

Evaluación tribológica de recubrimientos híbridos tipo sol-gel SiTiZr (10/20/70 y 10/70/20)

Tribological evaluation of sol – gel hybrid type coatings SiTiZr (10/20/70 y 10/70/20)

Juan Pablo Vega Triana; Adriana Castro Vargas; Biviana Parada Albarracín;
Enrique Vera López; Yaneth Pineda Triana

Maestría en Metalurgia y Ciencia de los Materiales. Escuela de Ingeniería Metalúrgica,
Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia.
*juanpablovegatriana@hotmail.com

Fecha Recepción: 25 de octubre de 2011
Fecha Aceptación: 21 de enero de 2012

Resumen

Los recubrimientos híbridos tipo sol-gel son utilizados para crear películas protectoras a temperatura ambiente. Se desarrollaron pruebas de desgaste sobre recubrimientos híbridos tipo sol-gel de SiTiZr (10/20/70) y SiTiZr (10/70/20), para determinar las propiedades tribológicas del recubrimiento y el efecto de la adición de titanio y circonio. Mediante la utilización de un equipo tipo pin-disco se determinaron los coeficientes de fricción. La evaluación con microscopía electrónica de barrido permitió caracterizar el tipo de desgaste. Se realizó un estudio perfilométrico para determinar la rata de desgaste. Se determinó el espesor del recubrimiento mediante el análisis de la diferencia de alturas entre el sustrato y el recubrimiento. Se concluyó que el recubrimiento con mayor contenido de titanio presenta un menor coeficiente de fricción y menor desgaste.

Palabras clave: *desgaste, fricción, pin-disco, perfilometría.*

Abstract

The sol-gel hybrid type coatings are used to create protective films at room temperature. Wear tests were developed on sol-gel hybrid coatings SiTiZr (10/20/70) and SiTiZr (10/70/20), to determine the coating tribological properties and the titanium and zirconium addition effect. Wear tests were developed on sol-gel hybrid coatings. Using a pin on disk type equipment coefficients of friction were determined. Scanning electron microscopy allowed e characterization of the wearing type. A profilometric study was conducted to determine the rate of wear. It was determined the thickness of the coating by analyzing the difference in height between the substrate and coating. It was concluded that the coating with a higher content of titanium has a lower coefficient of friction and wear.

Keywords: *wear, friction, pin on disk, profilometry.*

Introducción

La obtención de recubrimientos por el método sol-gel han tenido un gran desarrollo en los últimos años, ya que presentan numerosas ventajas frente a otros métodos de preparación de películas delgadas, entre ellas, la posibilidad de obtener una amplia variedad de composiciones, la sencillez del método de deposición, la baja temperatura de sinterización, la unión química del recubrimiento al sustrato que deriva en alta adherencia y estabilidad química, entre otros. Blees MH *et al* [1] sugieren que la durabilidad de los recubrimientos tipo sol-gel está relacionada con la adherencia al sustrato, por esta razón se realizan investigaciones mecánicas y tribológicas. Existe una amplia cantidad de información sobre el comportamiento al desgaste de recubrimientos sol-gel depositados sobre vidrio, como lo reportan Liu WM *et al* [2], sin embargo, Wilson S *et al* [3], afirman que las evaluaciones tribológicas de los recubrimientos sobre sustrato metálico son escasas.

C. Jeffrey Brinker [4], menciona que como fase dispersa se añaden materiales insolubles en los medios, ya sean cerámicos y/o vítreos, éstos materiales se seleccionan entre ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , SiC, vidrio sílico-sodocálcico comercial, vidrio de borosilicato, entre otros, los cuales se agregan en forma de partículas, fibras, fibras cortas, nanopartículas, o como soluciones coloidales de SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , en concentraciones comprendidas entre 1 y 40%p.

Este trabajo presenta los resultados de la evaluación del coeficiente de fricción y mecanismo de desgaste de recubrimientos tricomponentes $SiO_2TiO_2ZrO_2$ obtenidos por sol – gel, como lo han investigado Castro Martín MY [5] y Camargo Martínez J.A [6], dichos recubrimientos son aplicados por el método de inmersión sobre sustratos de acero AISI 304.

Alvarado Rivera J [7], Parada Albarracín B [8] y Bautista Ruiz JH [9] recomiendan que la evaluación de las características tribológicas de las películas sol gel permiten establecer la viabilidad de la implementación de este tipo de recubrimientos en condiciones de desgaste.

