



Resistencia al desgaste abrasivo de recubrimientos nanoestructurados de Al_2O_3 -3% TiO_2 modificados con GNPs y depositados mediante OF

D. L. Cano¹, K. A. Habib¹, José V. Abellán-Nebot¹, Jaime Nácher-Mestre²

*1Dpto. de Ingeniería de sistemas Industriales y Diseño, Universidad Jaume I. leald@uji.es
1Dpto. de Ingeniería de sistemas Industriales y Diseño, Universidad Jaume I. razzag@uji.es
1Dpto. de Ingeniería de sistemas Industriales y Diseño, Universidad Jaume I. abellan@uji.es
2Dpto. de Ingeniería de Materiales Centro universitario EDEM. nacher@uji.es*

El objetivo de este trabajo consiste en el desarrollo de recubrimientos cerámicos autolubricantes a base de Al_2O_3 -3% TiO_2 con la adición del 3% de nanoplaquetas de grafeno (GNPs). Se ha estudiado la influencia de los GNPs sobre las propiedades mecánicas y el desgaste en un medio abrasivo. Estos recubrimientos se han depositado sobre un sustrato de acero inoxidable AISI 304 mediante la técnica de proyección térmica por llama (OF). La microestructura de los recubrimientos se ha evaluado utilizando microscopía electrónica de barrido FE-SEM y análisis por Energías Dispersivas de Rayos X (EDX). Además, se ha empleado espectroscopia Raman para identificar la presencia de grafeno en la microestructura del recubrimiento cerámico. La porosidad de los recubrimientos se ha cuantificado mediante un software de análisis de imagen J-Image. La microdureza se ha determinado utilizando un microdurómetro Vickers con una carga de 200 g durante 15 s. Los ensayos de desgaste en medios abrasivos se han realizado en un banco tribológico mediante el sistema pin-on-disc en condiciones de laboratorio, aplicando una carga constante de 20 N y una velocidad de deslizamiento variable entre 0.08 y 0.005 m/s, incrementando la velocidad cada 40 m de recorrido hasta alcanzar una distancia total de 120 m. Como medio abrasivo, se ha empleado papel de SiC con una granulometría de 320. La incorporación de GNPs en los recubrimientos cerámicos comerciales influye significativamente en las propiedades mecánicas y en la resistencia al desgaste abrasivo. Los resultados demuestran que la adición del 3% de GNPs en recubrimientos nanoestructurados de Al_2O_3 -3% TiO_2 reduce la porosidad hasta un 6,6% y aumenta la dureza hasta un 11%. La incorporación de GNPs en los recubrimientos nanoestructurados de Al_2O_3 -3% TiO_2 es capaz de reducir el coeficiente de rozamiento y la tasa de desgaste en medios abrasivos hasta en un 13,5 y 67% respectivamente con respecto al recubrimiento cerámico sin adiciones de GNPs, prolongando así la vida útil del recubrimiento modificado. Este desarrollo puede ser un factor clave en la selección y el diseño de uniones cinemáticas que operen en condiciones severas.

Palabras clave: Al_2O_3 /3% TiO_2 nanoestructurado, GNPs, proyección térmica (OF); desgaste abrasivo.

1. Introducción

El estudio de las propiedades tribológicas y mecánicas de la superficie de los materiales en contacto es de gran importancia para el éxito en el diseño de piezas y mecanismos de trabajo, a fin de evitar que los esfuerzos a los que están sometidos causen deformaciones, fisuras y desgaste superficial de los componentes. Los recubrimientos duros son imprescindibles en una gran cantidad de industrias tecnológicas y científicas. Algunas de las aplicaciones más significativas incluyen la maquinaria, la ingeniería química y la metalurgia. Actualmente, los recubrimientos nanoestructurados son cada vez más atractivos para los sectores industriales modernos debido a su inercia química, resistencia al desgaste, a la oxidación, a la corrosión galvánica, a altas temperaturas, así como a su dureza y resistencia excepcionales, lo que contribuye a la sostenibilidad de los procesos de diseño y fabricación mecánica. Existen diferentes tipos de óxidos metálicos, siendo el óxido de aluminio (Al_2O_3) el más utilizado como matriz en recubrimientos con adiciones de grafeno, formando un compuesto cerámico-grafeno, al igual que otras cerámicas [1-3].

El desgaste es la principal causa de fallo en elementos de maquinaria. Uno de los métodos más eficaces para combatir el desgaste prematuro es la aplicación de recubrimientos cerámicos con alta resistencia al desgaste abrasivo [4-6]. El Al_2O_3 presenta propiedades destacadas, como alta resistencia a la corrosión atmosférica y a altas temperaturas, elevada dureza, resistencia al desgaste, aislamiento térmico y eléctrico, y buena resistencia mecánica [1,7]. Sin embargo, debido a su rigidez y fragilidad intrínsecas, el Al_2O_3 tiene ciertas limitaciones en el diseño, como su baja resistencia a la flexión. Este parámetro mecánico se asocia con su fragilidad, lo que impide su deformación bajo carga durante un tiempo prolongado [8]. Para mejorar determinadas propiedades, como la tenacidad a la fractura, se pueden añadir al recubrimiento cerámico de Al_2O_3 adiciones de TiO_2 [9].

A lo largo de los años, se han desarrollado recubrimientos nanoestructurados de Al_2O_3 -3% TiO_2 para satisfacer las exigencias tribológicas en sistemas mecánicos [10-12]. Las propiedades químicas del grafeno han despertado gran interés en el campo de la tribología. El grafeno es una nanocapa bidimensional de átomos de carbono con propiedades mecánicas superiores a las de otros alótropos del carbono. Presenta una elevada lubricidad, una considerable resistencia al desgaste y mejora las propiedades tribológicas de las uniones cinemáticas [13-15]. Actualmente, se estudia la incorporación de grafeno en forma de nanofibras, nanogranos y plaquetas para optimizar las condiciones de lubricación en recubrimientos cerámicos. Estos recubrimientos suelen depositarse empleando la técnica de proyección térmica por plasma (APS), debido a su alta temperatura de aporte, necesaria para fundir las partículas de polvo cerámico. En el caso de la proyección térmica por alta velocidad de oxígeno-combustible (HVOF), suele encontrarse un mayor contenido de partículas no fundidas [16].

