



## Efectos de recubrimientos sílice-alúmina sobre sustrato cerámico

C. I. Torres

CETMIC Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CIC PBA-CONICET La Plata) Cno Centenario y 506 M.B. Gonnet (1897), Buenos Aires, Argentina.

camila\_torres.o@cetmic.unlp.edu.ar

Director: E. F. Aglietti

CETMIC Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CIC PBA-CONICET La Plata) Cno Centenario y 506 M.B. Gonnet (1897), Buenos Aires, Argentina.

Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 47 y 115, La Plata 1900 Buenos Aires, Argentina

Grupo Colaborador: G. Suárez, M. F. Serra, N. M. Rendtorff

CETMIC Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CIC PBA-CONICET La Plata) Cno Centenario y 506 M.B. Gonnet (1897), Buenos Aires, Argentina.

Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 47 y 115, La Plata 1900 Buenos Aires, Argentina.

Tópico: Cerámicos

### Resumen

Los recubrimientos se utilizan para aportarles a los cerámicos estructurales mejoras en su resistencia mecánica, al desgaste, a la erosión o a la corrosión. El principal problema de los recubrimientos cerámico/cerámico es mantener una elevada área superficial, apropiada distribución de tamaño y una firme cohesión sustrato/recubrimiento a elevada temperatura. Existen muchas técnicas de recubrimientos como dip coating, spray coating o sol gel, siendo sus características técnicas las que hacen adecuada su aplicación en cada caso. En este trabajo se estudiarán las características de adherencia de diferentes composiciones de recubrimientos por dip coating a dos sustratos arcillosos (uno crudo y uno pre calcinado a 600°C), su calcinación final a 1300°C y su efecto final en compresión vertical y diametral. Se estudiarán las siguientes composiciones de recubrimiento: mezclas de alúminas en relación 1:1 (AA 1:1) de A16/A2G, mezcla de alúminas AA 1: 1 con sílice en relación A16/A2G 2:1 SiO<sub>2</sub>, A16/A2G 1:1 SiO<sub>2</sub> y A16/A2G 1:2 SiO<sub>2</sub> y Sílice 100%. Los recubrimientos no pudieron adherirse a los sustratos crudos con las composiciones 1:2 y 100% sílice, ni sobre los sustratos pre calcinados con las composiciones 1:1 y 1:2. Sobre los demás, se observaron que en muchos recubrimientos se aprecian fracturas superficiales que no contribuyen a mejorar las propiedades mecánicas. No se pudo mejorar la resistencia a la compresión con estos recubrimientos a causa de que el recubrimiento aumenta el diámetro final del sustrato pero no se comporta como un recubrimiento compacto. En cuanto a las composiciones estudiadas se pudo ver que el contenido de sílice en el recubrimiento presenta un óptimo en relación AAS 2:1. Además, los sustratos pre calcinados presentan un mejor comportamiento final. Cabe destacar que este trabajo es parte de una investigación en proceso.

**Palabras clave:** recubrimiento cerámico/cerámico, dip coating, adherencia, resistencia mecánica.

**Keywords:** ceramic/ceramic coating, dip coating, adherence, mechanical properties.

### 1. Introducción

Los recubrimientos se utilizan para aportarles a los cerámicos estructurales mejoras en su resistencia mecánica, al desgaste, a la erosión, a la corrosión, etc. Para el caso de cerámicos estructurales los defectos que son inherentes a su conformado hacen que la falla sea poco predictiva. Por lo que la aplicación de un recubrimiento conlleva a una mejora en este problema ya que evita que se propague la fractura por los defectos superficiales, introduciéndose en los mismos y disminuyendo la concentración de tensiones existentes.

El principal problema de los recubrimientos es mantener una elevada área superficial, apropiada distribución de tamaño de poros y una firme adhesión al soporte a elevada temperatura.

Las diferencias entre los coeficientes de dilatación del sustrato y el recubrimiento generan un ambiente de

tensiones en la interfase al momento de la calcinación facilitando la formación de grietas y el desprendimiento del recubrimiento.