Metodología

Se utilizaron probetas circulares de acero AISI 304 de 4cm de diámetro, recubiertas con capas de sistema tricomponente silicia-titania-circonia obtenidas por Sol-Gel y aplicadas por el método

de inmersión. Los dos tipos de concentraciones utilizados en la conformación del sistema ternario híbrido (Si/Ti/Zr)+ (Parte Orgánica) fueron 10/20/70+Parte Orgánica y 10/70/20+Parte Orgánica respectivamente, tomando como base experimental una relación volumétrica (3 inorgánico) + (1 orgánico) en 2 etapas.

La conformación del sol inorgánico, se realizó por medio de la preparación de una solución A, la cual contenía el solvente etanol (EtOH), el acomplejante (2,4 Pentanodiona), y los precursores de titanio y circonio, posteriormente se obtuvo la solución B, compuesta por (EtOH), el precursor de silicio Si (OC_2H_5)₄ y agua desionizada. Para lograr una mezcla homogénea se utilizó agitación a 340 rpm, y se procedió a mezclar las soluciones A y B.

La parte orgánica corresponde a la solución C, preparada con oxidianilina y benzenetetracarboxílico (Figura 1), usando N-N dimetilacetamida como disolvente en agitación durante 60min, finalmente se mezclaron las soluciones (A+B)+C.

Las probetas AISI 304, fueron sometidas a limpieza superficial, por medio de un pulido mecánico con una superficie abrasiva desde una lija número 600 hasta número 1200, luego del proceso de pulido, se procedió a retirar suciedades superficiales por medio de ultrasonido, las probetas se sumergieron en acetona por 20min, luego fueron secadas con aire caliente por 10min.

La deposición de las películas híbridas sobre el sustrato metálico AISI 304 se realizó mediante un equipo de Dip-Coating, el cual permite el descenso y ascenso del sustrato metálico en el sol híbrido, con una velocidad de 3,67cm/min. Posteriormente se efectuó un tratamiento térmico de homogenización y adhesión a una velocidad de calentamiento de 2°C/min. Los recubrimientos se llevaron desde temperatura ambiente hasta 80°C y se mantuvo constante durante 1 hora, luego se elevó la temperatura hasta 120°C por 30 minutos, finalmente se llevó hasta 180°C, estabilizando por 1 hora y media. El enfriamiento se realizó a una velocidad de 2°C/min hasta llegar a temperatura ambiente.

La homogeneidad de los recubrimientos fue evaluada con microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (MEB).

El ensayo de desgaste se realizó en un equipo tipo pin-disco según norma ASTM G99. Se utilizó una esfera de acero AISI 52100 de 6mm de diámetro. La carga aplicada fue de 1N, la longitud

total de recorrido fue de 500m a una velocidad de rotación de 200rpm. Se realizaron tres réplicas para cada sistema, a temperatura ambiente y sin lubricación.

Se determinó el coeficiente de fricción del recubrimiento y el sustrato como función de la distancia recorrida y las ratas de desgaste de cada recubrimiento.

La morfología de las huellas de desgaste fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido para determinar el mecanismo de desgaste.

Resultados y Discusión

Microscopía óptica y electrónica de barrido

La estructura presentada en la Figura 2 corresponde a un acero AISI 304 recubierto con sol-gel de tipo SiTiZr (10/20/70) a 10 aumentos. Se observa una superficie uniforme. La Figura 3 corresponde a una micrografía al recubrimiento SiTiZr (10/70/20), se observa una superficie uniforme y libre de grietas.