En este trabajo, se ha utilizado la técnica de proyección térmica por llama oxiacetilénica (OF) para depositar los recubrimientos de Al_2O_3 -3% TiO_2 y Al_2O_3 -3% TiO_2 + 3% de grafeno nanoestructurado. Esta técnica fue elegida por su facilidad de manejo, bajo costo y versatilidad en la deposición de distintos tipos de polvos (metálicos, cerámicos y polímeros), lo que la hace útil en diversas industrias para aplicar recubrimientos de óxidos resistentes al desgaste [17]. Esta técnica permite alcanzar velocidades de partículas de hasta 300 m/s y temperaturas de hasta 3200 °C.

El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de la adición del 3% de GNPs en los recubrimientos nanoestructurados de Al_2O_3 -3% TiO_2 sobre la microestructura, las propiedades mecánicas y la resistencia en medios abrasivos. En definitiva, la adición de grafeno en recubrimientos cerámicos nanoestructurados de Al_2O_3 -3% TiO_2 mejora la calidad del recubrimiento resultante, reduciendo la porosidad, incrementando la dureza y optimizando su comportamiento tribológico en medios lubricados.

2. Metodología

2.1 Materiales

Se ha utilizado como sustrato un pin de acero inoxidable austenítico AISI 304 con una geometría cilíndrica de 18 mm de longitud y 8 mm de diámetro, según la norma ASTM G99, con la siguiente composición química en peso (wt %): 0.07 % C, 1 % Si, 17-19.5 % Cr, 8-10.6 % Ni, 2 % Mn, 0.045 % P y 0.016 % S.

Se emplearon polvos cerámicos comerciales de Al_2O_3 -3% TiO_2 nanoestructurado, adquiridos de Inframat Advanced Materials (EE. UU.), los cuales fueron depositados en uno de los extremos del pin. Las nanopartículas iniciales de estos polvos cerámicos tenían un tamaño medio entre 30 y 60 nm y fueron preparadas mediante suspensión. Posteriormente, se secaron por atomización, obteniéndose gránulos con una distribución de tamaño de partícula entre 5 y 30 μm y morfología esférica.

En este estudio se utilizó grafeno compuesto por 2-6 capas de átomos de carbono dispuestos en una estructura hexagonal tipo panal, con un área específica Brunauer-Emmett-Teller (BET) >250 m^2/g , una pureza >98 %, un tamaño medio de partícula de 10-30 μm y un grosor de capa de 0.8-2 nm.

La capa de enganche utilizada entre el sustrato y el recubrimiento fue el polvo comercial Rototec 51.000, suministrado por Castolin Eutectic, con una composición en peso de 88.1 % Ni, 6.04 % Al, 5.25 % Mo, 0.36 % Fe y 0.22 % Cr, y un tamaño de partícula entre 40 y 13 μm . En la Figura 1a y 1b se muestra la morfología de los polvos cerámicos nanoestructurados de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3\% TiO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3\% TiO}_2 + 3\% \text{GNPs}$.

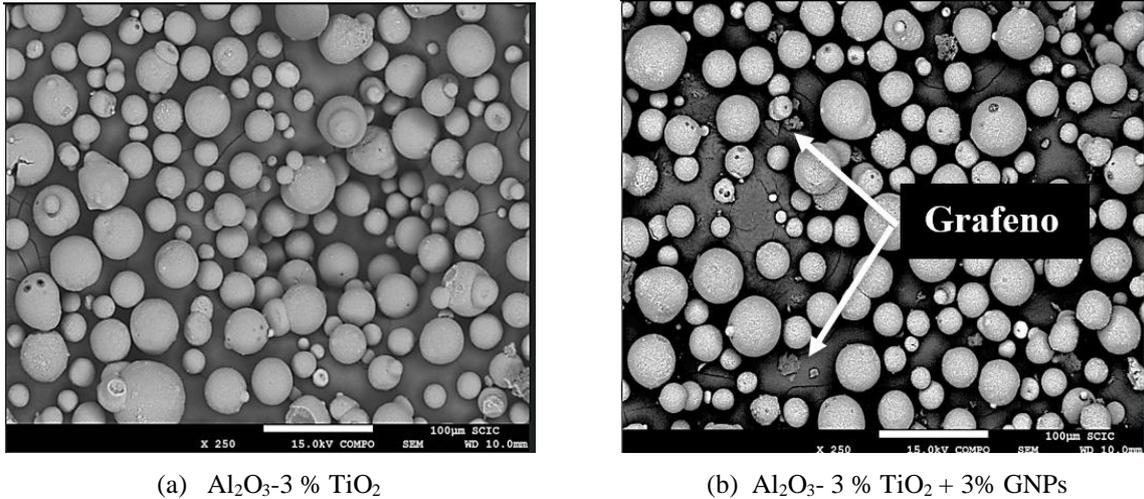


Figura 1. SEM de la morfología de los polvos cerámicos nanoestructurados.

2.2 Proyección térmica

La proyección térmica de la capa de enganche y de los recubrimientos cerámicos nanoestructurados de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3\% TiO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3\% TiO}_2 + 3\% \text{grafeno}$ se llevó a cabo utilizando un soplete de llama oxiacetilénica neutra (CDS-8000, Castolin Eutectic). Los parámetros del proceso de deposición térmica para ambos recubrimientos se enumeran en la Tabla 1.

