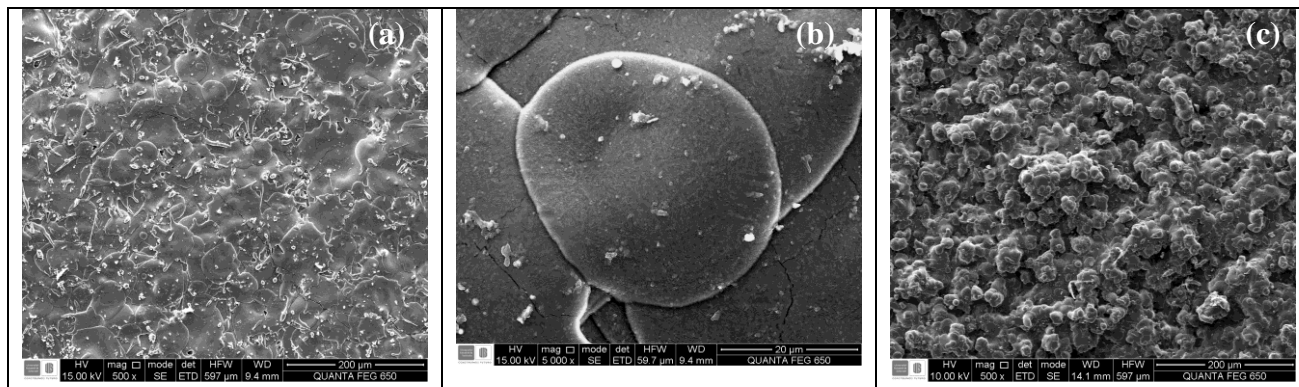


Figura 3. (a) Micrografía superficial a 500X usando MEB para la muestra P2, (b) micrografía superficial a 5000X usando MEB para la muestra P2 y (c) Micrografía superficial a 500X usando MEB para recubrimientos de Al_2O_3 sobre estos mismos sustratos [12]. Fuente: Laboratorio de microscopía Universidad Industrial de Santander - Colombia.