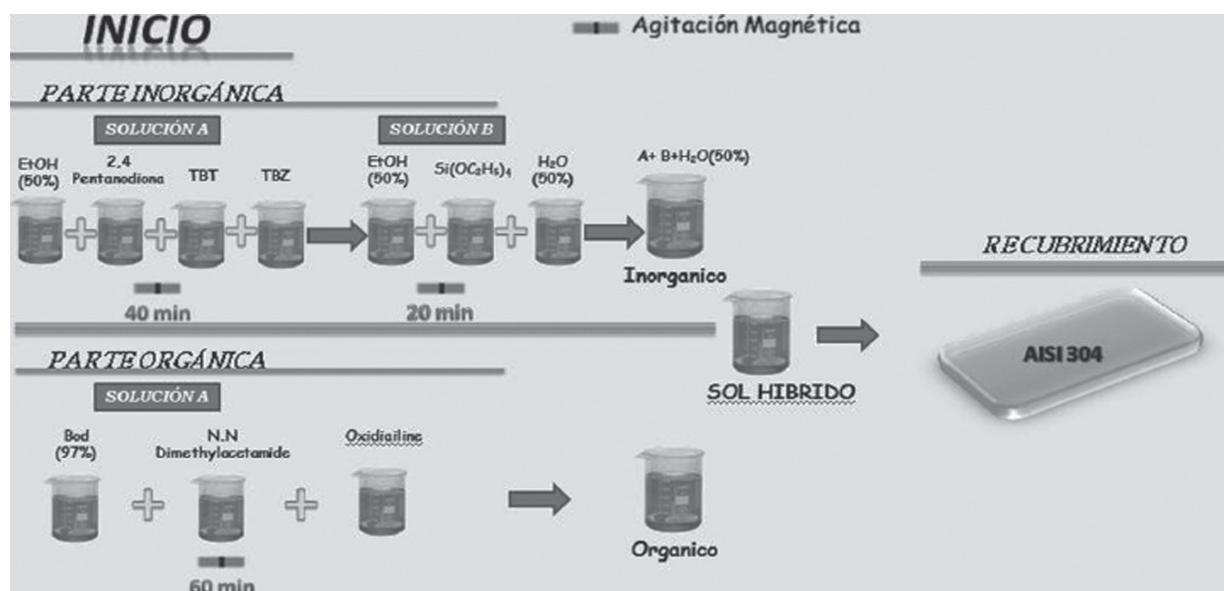


Figura 1. Esquema del proceso sol-gel híbrido.

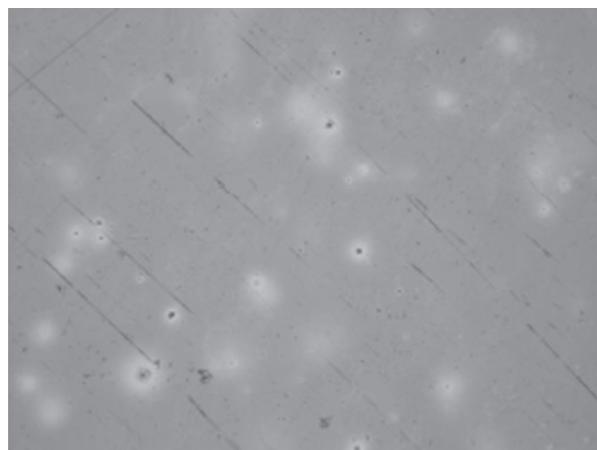


Figura 2. Estructura de recubrimiento SiTiZr (10/20/70) a 10X.

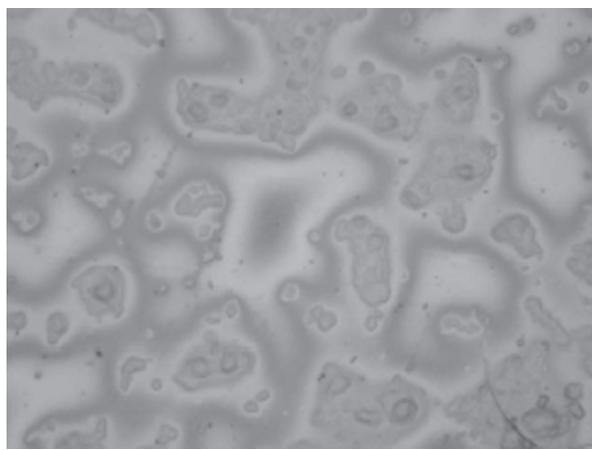


Figura 3. Estructura de recubrimiento SiTiZr (10/70/20) a 10 X.

La microscopía electrónica de barrido a 900 aumentos presenta una superficie uniforme para el recubrimiento SiTiZr (10/20/70), se observa una pequeña evidencia de agrietamiento en la zona izquierda, aunque no existe propagación de la misma como lo muestra la Figura 4. La Figura 5 evidencia una capa uniforme de recubrimiento, sin evidencia de agrietamiento.



Figura 4. Estructura de recubrimiento SiTiZr (10-20-70) a 900 X.



Figura 5. Estructura de recubrimiento SiTiZr (10-70-20) a 900 X.