Antes del proceso de deposición, las superficies de los pines fueron desengrasadas con acetona y alcohol, y posteriormente sometidas a un proceso de granallado con partículas de corindón de 99.6 % de pureza, con un tamaño de grano de malla 36. El granallado se realizó a una distancia de 0.2 m, con una presión de aire inferior a 6 kg/cm^2 durante 1 minuto y un ángulo de incidencia de aproximadamente 45° . Como resultado, se obtuvo una rugosidad superficial R_a de $6.1 \pm 0.5 \mu\text{m}$ y una profundidad media de rugosidad (definida como la distancia vertical entre el pico más alto y el valle más profundo) de $28.3 \pm 2.4 \mu\text{m}$, medida con un perfilador óptico de superficies (Sensofar P Lu 2300).

Esta operación de activación superficial (rugosidad) favoreció la unión mecánica (adhesión) entre la capa de enganche y el sustrato metálico.

Tabla 1. Parámetros de proyección térmica (OF).

Parámetros	Capa de enganche	Recubrimiento
Velocidad pistola (mm/s)	67.5	67.5
Nº de pasadas de proyección en sección transversal	1	6
Distancia de proyección (mm)	85	150
Presión del acetileno (bar)	0.7	0.7
Presión del oxígeno (bar)	4	4
Presión del aire (bar)	1,5	3
Tipo de llama	Neutra	Neutra

2.3 Microestructura

Las muestras se prepararon cortando la sección transversal de los recubrimientos depositados para revelar la microestructura. Luego, se realizó una embutición en caliente con metacrilato para mejorar la manejabilidad de las muestras y asegurar la planitud de la superficie durante los procesos de desbaste y pulido en los equipos Metaserv 200 de la marca Buehler.

Posteriormente, las secciones transversales de la capa de enganche y del recubrimiento cerámico ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3\% TiO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3\% TiO}_2 + 3\%$ en peso de GNPs) fueron desbastadas de manera sucesiva utilizando papeles abrasivos de SiC con granos de 240, 400, 800 y 1200. Luego, las muestras se pulieron empleando paños de pulido con partículas de diamante en suspensión de grado 6, 3 y 1 μm , y finalmente con partículas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3\% TiO}_2$ de 0.05 μm , hasta obtener una superficie con acabado tipo espejo.

Las superficies pulidas de las muestras se enjuagaron con agua destilada, se desengrasaron con acetona y se secaron bajo flujo de aire comprimido. La microestructura de los recubrimientos cerámicos depositados se analizó en la sección transversal mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM, JOEL 7001 F EDX-WDX Oxford) y espectroscopía de energía dispersiva (EDX).

Para la identificación del grafeno en la microestructura, se utilizó la técnica de espectroscopía Raman. La porosidad se cuantificó mediante un software de análisis de datos denominado J-Image.

2.4 Caracterización mecánica y desgaste abrasivo

Se ha trazado un perfil de microdurezas Vickers (HV/200/15) en la sección transversal del recubrimiento hasta el sustrato, utilizando un microdurómetro Micromet 1 de la marca Buehler. Se obtuvo un valor medio en el perfil de durezas del recubrimiento con una desviación del 5 %.

Para el ensayo de desgaste abrasivo, se empleó como medio abrasivo un papel de SiC de granulometría 320 de la marca IMPERIAL FE.

Los ensayos de desgaste se realizaron a temperatura ambiente de laboratorio (18 °C y 64 % de humedad relativa), con los siguientes parámetros: una carga normal constante de 20 N y una velocidad variable entre 0.0008 y 0.005 m/s, aumentando progresivamente la velocidad cada 40 m de distancia de deslizamiento hasta alcanzar un recorrido total de 120 m.

En los ensayos tribológicos, las superficies de los recubrimientos se prepararon mediante el mismo proceso de desbaste y pulido mencionado anteriormente, hasta alcanzar una superficie especular con una rugosidad Ra de 1.2 μm , medida con un perfilómetro (Pethometer MI, Mahr GMBH, Alemania). Posteriormente, las muestras fueron limpiadas y desengrasadas con acetona y ultrasonidos durante 5 minutos y, finalmente, se secaron con flujo de aire comprimido.

La tasa de desgaste se ha calculado utilizando la siguiente expresión:

$$K = \frac{W}{P \cdot L} \quad (1)$$

Donde W es la pérdida de masa (mg), P es la carga normal aplicada (N) y L la distancia de deslizamiento total (m).

Se ha realizado cinco toma de medidas de la pérdida de masa de los recubrimientos por cada 8 m de recorrido y velocidad de deslizamiento, obteniendo un valor medio resultante. La pérdida de material en cada ensayo de desgaste se midió con una balanza de precisión. Antes de la medición, los pines recubiertos fueron sometidos a un proceso de limpieza y desengrase con acetona y ultrasonidos durante 5 minutos. La topografía de la superficie dañada se analizó mediante un microscopio óptico Nikon LV-100.

3. RESULTADOS

3.1 Estudio de la microestructura

En la Figura 2, se muestran imágenes SEM de la sección transversal de los recubrimientos cerámicos nanoestructurados de Al_2O_3 -3% TiO_2 y de Al_2O_3 -3% TiO_2 modificado con un 3% de GNPs, depositados mediante proyección térmica. La continuidad de la interfase y la ausencia de delaminación indican que los parámetros seleccionados en los procesos de proyección térmica por OF han sido adecuados. El espesor medio obtenido tras el proceso de proyección fue de $1323 \pm 75 \mu\text{m}$ para el recubrimiento cerámico de Al_2O_3 -3% TiO_2 (Fig. 2a) y de $1223 \pm 46 \mu\text{m}$ para el recubrimiento cerámico modificado con el 3 % de GNPs (Fig. 2b). Cabe destacar la forma irregular de la interfase, característica de la unión mecánica entre el recubrimiento cerámico y la capa de enganche, así como entre la capa de enganche y el sustrato metálico.