Existen varias técnicas para aplicar un recubrimiento con el objetivo de mejorar la performance de un material como son por ejemplo el dip coating, el spray coating o el método de sol-gel [1]. En estas técnicas se debe tener en cuenta el alto costo de los equipos, la complejidad del proceso y la dificultad del control de las variables.

Los recubrimientos de alúmina son estudiados para otorgarles resistencia mecánica a diferentes tipos de sustratos [2-4]. Las técnicas de recubrimiento también se estudian con fines biológicos como son los de hidroxiapatita o fosfato cálcico sobre sustratos densos como la zirconia [1,5-6].

La estabilidad de las suspensiones para los recubrimientos es esencial, ya que no deben precipitar

rápido por efecto de la gravedad pero también deben permanecer en suspensión y evitar su segregación ya que esto causa que el recubrimiento no sea homogéneo. Para evitar la segregación de las suspensión y tener un control sobre la misma se utiliza dispersante [7].

En el presente trabajo se analiza y evalúa el comportamiento del desprendimiento de los recubrimientos alúmina-sílice realizados con la técnica del dip coating sobre un sustrato arcilloso. Se estudiará la adhesión del recubrimiento al sustrato y el efecto sobre las propiedades mecánicas.

## 2. Metodología

### 2.1. Preparación de muestra

#### 2.1.1 Preparación del sustrato

Se utilizaron como materias primas arcilla blend, principalmente compuesta por caolín, cuya especificación se encuentra en Tabla 1 y Alúmina A2G cuya especificación se encuentra en Tabla 2. Se preparó una barbotina con un 40% de sólidos, donde la composición de esta fase sólida fue de 80 % arcilla blend y 20% Alúmina A2G. Además se le agregó 0,4 g de defloculante silicato de sodio cada 100 g de sólidos y se lo dejó 2 horas en molino de bolas para lograr una buena consistencia. Posteriormente la barbotina se la secó hasta estado plástico en molde de yeso. Después la pasta se la extrudó en forma de chorizo de diámetro aproximado 1 cm y se los dejó reposar en un soporte de madera 24 hs para después cortarlos en forma de barras cilíndricas de aproximadamente 1,5 cm de largo y nuevamente se las dejó reposar en mismo soporte 72 hs. Una vez secas se rectificaron las caras de las barras cilíndricas para mejorar su paralelismo y lograr una altura de barra de aproximadamente 1 cm. Se trabajó con sustrato verde, sin previo tratamiento térmico, y con sustrato pre calcinado a una temperatura de 600°C.

**Tabla 1.** Ficha técnica arcilla blend

Análisis químico%	
SiO <sub>2</sub>	55.04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.58
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.13
MgO	0.72
K <sub>2</sub> O	2.27
TiO <sub>2</sub>	0.81
CaO	0.21
PPC (muestras secas 110°C)	0.364916
Composición cristaloquímica%/p	
cuarzo	25
caolinita	55
illita	13
plagioclasa	2
feld-K	5
Granulometría	
D <sub>50</sub> (µm)	2.53
Contracción%	
1200°C	≈-9
1400°C	≈-5

**Tabla 2.** Ficha técnica Alúmina A2G

Análisis químico%	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.1
SiO <sub>2</sub>	0.03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03
Na <sub>2</sub> O-total	0.55
Humedad(300°C)	0.16
Perdida por ignición (300-1000°C)	0.08
Granulometría	
D <sub>50</sub> (µm)	4
Propiedades cerámicas	
Densidad en verde(g/cm <sup>3</sup> )	2.43

#### 2.1.2 Preparación del recubrimiento

Se utilizó para preparar la suspensión con la cual se realizó el recubrimiento: Alúmina comercial A16, cuya especificación se puede observar en Tabla 3, con D<sub>50</sub> 0,5µm, Alúmina A2G, cuya especificación se puede observar en Tabla 2, con un D<sub>50</sub> 4µm.