Espesor de recubrimientos

Al realizar la prueba de desgaste se determinaron dos zonas con diferente valor de rugosidad, la primera corresponde al recubrimiento y la segunda al sustrato, el sensor de desplazamiento acoplado al brazo del pin permite determinar el espesor de los recubrimientos al calcular la diferencia de alturas en dichas zonas, como se muestra en las Figuras 6 y 7.

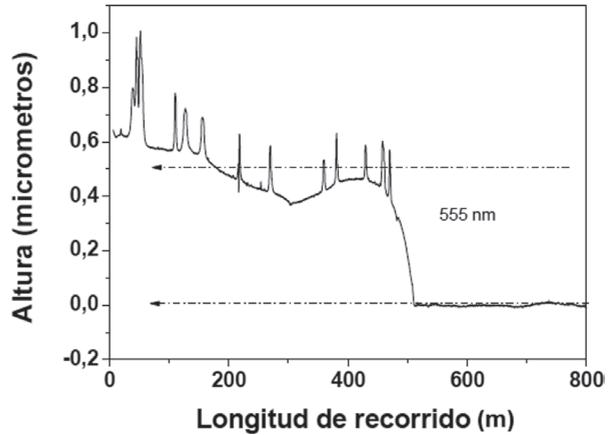


Figura 6. Espesor de recubrimiento SiTiZr (10/20/70).

La diferencia entre el promedio de altura del pin en la primera zona (línea punteada superior) y el promedio de la segunda (línea punteada inferior) permite calcular el espesor promedio de los recubrimientos, que corresponde a 555 nm para el sistema SiTiZr (10/20/70) y 544nm SiTiZr (10/20/70), esto indica que aún con composiciones diferentes de elementos en el recubrimiento, la técnica de inmersión permite garantizar espesores similares.

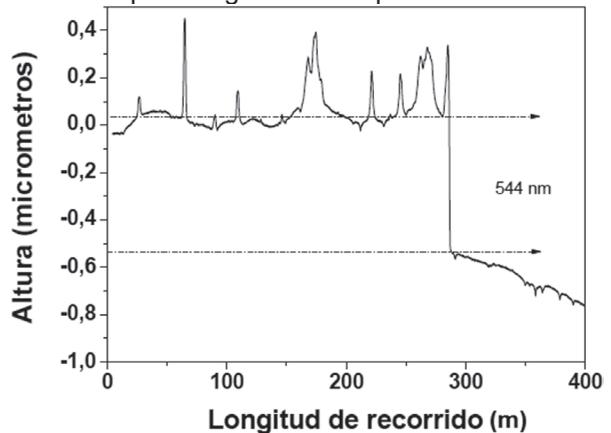


Figura 7. Espesor de recubrimiento SiTiZr (10/20/70).

Coefficientes de fricción

La Figura 8 muestra el coeficiente de fricción del acero AISI 304 recubierto con SiTiZr (10/20/70)

en función de la distancia recorrida, se observan tres zonas con diferentes valores de coeficiente de fricción. La primera corresponde al coeficiente de fricción entre el pin y el recubrimiento, que es de aproximadamente 0,44, este valor se presenta con poca distancia recorrida e indica que el recubrimiento permanece adherido. Luego existe un incremento abrupto en el coeficiente de fricción, ésta zona se debe a la gradual destrucción del recubrimiento; ésta zona tiene un valor máximo promedio de 0,9, luego se estabiliza durante una parte del recorrido, esto se debe a la presencia de partículas de recubrimiento desprendido pero aún presente entre el sustrato y el pin. Luego de eliminar casi completamente los restos del recubrimiento, o alejarlos de la superficie de contacto del pin, se logra una disminución y estabilización del coeficiente de fricción, el cual se debe en gran proporción al contacto entre el pin y el sustrato desnudo o con restos mínimos de recubrimiento y la formación de una huella con mínima cantidad de rugosidades. El valor del coeficiente de fricción en ésta zona es de aproximadamente 0,85.

En la Figura 9 se muestra el coeficiente de fricción del acero AISI 304 recubierto con SiTiZr (10/70/20), al igual que en la Figura 8 se distinguen tres zonas, la primera se presenta a baja distancia recorrida y corresponde al recubrimiento, el valor del coeficiente de fricción es de 0,4. Luego de la destrucción progresiva del recubrimiento, evidenciado por el aumento en el coeficiente de fricción se obtiene un valor máximo y luego una leve disminución (zona 2) para llegar a la zona 3, la cual al igual que en el sistema SiTiZr (10/20/70) corresponde principalmente a la influencia del rozamiento entre pin y sustrato. En la zona 3 el valor promedio de coeficiente de fricción es aproximadamente 0,59. La diferencia entre los valores obtenidos en la zona 3 para los 2 recubrimientos indica que aún con el recubrimiento completamente desprendido existen restos del mismo entre el sustrato y el pin, especialmente en el sistema SiTiZr (10/70/20), esto genera abrasión en la huella de desgaste y una disminución en la rugosidad de la misma.