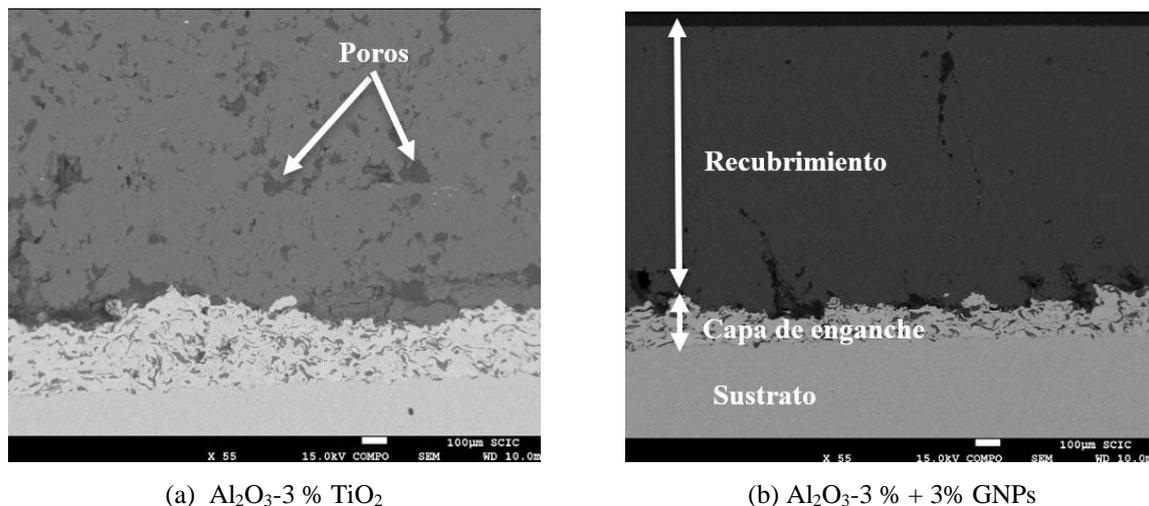
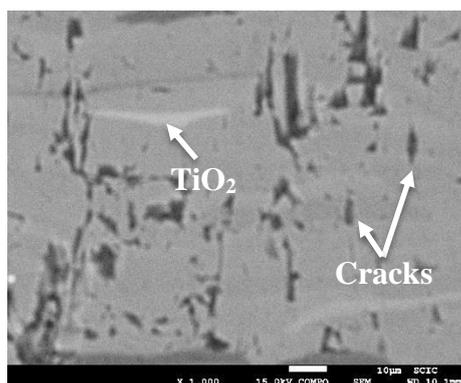


Figura 2. Imágenes SEM de la sección transversal de los recubrimientos cerámicos nanoestructurado.

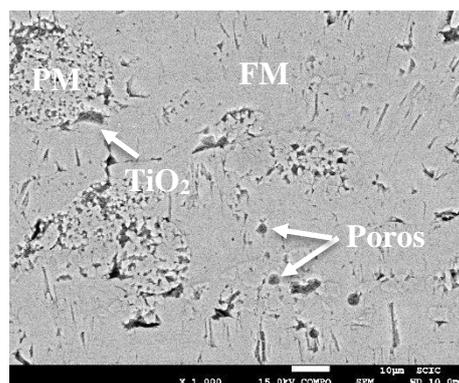
En este tipo de recubrimientos cerámicos depositados por OF, en la microestructura suelen presentar defectos convencionales como poros y microfisuras (Fig. 3). En el recubrimiento nanoestructurado de Al_2O_3 -3% TiO_2 se pueden apreciar los defectos resultantes en el proceso de proyección, como poros, huecos y grietas verticales inherentes (Fig. 3a). La principal causa de la formación de estos defectos en los recubrimientos cerámicos tras la deposición se debe a la tensión térmica residual, que provoca la aparición de grietas, y a la relativamente baja energía cinética de impacto de las partículas no fundidas o semifundidas proyectadas, lo que genera poros [18]. El recubrimiento modificado de Al_2O_3 -3% TiO_2 + 3 % GNPs (Fig. 3b) revela una menor porosidad y tamaño de poro, así como la presencia de pequeñas grietas en menor cantidad con respecto al recubrimiento cerámico sin modificar. Además, se observa la formación de pequeños precipitados de TiO_2 sobre la matriz cerámica de Al_2O_3 en el recubrimiento modificado con GNPs. A lo largo de la sección transversal del recubrimiento modificado se distinguen diferentes zonas de partículas semifundidas (PM) y fundidas (FM). Este recubrimiento contiene una menor cantidad de partículas no fundidas en comparación con el recubrimiento cerámico sin modificar, lo que ha sido demostrado en estudios previos [19].

La alta conductividad térmica de los GNPs (5000 W/m·K) en contraste con la baja conductividad térmica de la matriz cerámica (36 W/m·K) proporciona puntos superficiales activos adicionales que mejoran la fuerza de unión entre el grafeno y los otros materiales [20]. Debido a esta alta conductividad térmica y su capacidad para disipar el calor, los GNPs facilitan el movimiento de los gases dentro del recubrimiento cerámico nanoestructurado (Al_2O_3 -3% TiO_2 + 3 % GNPs) durante la deposición térmica, reduciendo así la porosidad [21]. Además, el grafeno actúa como agente nucleante, favoreciendo la formación de precipitados de TiO_2 de menor tamaño y mejor distribución en la matriz cerámica en comparación con los recubrimientos cerámicos sin modificar. La porosidad de los recubrimientos se calculó mediante el software de análisis de imagen ImageJ a partir de las imágenes SEM de la Figura 2. Se determinó que la porosidad de los recubrimientos cerámicos nanoestructurados de Al_2O_3 -3% TiO_2 y del recubrimiento modificado con un 3 % de GNPs, depositados por proyección térmica (OF) fue de 21,1 % y 6,6 %, respectivamente.