También se utilizó sílice fume cuyos tamaños de partículas se determinaron en el Malvern Mastersizer 2000 con un equipo de dispersión hidro 2000G, con un D<sub>50</sub> 0,2µm.

La suspensiones se prepararon siempre con un 30% de sólidos, y un 0.5% de dispersante Poliacrilato de Amonio (PANH<sub>4</sub> Dolapix CE64).

La relación de la alúmina A2G y la alúmina A16 se estableció como 1:1 y siempre en cada mezcla la relación entre alúminas permaneció invariante (A16/A2G 1:1, AA).

La relación alúmina-sílice se combinó en los siguiente intervalos: 100% Alúmina, 2 a 1 de Alúmina-Sílice, 1 a 1 de Alúmina-Sílice, 1 a 2 de Alúmina-Sílice, 100% Sílice. En total de prepararon cinco suspensiones al 30% para los dos tipos de sustratos, sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico, por lo que se obtuvieron diez sistemas bajo análisis: AA Verde, alúminas A16/ A2G sobre sustrato sin tratamiento térmico. AAS 21 Verde, alúminas A16/A2G y Sílice en relación 2:1 sobre sustrato sin tratamiento térmico. AAS 11 Verde, alúminas A16/A2G y Sílice en relación 1:1 sobre sustrato sin tratamiento térmico. AAS 12 Verde, alúminas A16/A2G y Sílice en relación 1:2 sobre sustrato sin tratamiento térmico. S Verde, sílice sobre sustrato sin tratamiento térmico. AA 600, alúminas A16/A2G sobre sustrato pre calcinado a 600°C. AAS 21 600, alúminas A16/A2G y Sílice en relación 2:1 sobre sustrato pre calcinado a 600°C. AAS 11 600, alúminas A16/A2G y Sílice en relación 1:1 sobre sustrato pre calcinado a 600°C. AAS 12 600, alúminas A16/A2G y Sílice en relación 1:2 sobre sustrato pre calcinado a 600°C. S 600, sílice sobre sustrato pre calcinado a 600°C.

**Tabla 3.** Ficha técnica Alúmina A16

Análisis químico%	
AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.8
Na <sub>2</sub> O	0.07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02
MgO	0.05
SiO <sub>2</sub>	0.03
CaO	0.02
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0.005
Propiedades físicas	
Área superficial BET(m <sup>2</sup> /g)	8.9
325 mesh tamizado en húmedo	99.6
D50(μm)	0.5
Propiedades de la cerámica	
Densidad en verde(g/cm <sup>3</sup> )	2.17
Densidad calcinada(g/cm <sup>3</sup> )	3.89
Contracción (%)	17.7
Temperatura de calcinación (°C)	1540

## 2. 2. Dip coating

La técnica del dip coating consiste en sumergir el soporte en un recipiente con la suspensión estabilizada, con el objetivo de obtener un recubrimiento uniforme y un espesor de película reproducible y predecible. Los soportes crudos y pre calcinados se sumergieron durante 10 segundos en las cinco suspensiones hechas con las diferentes relaciones de Alúmina-Sílice prestando atención que la inmersión y la extracción sean lentas para no generar burbujas en la superficie.

Luego se dejaron secar las barras cilíndricas ya impregnadas con la suspensión en estufa a 110°C durante 30 min. Se realizó solo un ciclo del proceso del dip coating.

## 2.3 Calcinación

Las barras cilíndricas ya con recubrimiento realizado se las calcinó a 1300°C a 5°/min, con meseta de 3 hs en horno batch con atmosfera de aire.

## 2.4 Caracterización

Primero se realizó un análisis macroscópico de la adherencia del recubrimiento luego de la calcinación. Luego se observó por microscopio Olympus BX60 con aumento 40x la estructura del recubrimiento.