Se observa de los resultados de coeficiente de fricción que la rotura de los recubrimientos se da con muy poca distancia recorrida debido a las propiedades cerámicas y a la alta fragilidad de los mismos, sumado a la aplicación de una carga puntual que promueve el agrietamiento del material y la propagación de las fisuras.

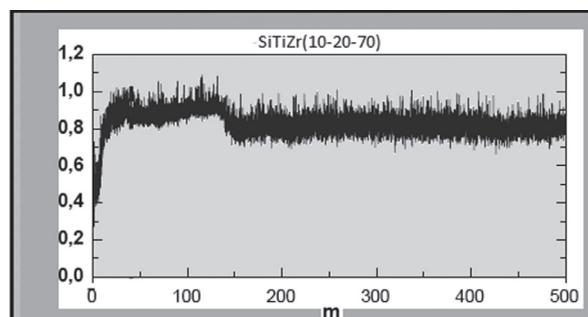


Figura 8. Coeficiente de fricción vs distancia recorrida de acero AISI 304 recubierto con SiTiZr (10-20-70).

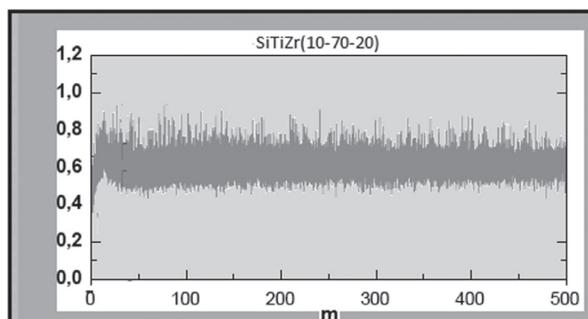


Figura 9. Coeficiente de fricción vs distancia recorrida de acero AISI 304 recubierto con SiTiZr (10/70/20).

Análisis de huellas de desgaste

En las Figuras 9 y 10 se muestra la morfología de las huellas de desgaste tomadas por microscopía electrónica de barrido a 1000X, observándose líneas de desgaste de tipo abrasivo propiciadas por la deformación plástica ocasionada por el contacto puntual de la carga. En ambos sistemas de recubrimientos está presente el mecanismo de desgaste por abrasión y adhesión, aunque existe evidencia de mayor grado de desgaste adhesivo en el sistema de recubrimiento SiTiZr (10/20/70). En las zonas derechas de las Figuras 10 y 11 se aprecia la forma cómo es desprendido el recubrimiento, formando grietas y rompiendo algunas áreas del recubrimiento y manteniendo intactas otras.

Perfilometría

La perfilometría permitió determinar las ratas de desgaste de los dos sistemas de recubrimientos. Las Figuras 12 y 13 presentan las profundidades y alturas de las crestas y valles como función del recorrido transversal del pin a través de la huella de desgaste, de ésta forma se determinaron el área del perfil de desgaste y la velocidad de desgaste. Se observa que las diferencias entre crestas y valles se

hacen mayores en la posición central de la gráfica, debido a la acumulación de material y la profundidad de la huella de desgaste, en los extremos izquierdo y derecho de las Figuras 12 y 13 se observa una disminución en la rugosidad debido a que el pin ocasiona un nivel de daño inferior al de la zona central. Los resultados se resumen en la Tabla 1.



Figura 10. Morfología de huella de desgaste de acero AISI 304 recubierto con SiTiZr (10/20/70) a 540 X.



Figura 11. Morfología de huella de desgaste de acero AISI 304 recubierto con SiTiZr (10/70/20) a 540 X.

El análisis perfilométrico presenta un área de desgaste menor en el sistema de recubrimiento SiTiZr (10/70/20), esto indica que su tasa de desgaste es inferior a la del sistema recubrimiento SiTiZr (10/20/70).