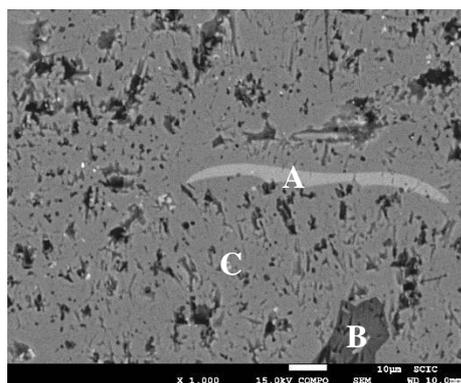
La imagen SEM ampliada de la Figura 3c, muestra el microanálisis químico cualitativo basado en patrones EDX, aplicado a varias zonas del recubrimiento cerámico nanoestructurado de Al_2O_3 -3% TiO_2 . Se identificaron diferentes fases según el contenido de elementos en cada zona. En la zona A, se determinó la existencia de TiO_2 sobre la matriz cerámica debido a su alto contenido de O (51.44 %) y Ti (18.59 %). Mientras tanto, en las zonas B y C, se identificaron fases de Al_2O_3 por su alto contenido en O y Al. En el recubrimiento cerámico modificado se observa un cambio en la morfología de los polvos compuestos depositados dentro de las zonas PM (parcialmente fundidas), que presentan una estructura similar a la de los polvos de materia prima generados fuera del recubrimiento en las mismas condiciones. Estas zonas están rodeadas por una matriz totalmente fundida (FM, Fig. 3d). En estudios previos, utilizando DRX, se calculó el volumen de las fases principales presentes en las zonas PM (α - Al_2O_3) y FM (γ - Al_2O_3) en los recubrimientos de Al_2O_3 -3% TiO_2 y su versión modificada con 3% de GNPs. Se determinaron las siguientes fases principales: α - Al_2O_3 : 62.9 - 60.1% y γ - Al_2O_3 : 25.1 - 27.6%. Como fases secundarias se identificaron δ - Al_2O_3 , TiO_2 y Al_2TiO_5 [19].



(a) Al_2O_3 -3% TiO_2

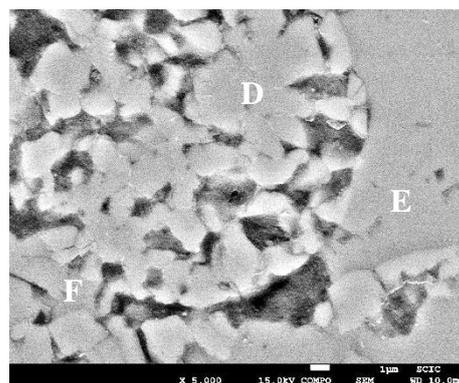


(b) Al_2O_3 -3% TiO_2 +3% GNPs



Points	O wt (%)	Al	Ti
A	51,44	29,97	18,59
B	56,04	42,43	1,53
C	51,81	46,76	1,43

(c) EDX Al_2O_3 -3% TiO_2

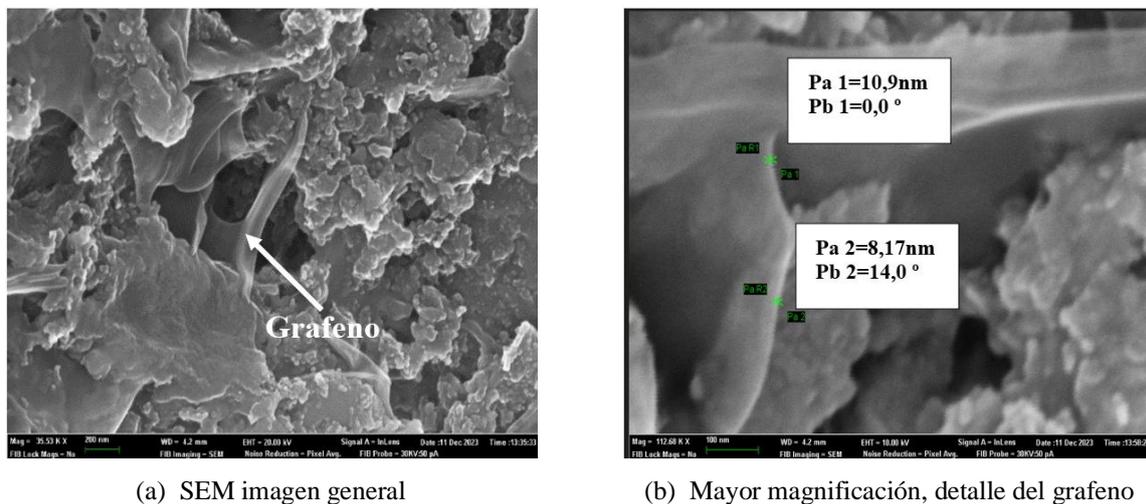


Points	O wt (%)	Al	Ti
D	48,57	51,43	(--)
E	46,06	53,94	(--)
F	54,68	45,32	(--)

(d) EDX Al_2O_3 -3% TiO_2 +3% GNPs

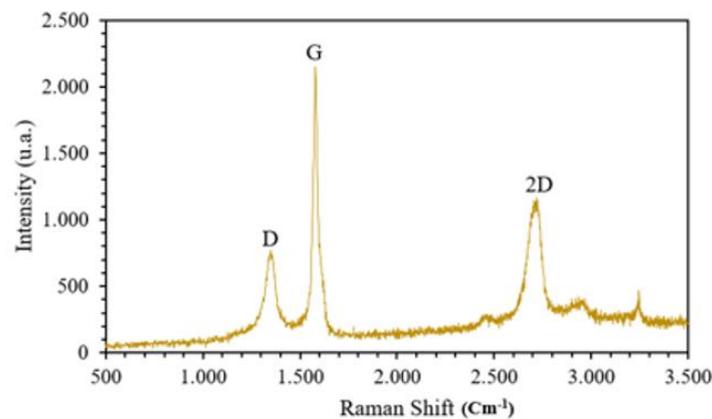
Figura 3. SEM de la sección transversal de los recubrimientos cerámicos Al_2O_3 -3% TiO_2 nanoestructrados depositados por OF.