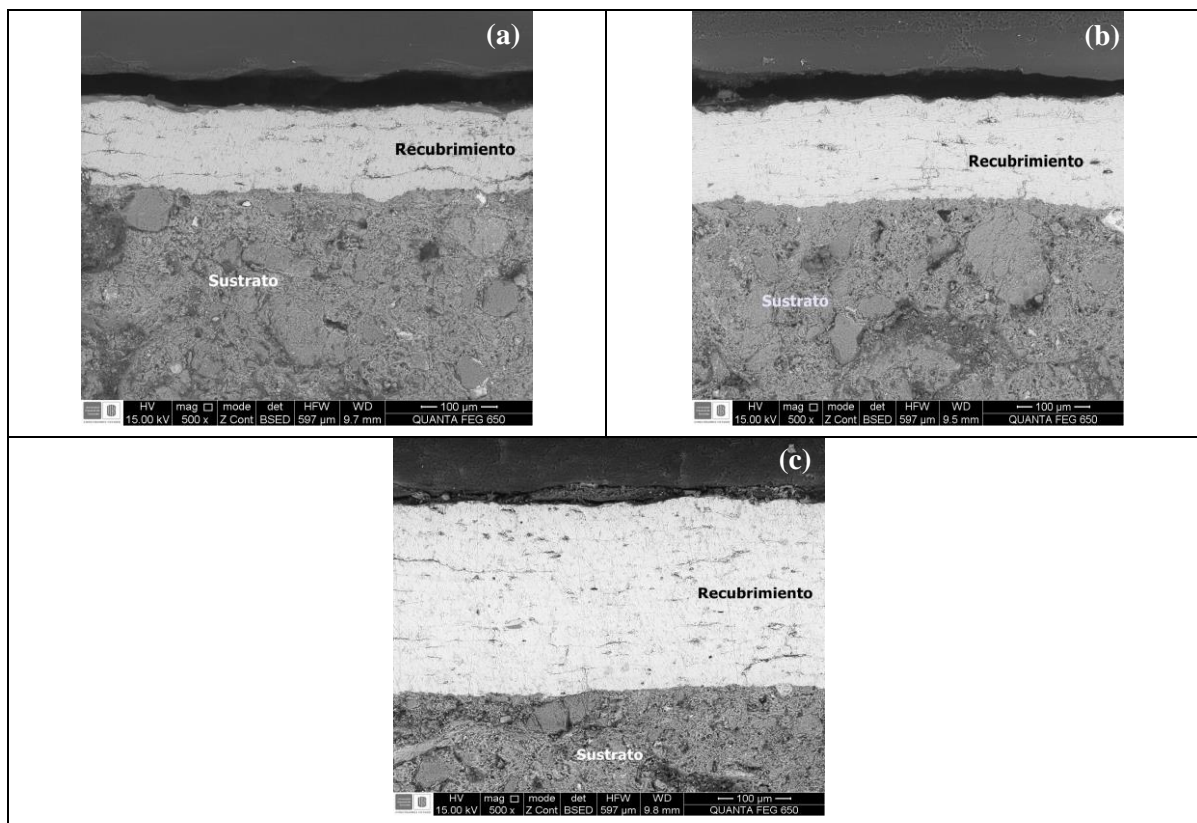


Figura 4. Micrografías a 500X usando MEB de la sección transversal de (a) P1= 5 pases, (b) P2= 9 pases y (c) P3= 14 pases. Fuente: Laboratorio de microscopía Universidad Industrial de Santander - Colombia.

Los patrones de difracción de polvos de TiO_2 antes (polvos de partida Sulzer Metco 102) y después del recubrimiento se presentan en la figura 5, en ésta se aprecia cualitativamente que la muestra de TiO_2 después del recubrimiento incrementa sus fases vítreas u amorfas, evidenciándose un ensanchamiento en el ancho de los picos del patrón, lo anterior se confirma en el análisis cuantitativo (ver tabla 2) donde se encontró un incremento del 19,6 % al 30% de fases amorfas o vítreas. Por otra parte, las fases presentes fueron el TiO_2 (rutilo) (PDF 010-75-6083), el Ti_6O_{11} (PDF 010-85-1058), Ti_8O_{15} (PDF 010-85-1060), Ti_9O_{17} (010-85-1061) y el Ti_7O_{13} (PDF 000-11-0430). Del análisis cuantitativo reportado en la tabla 2, se observa un incremento considerable de la fase Rutilo, y la fase Ti_6O_{11} para la muestra después del recubrimiento, así como una posible transformación de la fase

Ti_9O_{17} a la fase Ti_7O_{13} . Es importante resaltar que las fases Ti_6O_{11} , Ti_8O_{15} , Ti_9O_{17} y Ti_7O_{13} , corresponde los sub-óxidos de titanio de la forma $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($3 < n < 10$) conocidas como las fases Magneli [21], las cuales poseen una alta conductividad eléctrica y resistencia química [22,23] que le aportan al recubrimiento propiedades para aplicaciones como protección catódica, soporte para catalizadores de pilas de combustible, así como en el tratamiento de desechos acuosos [23, 24].