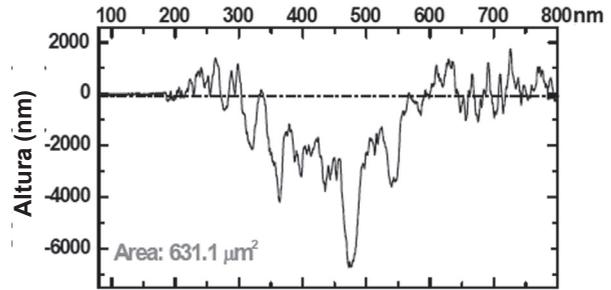


Figura 12. Perfilometría recubrimiento SiTiZr (10/20/70).

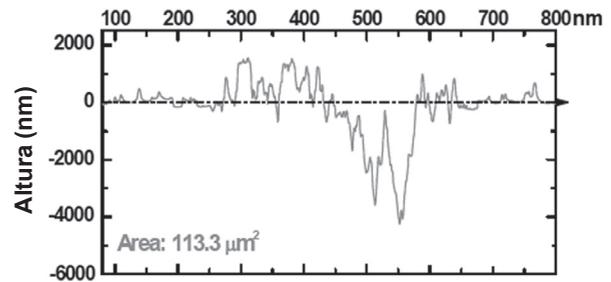


Figura 13. Perfilometría recubrimiento SiTiZr (10/70/20).

Tabla 1. Resumen desgaste

SISTEMA	ÁREA PERFIL DE DESGASTE (μm^2)	RATA DE DESGASTE (mm^3/Nm)
SiTiZr (10/20/70)	631,1	$3,963 \cdot 10^{-5}$
SiTiZr (10/70/20)	113,3	$7,115 \cdot 10^{-6}$

Conclusiones

Se obtuvieron mediante la técnica de inmersión, recubrimientos híbridos tipo sol-gel con alta homogeneidad y bajo agrietamiento.

Se determinó que el recubrimiento con mayor contenido de titanio presenta un menor coeficiente de fricción y menor desgaste, prolongando la vida útil del mismo.

Los mecanismos tipo abrasivo de desgaste ocasionan el deterioro total del recubrimiento y la exposición del sustrato a bajas distancias recorridas, limitando el rango de aplicación de los recubrimientos en condiciones abrasivas o de alta exigencia mecánica.

Referencias

- [1] Blee MH, Winkelman GB, Balkenende AR, den Toonder JM. The effect of friction on

- scratch adhesion testing: application to a sol-gel coating on polypropylene. *Thin Solid Films*. 2000;(359):1-13.
- [2] Liu WM, Chen YX, Kou GT, Xu T. Sun. Characterization and mechanical/ tribological properties of nano Au-TiO₂ composite thin films prepared by a sol-gel process. *Wear*. 2003;(254):994-1000.
- [3] Wilson S, Hawthorne HM, Yang Q, Troczynski T. Sliding and abrasive wear of composite sol-gel alumina coated Al alloys. *Surf. Coat. Technol*. 2000;(133):389-96.
- [4] Brinker CJ, Scherer GW. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. U.S.A: Academic Press; 1990.
- [5] CastroMartín M.Y. Recubrimientos protectores obtenidos por deposición electroforética (EPD) a partir de suspensiones sol-gel, (tesis doctoral). Madrid, España: Universidad Autónoma de Madrid; 2003.
- [6] Camargo Martínez JA. Estudio del proceso de sinterización por plasma de recubrimientos cerámicos tipo SiO₂ -TiO₂ -ZrO₂ obtenidos por el método sol-gel (Monografía). Tunja, Colombia: Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia; 2007.
- [7] Alvarado Rivera J. Procesamiento y caracterización de recubrimientos híbridos cerámico-polímero (sitio en internet). Centro de investigación y de estudios avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Querétaro. Disponible: <http://qro.cinvestav.mx/~ceramics/hibridos.htm>. Acceso el 10 de Diciembre de 2010.
- [8] Parada Albarracín B. Recubrimientos anticorrosivos SiO₂/TiO₂ obtenidos a partir de suspensiones Sol-gel y aplicados sobre acero AISI 304 (Monografía). Tunja, Colombia. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia; 2006.
- [9] Bautista Ruiz. JH. Producción y caracterización de películas cerámicas SiO₂ TiO₂ ZrO₂ sintetizadas por el método Sol-gel para aplicaciones anticorrosivas (tesis de Maestría) Tunja, Colombia: Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia; 2006.