Figura 4a, muestra una imagen SEM del grafeno incorporado en la estructura de Al_2O_3 . Debido a la pureza del grafeno y a la cantidad añadida al recubrimiento cerámico, la intensidad del pico en el DRX ha sido muy débil. Por esta razón, se empleó un método alternativo para identificar la presencia de grafeno en la microestructura, utilizando espectroscopia Raman. El espesor de las láminas de grafeno oscila entre 10,9 y 8,17 nm, como se puede observar en la micrografía SEM a mayores aumentos, donde se aprecia su morfología en detalle (Fig. 4b). Los resultados de la espectroscopia Raman confirman la existencia de grafeno en la microestructura cerámica, evidenciada por los picos agudos característicos en los números de onda de 1350, 1554 y 2750 cm^{-1} , correspondientes a las bandas D, G y 2D, respectivamente (Fig. 4c).



(a) SEM imagen general

(b) Mayor magnificación, detalle del grafeno

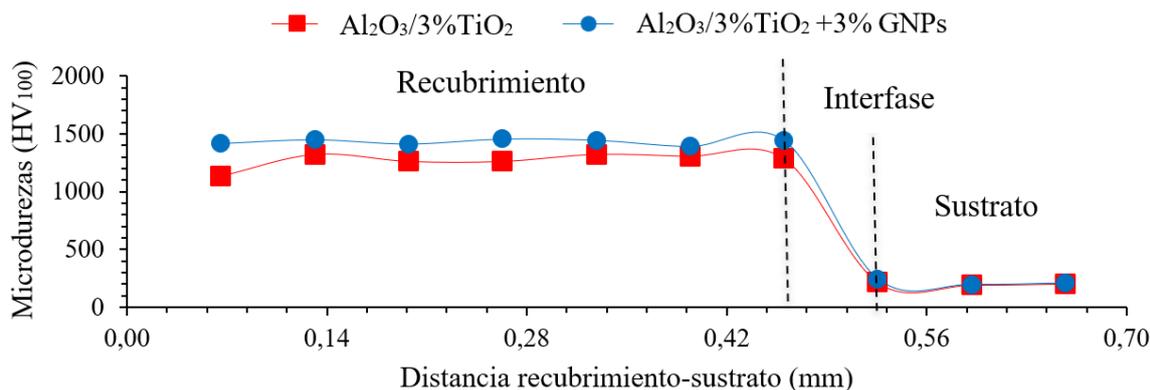


(a) espectro Raman del grafeno

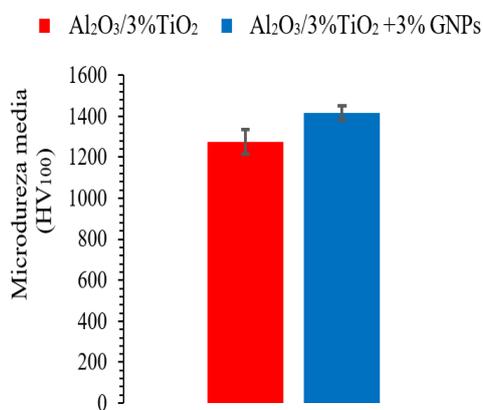
Figura 4. Imágenes SEM y análisis por espectroscopia Raman del recubrimiento Al_2O_3 -3% TiO_2 nanoestructurado modificado con el 3% de GNPs.

3.2 Caracterización mecánica

En la Figura 5a se muestra el perfil de microdureza Vickers a lo largo de la sección transversal de los recubrimientos cerámicos hasta el sustrato metálico, tanto para el recubrimiento nanoestructurado de Al_2O_3 -3% TiO_2 sin modificar como para el modificado con 3 % de GNPs. Se ha calculado el valor medio de la microdureza del recubrimiento cerámico con una desviación del 5 %. Se ha demostrado que características como la porosidad, su orientación y el contenido de partículas fundidas y/o semifundidas afectan sobre la microdureza de los recubrimientos cerámicos depositados por proyección térmica por llama oxiacetilénica [22]. El recubrimiento cerámico nanoestructurado de Al_2O_3 -3% TiO_2 presenta una microdureza media de 1277 ± 60 HV, mientras que el recubrimiento modificado con 3 % de GNPs alcanza un valor de 1418 ± 22 HV, lo que representa un incremento del 11 % respecto al recubrimiento cerámico sin modificar (Figura 5b). El aumento en la microdureza al incorporar GNPs en el recubrimiento cerámico se debe a la reducción de la porosidad, lo que incrementa su densidad [24]. Además, los GNPs mejoran la capacidad del recubrimiento para resistir deformaciones plásticas inducidas por el indentador, lo que se traduce en un mayor valor sobre la microdureza del recubrimiento modificado.



(a) Distribución de la dureza a lo largo de la sección transversal del recubrimiento hasta el sustrato.



(b) Valor medio de las microdurezas.

Figura 5. Microdurezas Vickers de los recubrimientos cerámicos nanoestructurados.