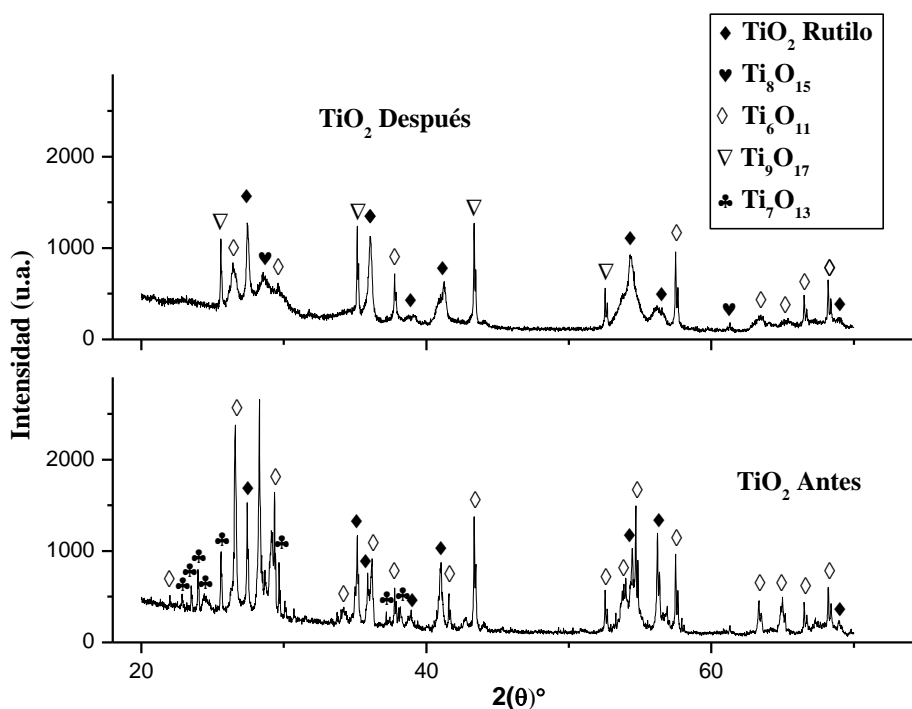


Figura 5. Patrones de DRX para los polvos de TiO_2 antes y después de ser aplicados en los recubrimientos.

En la tabla 3 se presenta el módulo de rotura (MR) por flexión, el volumen promedio de la huella por la abrasión profunda (VPH) (ver figura 6b), la rugosidad (Ra) y adherencia para de los tres recubrimientos P1, P2 y P3. Se observa que el MR para los tres recubrimientos es muy similar, y se incrementa aproximadamente en un 40% respecto del MR para el sustrato, así mismo que dichos

valores cumplen con los estándares exigidos para revestimientos de pared de empresas como Cerámica Italia S.A [25], y Cerámica Alfa S.A [26], y son del mismo orden que los reportados para los recubrimientos de alúmina sobre sustratos de arcilla roja [12]. Por otra parte, los resultados de la adherencia son muy cercanos y oscilan entre 2,9 y 3,4 MPa, mostrando que el desprendimiento por

tensión indica que los recubrimientos están bien adheridos al sustrato, donde la falla se produce por el sustrato (falla cohesiva del sustrato) y no por el recubrimiento (ver figura 6a), y que dichos valores están en el rango de los reportados por K. Kishitake et al. [27], quienes reportan que dicho parámetro debe ser mayor que 2 MPa y que puede incrementarse por tratamientos térmicos a altas

temperaturas. Lo anterior, confirman que la rugosidad del sustrato, los ciclos de precalentamiento usados, y la relación combustible/oxígeno (1:4) son óptimos, permitiendo una buena adhesión y cohesión de las partículas fundidas al sustrato a medida que se conforma el recubrimiento.

Tabla 2. Cuantificación de fases cristalinas usando refinamiento Rietveld a los patrones de DRX, para las muestras de TiO₂ antes y después de los recubrimientos.

Polvos TiO ₂ antes		
Fase	Nombre	% en peso (wt)
TiO ₂	Rutilo	5,9 ± 0,1
Ti ₆ O ₁₁	Óxido de titanio	3,8 ± 0,1
Ti ₈ O ₁₅	Óxido de titanio	23,9 ± 0,3
Ti ₉ O ₁₇	Óxido de titanio	46,8 ± 0,4
	Total cristalino	80,4
	Total Amorfos	19,6
Polvos TiO ₂ después		
Fase	Nombre	% en peso (wt)
TiO ₂	Rutilo	14,1 ± 0,1
Ti ₆ O ₁₁	Óxido de titanio	19,7 ± 0,4
Ti ₇ O ₁₃	Óxido de titanio	36,2 ± 0,4
	Total cristalino	70
	Total Amorfos	30

Tabla 3. Módulo de rotura (MR) por flexión, volumen promedio de la huella por la abrasión profunda (VPH), rugosidad (Ra) y Adherencia para el sustrato y los tres recubrimientos P1, P2 y P3.