Se les evaluó a los recubrimientos con buena adherencia su resistencia mecánica. Se les realizó tanto el ensayo de compresión vertical,  $\sigma_v$  (Ec.1), como el de compresión diametral,  $\sigma_d$  (Ec.2), para estos se utilizó una JJ Instrument T22K con una velocidad de desplazamiento de 1mm/min. Para estos dos ensayos se colocó un apoyo para que haya una buena distribución de la carga y compensar irregularidades en el no paralelismo de las caras.

$$\sigma_v = \frac{4F}{\pi d^2} \quad (1)$$

$$\sigma_d = \frac{4F}{\pi ld} \quad (2)$$

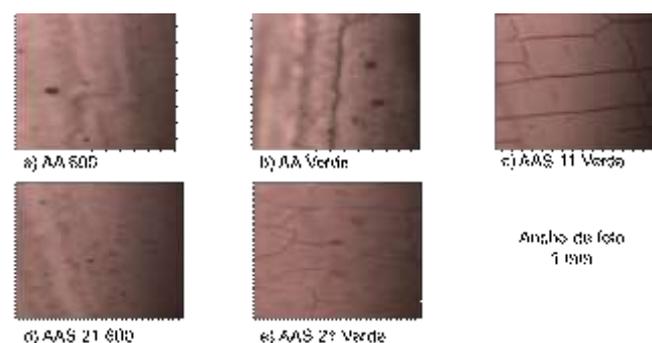
Donde F es la fuerza aplicada, l es el largo y d es el diámetro

## 3. Resultados y Discusión

### 3.1 Estructura del recubrimiento

El recubrimiento no llegó a adherirse en las muestras de crudos: AAS 12 Verde y S Verde. En pre calcinados: AAS 11 600, AAS 12 600, S 600 (en este último caso la no adherencia se manifestó una vez que se secó el sustrato en la estufa a 110°C, en el resto se manifestó luego de la calcinación).

En la Figura 1 se puede observar los recubrimientos que llegaron a adherirse luego del calcinado, vistos en microscopio.



**Figura 2.** Vista en microscopio del recubrimiento sobre el sustrato de la suspensión al 30% de sólidos, calcinados a 1300°C. a) AA 600: suspensión de alúminas A16/A2G sobre sustrato pre calcinado a 600°C. b) AA Verde: suspensión de alúminas A16/A2G sobre sustrato sin tratamiento térmico. c) AAS 11 Verde: suspensión de alúminas A16/A2G y Sílice en relación 1:1 sobre sustrato sin tratamiento térmico. d) AAS 21 600: suspensión de alúminas A16/A2G y Sílice en relación 2:1 sobre sustrato pre calcinado a 600°C. e) AAS 21 Verde: suspensión de alúmina A16/A2G y Sílice en relación 2:1 sobre sustrato sin tratamiento térmico.

Se puede observar que los recubrimientos de alúmina A16/A2G presentan relieves en la superficie y macroscópicamente se ve como una superficie irregular. Esto puede deberse a la marcada diferencia que existe entre los valores de los coeficiente de dilatación de la alúmina y del sustrato arcilloso.

También se puede observar que de los recubrimientos con Alúmina-Sílice el que no presentó grietas fue el que se realizó sobre el sustrato pre calcinado a 600°C con una relación Alúmina-Sílice de 2:1. Esto se puede atribuir a que la arcilla pierde el agua de composición al pre calcinarla, esta agua generaría interrupciones en el recubrimiento al traspasar por el mismo en el momento de la calcinación.

En los casos de AAS 11 Verde y AAS 21 Verde se observa un menor agrietamiento para la segunda, pero por más que el recubrimiento se haya agrietado en ambas la adherencia del mismo fue buena. Esto se puede indicar que las diferencias del coeficiente de

dilatación disminuyen con un menor agregado de sílice.

### 3.2 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas se evaluaron con la compresión vertical,  $\sigma_v$  Ec.1, y la compresión diametral,  $\sigma_d$  Ec.2, luego de la calcinación a 1300°C. Los valores obtenidos para los sustratos sin tratamiento térmico se pueden observar en la Tabla 4 y los valores obtenidos para los sustratos con un tratamiento térmico previo a 600°C se pueden observar en la Tabla 5.