3.3 Desgaste abrasivo

En la Figura 6, se han presentado los resultados de los ensayos de desgaste en medios abrasivos, realizados mediante el sistema pin-on-disc con una carga constante de 20 N y una velocidad variable por cada 40 m (0,008, 0,0067 y 0,005 m/s), hasta alcanzar un recorrido total de 120 m para cada recubrimiento cerámico. El coeficiente de fricción medio y la tasa de desgaste del recubrimiento Al₂O₃-3%TiO₂ fueron de $0,227 \pm 0,006$ y $0,0096 \pm 0,0019$ mg/Nm, respectivamente. En comparación, el recubrimiento modificado con 3 % de GNPs presentó un coeficiente de fricción de $0,200 \pm 0,010$ y una tasa de desgaste de $0,00575 \pm 0,0008$ mg/Nm (Figura 6a y b). La incorporación del 3 % de GNPs en el recubrimiento nanoestructurado de Al₂O₃-3%TiO₂ mejora significativamente su comportamiento tribológico en medios abrasivos, reduciendo el coeficiente de fricción en un 13,5% y la tasa de desgaste en un 67% con respecto al recubrimiento cerámico sin modificar. En la Figura 6c, se observa la topografía superficial del recubrimiento cerámico Al₂O₃-3%TiO₂ tras los ensayos de desgaste hasta 120 m de deslizamiento.

La imagen obtenida mediante microscopía óptica revela el daño causado por el papel abrasivo de SiC, mostrando surcos continuos característicos del desgaste abrasivo. En el caso del recubrimiento modificado con GNPs (Figura 6d), se observan surcos discontinuos, lo que indica la formación de una capa protectora (tribofilm) en la superficie, esta capa actúa para proteger las interacciones superficiales, aislando el contacto directo entre las asperezas del recubrimiento cerámico reduciendo así los esfuerzos de tracción y por consiguiente los valores del coeficiente del rozamiento. La mejora en la resistencia al desgaste del recubrimiento modificado se atribuye a su mayor dureza y densidad, consecuencia de una menor porosidad en comparación con el recubrimiento cerámico comercial Al₂O₃-3%TiO₂ [19].

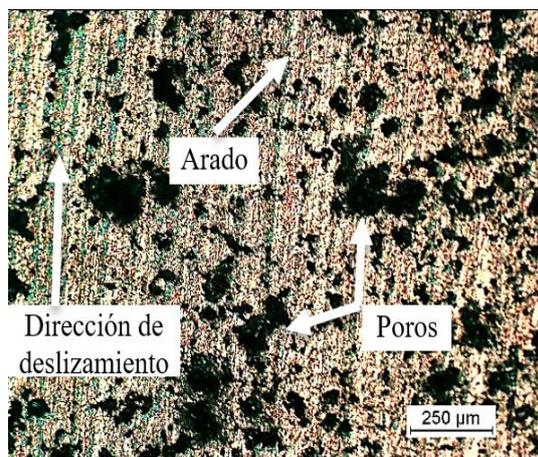
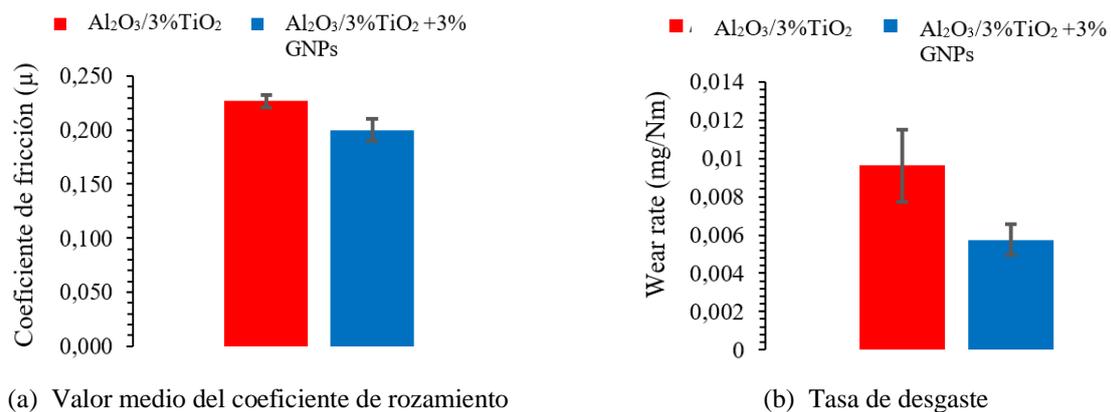
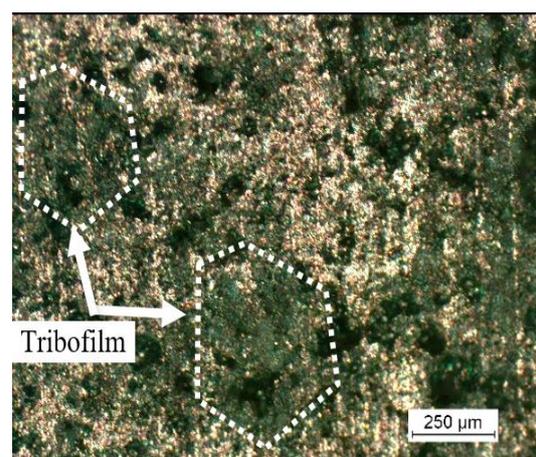
(c) Al₂O₃-3%TiO₂(d) Al₂O₃-3%TiO₂ + 3% GNPs.

Figura 6. Microscopia óptica de las superficies tras los ensayos del desgaste abrasivo de los recubrimientos cerámicos nanoestructurados modificados como sin modificar.

4. CONCLUSIONES

La incorporación del 3 % de nanoplaquetas de grafeno (GNPs) en los recubrimientos cerámicos nanoestructurados de Al₂O₃-3%TiO₂ durante la proyección térmica de llama (OF), modifica la microestructura y reduce la porosidad incrementando así la densidad del recubrimiento cerámico. Los GNPs incrementa la dureza y resistencia al desgaste en medios abrasivos reduciendo el valor sobre el coeficiente de fricción entre las superficies en contacto. Los GNPs tiene la característica de formar una capa protectora (tribofilm) que es capaz de aislar parcialmente la superficie en contacto.