MUESTRA	MR (MPa)	VPH (mm ³)	Rugosidad (Ra) (μm)	Adherencia (MPa)
SUSTRATO	9,2 ± 0,2	193,5 ± 12,2	4,7 ± 1,1	No aplica
P 1	12,6 ± 0,3	107,1 ± 5,2	5,1 ± 0,3	3,2 ± 0,8
P 2	13,4 ± 1,5	74,9 ± 2,2	5,4 ± 0,3	3,4 ± 0,4
P 3	12,9 ± 0,5	66,9 ± 1,4	5,8 ± 0,4	2,9 ± 0,8

De los resultados de la medida de resistencia a la abrasión profunda (ver tabla 3), se infiere que a medida que se incrementa el número de pases y por ende el espesor del recubrimiento, el VPH disminuye, ya que a mayor espesor de la capa mejor es la protección que esta ofrece al sustrato (ver fig. 6b). Comparando el VPH del sustrato con los de las tabletas recubiertas (P1, P2 y P3), se observa que el

recubrimiento de TiO₂ protege al sustrato del desgaste hasta en un 65% aproximadamente. Así mismo, se encontró que los valores hallados para la resistencia a la abrasión profunda cumplen con lo exigido para los revestimientos de pared de baldosas esmaltadas [21, 22].

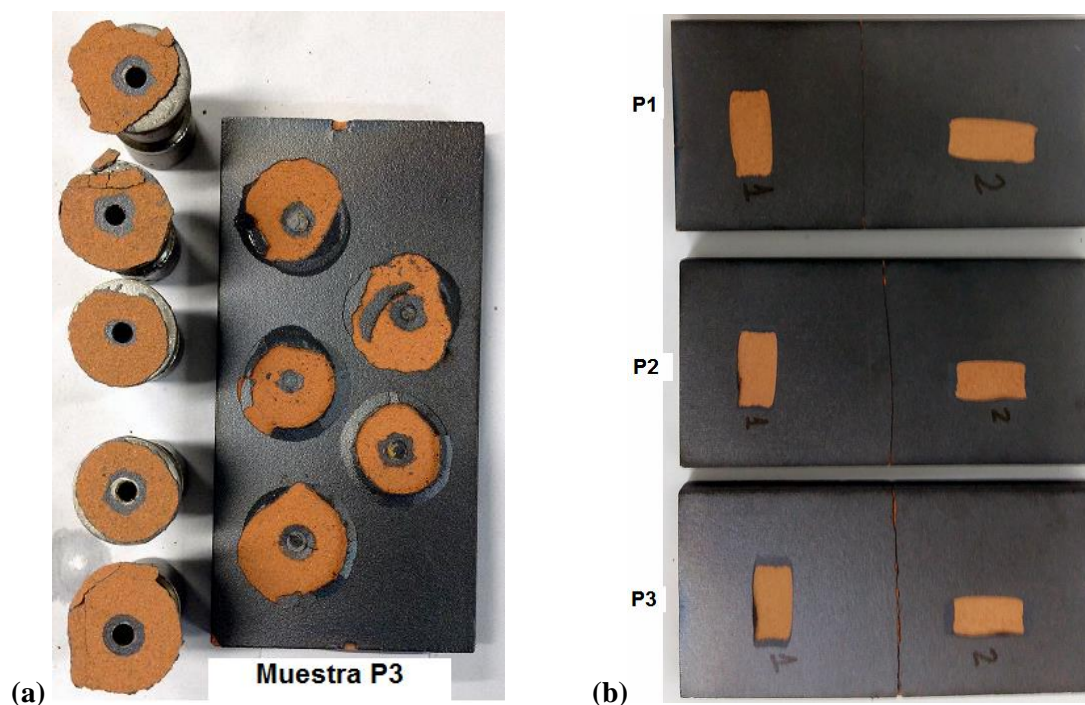


Figura 6. (a) Imágenes de la falla producida en las pruebas de adherencia realizadas según norma ASTM D-4541-02 para la muestra P3. Fuente: Universidad de Antioquía-Colombia. (b) Imágenes de las huellas de desgaste por abrasión profunda (ISO 10545-6) para los recubrimientos P1, P2 y P3. Fuente: autores.

4. CONCLUSIONES

Se evidenció una vez más que la técnica de proyección térmica oxiacetilénica es efectiva para depositar polvos de TiO_2 (Sulzer Metco 102), sobre sustratos de cerámicas de arcilla roja, ya que al igual a lo reportado por M. Araque-Pabón et. al. [12], no es necesario realizar preparación superficial al sustrato, ni aplicar capa de anclaje (bond coat) para depositar el recubrimiento, pues éste como el sustrato son de naturaleza cerámica y presenta porosidad y rugosidad adecuada, donde con los tres pases o ciclos de precalentamiento del sustrato se logró que los esfuerzos térmicos residuales disminuyan promoviendo la adhesión y cohesión de las partículas fundidas al sustrato.