**Tabla 4.** Compresión de sustrato sin tratamiento térmico previo

	SR	AA	AAS 21	AAS 11
Compresión vertical (MPa)	220	153	155	160
Desviación media (MPa)	50	37	20	42
Compresión diametral (MPa)	92	47	87	71
Desviación media (MPa)	46	25	33	51

**SR: sustrato calcinado sin recubrimiento.**

**Tabla 5.** Compresión de sustrato con tratamiento térmico.

	SR	AA	AAS 21
Compresión vertical (MPa)	220	126	199
Desviación media (MPa)	50	27	16
Compresión diametral (MPa)	92	52	70
Desviación media (MPa)	46	27	28

**SR: sustrato calcinado sin recubrimiento.**

Para el caso de los recubrimientos de alúmina A16/A2G se obtuvieron valores muy bajos de la compresión diametral con respecto al sustrato sin tratamiento térmico para ambos casos, esto se puede deber a que la superficie irregular del recubrimiento genere cargas puntuales y esto haga que falle a menores cargas.

Se puede observar que para el caso del sustrato sin tratamiento térmico la compresión diametral dio mejores resultados para el AAS 21 pero sin llegar a aumentar el valor que da el sustrato sin recubrimiento. En cambio para el sustrato con tratamiento térmico que también dio el mejor resultado AAS 21, presentó el mejor valor la compresión vertical pero también sin llegar a aumentar el valor del sustrato sin recubrimiento. La falta de respuesta del material con recubrimiento al momento de hacer la compresión

puede que se genere por defectos en el mismo que no le permitan cumplir con su función.

Para el resto de los casos la compresión vertical disminuyó respecto al valor del sustrato sin recubrimiento y se mantuvo en valores aproximadamente iguales entre éstos. Esta disminución de la compresión se puede deber a que el recubrimiento aumenta el diámetro del sustrato haciendo que disminuyan los valores de la compresión como así también puede que el introducir al sustrato en un medio acuoso, la suspensión, genere en él una mayor porosidad por el agua que se introduce al momento de la inmersión y esto conlleve a un detrimento del material por porosidad.

### 4. Conclusiones

Se ha realizado recubrimientos por dip coating empezando por las alúminas, siguiendo con diferentes relaciones de alúminas y sílice y terminando con sílice. La presencia de sílice en menor proporción que alúmina mejora la adherencia, el agrietamiento y la superficie macroscópica del recubrimiento, esto puede deberse a que disminuye la diferencia que existe entre los coeficientes de dilatación térmica del recubrimiento y del sustrato.

El pre calcinado del sustrato disminuye el agrietamiento del recubrimiento, posiblemente por la eliminación del agua de composición.

En lo que respecta a la compresión una mejora en la estructura del recubrimiento que le permita cumplir con su función llevaría a un aumento de este valor.

### Agradecimientos

Agradezco al grupo de trabajo del CETMIC, a CONICET-YTEC y a Fonarsec.

### Referencias

- [1] J. Yang, R. Sultana, X. Hu, Z. Huang, *Journal of the European Ceramic Society* **31** (2011), 2065-2071.
- [2] L.Jia, M. Shen, J. Wang. *Surface & Coatings Technology* **201** (2007), 7159-7165.
- [3] M. Valentini, G. Groppi, C. Cristiani, M. Levi, E. Tronconi, P. Forzatti. *Catalysis Today* (2001), 307-314.
- [4] E. Volceanov, A. Volceanov, S. Stoleriu. *Journal of the Ceramic Society* **27**, (2007), 759-762.
- [5] H. Kim, B. Yoon, Y. Koh, H. Kim. *Journal of the American Ceramic Society* **89**, (2006), 2466-2472
- [6] Y. Koh, H. Kim, H. Kim, J. Halloran. *Journal of the American Ceramic Society* **86**, (2003), 2027-2030
- [7] A. Tsetsekou, C. Agrafiotis, A. Millas. *Journal of the European Ceramic Society* **21**, (2001), 363-373.