La morfología superficial de las muestras recubiertas (P1, P2, P3), es homogénea y está formada por partículas fundidas (splats) de TiO_2 , lo cual se evidencia en la no variabilidad significativa de las rugosidades (R_a), dicha morfología es típica de los recubrimientos realizados por proyección térmica oxiacetilénica.

La estructura cristalina de los polvos de TiO_2 antes y después de usarse en los recubrimientos cristalizó

las fases de TiO_2 (rutilo), y las llamadas fases Magneli (Ti_6O_{11} , Ti_8O_{15} , Ti_9O_{17} y el Ti_7O_{13}), las cuales debida a su alta conductividad eléctrica y resistencia química, permiten que dichos recubrimientos puedan ser utilizados en diversas aplicaciones tecnológicas propias de estas fases del TiO_2 .

La resistencia mecánica a la flexión de las muestras recubiertas para los tres espesores fue muy similar, encontrándose un promedio del módulo de rotura de 12,9 MPa, que al compararse con el MR del sustrato (9,2 MPa), se observa un incremento de aproximadamente el 40%, según este resultado las tabletas recubiertas con TiO_2 cumplen con los estándares para ser usados como revestimientos de pared.

Los resultados de la adherencia indican óptima adherencia del recubrimiento al sustrato, donde la falla por tensión se produce por el sustrato y no por el recubrimiento, y que dichos valores están en el rango de los reportados en la literatura.

Por otra parte, se encontró que los recubrimientos de TiO_2 , protegen a los sustratos al desgaste por abrasión profunda hasta en un 65%, y que los volúmenes promedio de la huella (VPH) para las

muestras recubiertas cumplen con lo exigido para revestimientos de pared de tabletas esmaltadas.

En general podemos concluir, que los recubrimientos de TiO₂ realizados por proyección térmica para 5, 9 y 14 pases de la llama oxiacetilénica sobre el sustrato, con tres pases de precalentamiento, pueden servir para revestimientos de pared en aplicaciones industriales donde las propiedades del TiO₂ en las fases formadas aporten valor agregado a dichos revestimientos.

5. AGRADECIMIENTOS

Al FINU-UFPS, por el apoyo económico según contrato No.006-2013 y 015-2016, a la Estrategia de Sostenibilidad 2014-2015 de la Universidad de Antioquia que permitió la participación del grupo GIPIMME en la elaboración de los recubrimientos.

6. REFERENCIAS

- [1]. U. Diebold. "The surface science of titanium oxide". *Surface Science Report*. 48, (2003), 53-229.
- [2]. X. Chen, S. Mao, "Titanium dioxide nanomaterials synthesis, properties, modifications and applications", *Chem. Rev.* 107, (2007), 2891-2959
- [3]. J. W. Fergus. "Doping and defect association in oxides for use in oxygen sensor". *Journal Materials Science*, 38, (2003), 4259-4270.
- [4]. D. Mendoza Anaya, P. Salas, C. Angeles Chaves, R. Pérez Hernández y V. M. Castaño. "Caracterización estructural y morfológica de TiO₂ para aplicaciones termoluminiscentes", *Rev. Mex de Fís.* 50, (2004), 12-16.
- [5]. R. Yilmaz, A. Kurt, A. Demir, Z. Tatli. "Effects of TiO₂ on the mechanical properties of the Al₂O₃-TiO₂ plasma sprayed coating", *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2007), 1319-1323
- [6]. R. S. Lima, B. R. Marple, L. Leblanc. "Abrasion behavior of Nano-structured and conventional Titania Coatings Thermally Sprayed via APS, VPS and HVOF", *Osaka*, (2004), 1034-1039.
- [7]. R. Alvarez Roca, F. Guerrero, J. A. Erias, J.D.S Guerra. "Structural and electrical properties of Li-doped TiO₂ rutile Ceramics". *Ceramics International*, 41, (2015), 6281-6285.
- [8]. P. Ctibor, V. Stengl, Z. Pala. "Structural and photocatalytic characteristics of TiO₂ coatings produced by various thermal spray techniques", *Journal of advanced Ceramics*, 2(3), (2013), 218-226
- [9]. You Wang, Stephen Jiang, Meidong Wang et al. "Abrasive wear characteristics of plasma sprayed nanostructured alumina/titania coatings", *Wear*, 237, (2000), 176-185.
- [10]. Nitu Bhatnagar, "Thermal Sprayed Alumina Nanocoatings for Corrosion Prevention", *International Journal of Chemical & Biological Science*. 2 (1), (2014), 61-64.
- [11]. Yesim Sert and Nil Toplan, "Tribological behavior of a plasma-sprayed Al₂O₃- TiO₂- Cr₂O₃ coating", *Materiali in tehnologije/Materials and technology*, 47 (2), (2013), 181-183.
- [12]. M. Araque-Pabón, G. Peña-Rodríguez y F.Vargas-Galvis "Mechanical and tribological performance of coated ceramic tiles with alumina by thermal spraying process", *TecnoLógicas* , 18(35), (2015), 125-135.
- [13]. E. Restrepo, F.Vargas, M. López, R.Cardona, G. Duarte, Elaboración de recubrimientos cerámicos mediante proyección térmica por combustión a partir de residuos sólidos industriales, *Revista Materia*, Vol 17 Número 4, (2012), 1176-1185
- [14]. P. Fauchais, J. V.R. Heberlein, M. I. Boulos, "Thermal Spray Fundamentals, From Powder to Part", Springer, New York Heidelberg Dordrecht London, pp. 35, 75 y 1516, (2014).
- [15]. P. Ctibor, I. Pís, J. Kotlan et al. "Microstructure and properties of plasma-sprayed mixture of Cr₂O₃ and TiO₂", *Journal of Thermal Spray Technology*, volume 22 Issue 7, pp.1163-1169, (2013)
- [16]. R.S.C. Paredes, S.C. Amico, A.S.C.M. d'Oliveira, "The effect of roughness and pre-heating of the substrate on the morphology of aluminium coatings deposited by thermal spraying". *Surface & Coatings Technology* Vol. 200, (2006) 3049 – 3055.
- [17]. A. Dorian, H. Hanaor, C. Sorrell, "Review of the anatase to rutile phase transformation". *J. Mater. Sci.* 46, (2011), 855-874.
- [18]. Ville Matikainen, Kari Niemi, Heli Koivuluoto and Petri Vuoristo. "Abrasion, Erosion and Cavitation Erosion Wear Properties of Thermally Sprayed Alumina Based Coatings". *Coatings* 4 (2014), 18-36.
- [19]. B. N. Cetiner and Z. E. Erkmen. "Production and characterization of alumina-titania biocomposite". *AIP Conference Proceedings* 1653-020028, (2015), 1-7.
- [20]. Lech Pawlowski, *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings Second Edition*, John Wiley & Sons, Ltd., England, (2008), pp. 249.
- [21]. Chao tang, Debi Zhou , Qing Zhang. "Synthesis and characterization of Magneli phases: reduction of Tio₂ in a decomposed NH₃ atmosphere".

- Materials Letters, Volume 79, (2012), 42-44.
- [22]. V. Adamaki, F. Clemens, P. Ragulis, S. R. Pennock, J. Taylord and C. R. Bowen. "Manufacturing and Characterization of Magnéli Phase Conductive Fibres". Journal of Materials Chemistry A. 00, (2013), 1-5.
- [23]. A.A. Gusev, E.G. Avvakumov, A.Zh. Medvedev, A.I. Masliy. "Ceramic Electrodes Based on Magnéli Phases of Titanium Oxides". Science of Sintering, 39, (2007), 51-57
- [24]. L.-M. Berger, Dresden / D. "Titanium oxide – new opportunities for an established coating material". <https://www.researchgate.net/publication/273347759>, Consultado 15 mayo 2017.
- [25]. <http://www.ceramicaitalia.com/inf/images/stories/WebPageFiles/FichaTecnicaRV.pdf>, consultado agosto 29 de 2016.
- [26]. <https://alfa.com.co/uploads/fichas/99099cf35dbaf3e6c02f2ee692fa3bedb7e8c238.pdf>, consultado agosto 29 de 2016
- [27]. K. Kishitake, H. Era, F. Otsubo and T. Sonoda. "Improvement of the adhesion of ceramic coating on ceramic substrate". Journal of Thermal Spray Technology. Volume 7, Issue 1, pp. 64-69, (1998).