Agradecimientos

MGS (David Leal Cano) apoyado por el contrato postdoctoral Margarita Salas MGS/2021/10 (UP2021-021) financiado por la Unión Europea NextGenerationEU.

5. REFERENCIAS

- [1] Wang, L., Liu, S., Gou, J., Zhang, Q., Zhou, F., Wang, Y., & Chu, R. Study on the wear resistance of graphene modified nanostructured Al₂O₃/TiO₂ coatings. *Applied Surface Science*, 492, 272-279, (2019).
- [2] Hvizdoš, P., Dusza, J., & Balázs, C. (2013). Tribological properties of Si₃N₄-graphene nanocomposites. *Journal of the European Ceramic Society*, 33 (12), 2359-2364, (2013).
- [3] Li, Y., Liu, J., Deng, J., He, J., Qin, Y., Xing, Y., & Yin, F. Fabrication of graphene oxide reinforced plasma sprayed Al₂O₃ coatings. *Ceramics International*, 49 (2), 1667-1677, (2013).
- [4] Jinga, V., Mateescu, A. O., Cristea, D., Mateescu, G., Burducea, I., Ionescu, C., ... & Munteanu, D. Compositional, morphological and mechanical investigations of monolayer type coatings obtained by standard and reactive magnetron sputtering from Ti, TiB₂ and WC. *Applied Surface Science*, 358, 579-585, (2015).
- [5] Varga, M., Grundtner, R., Maj, M., Tatzgern, F., & Alessio, K. O. Impact-abrasive wear resistance of high alumina ceramics and ZTA. *Wear*, 522, 204700, (2023).
- [6] Wang, L., Qiao, Z., Qi, Q., Yu, Y., Li, T., Liu, X., ... & Liu, W. Improving abrasive wear resistance of Si₃N₄ ceramics with self-matching through tungsten induced tribochemical wear. *Wear*, 494, 204254, (2022).
- [7] Li, H. Study on Tribological Behavior and Cell Compatibility of Graphene Reinforced Ceramic Matrix Composite Coatings. *University of Chinese Academy of Sciences*, (2014).
- [8] Ceramics Science and Technology Riedel, R., & Chen, I. W. (2000).
- [9] Lee, S. W., Morillo, C., Lira-Olivares, J., Kim, S. H., Sekino, T., Niihara, K., & Hockey, B. J. Análisis tribológico y microestructural de nanocompuestos de Al₂O₃/TiO₂ para su uso en la cabeza femoral de la prótesis de cadera. *Wear*, 255 (7-12), 1040-1044, (2003).
- [10] Lee, S. W., Morillo, C., Lira-Olivares, J., Kim, S. H., Sekino, T., Niihara, K., & Hockey, B. J. Análisis tribológico y microestructural de nanocompuestos de Al₂O₃/TiO₂ para su uso en la cabeza femoral de la prótesis de cadera. *Wear*, 255 (7-12), 1040-1044, (2003).
- [11] Zou, Z., Wang, Y., Zhou, F., Wang, L., Liu, S., & Wang, Y. Tribological property of plasma-sprayed Al₂O₃-13wt% TiO₂ coatings onto resin-based composites. *Applied Surface Science*, 431, 75-80, (2018).
- [12] Sure, J., Shankar, A. R., Upadhyay, B. N., & Mudali, U. K. Microstructural characterization of plasma sprayed Al₂O₃-40 wt. % TiO₂ coatings on high density graphite with different post-treatments. *Surface and Coatings Technology*, 206 (23), 4741-4749, (2012).
- [13] Wu, Z. S., Zhou, G., Yin, L. C., Ren, W., Li, F., & Cheng, H. M. Materiales de electrodos compuestos de grafeno/óxido metálico para el almacenamiento de energía. *Nano Energía*, 1(1), 107-131, (2012).
- [14] Khodabakhshi, F., Nosko, M., & Gerlich, A. P. (2018). Effects of graphene nano-platelets (GNPs) on the microstructural characteristics and textural development of an Al-Mg alloy during friction-stir processing. *Surface and Coatings Technology*, 335, 288-305, (2018).
- [15] Liu, C., Sun, J., Venturi, F., Romero, A. R., & Hussain, T. Mejora del rendimiento de desgaste mediante el depósito de recubrimiento de alúmina/GNP sobre sustratos de WC-TiC-Co texturizados. *Tecnología de Superficies y Recubrimientos*, 447, 128817, (2022).
- [16] Kulkarni, A., Sampath, S., Goland, A., Herman, H., & Dowd, B. Estudios de microtomografía computarizada para caracterizar las correlaciones entre la microestructura y las propiedades en depósitos de alúmina rociados térmicamente. *Scripta materialia*, 43 (5), 471-476, (2000).
- [17] Shaw, L. L., Goberman, D., Ren, R., Gell, M., Jiang, S., Wang, Y., ... & Strutt, P. R. The dependency of microstructure and properties of nanostructured coatings on plasma spray conditions. *Surface and coatings technology*, 130 (1), 1-8, (2000).
- [18] X. Lin, Y. Zeng, C. Ding, P. Zhang, Effects of temperature on tribological properties of nanostructured and conventional Al₂O₃-3 wt. % TiO₂ coatings, *Wear* 256 (11-12), 1018-1025, (2004).

- [19] Habib Ameen, K., Leal Cano, D., Serrano Mira, J., Rayón, E., Abellán-Nebot, J. V., & Dosta, S. Tribology behaviour of graphene-modified nanostructured $\text{Al}_2\text{O}_3/3\% \text{TiO}_2$ coatings under boundary and mixed lubrication conditions, *Wear* 548,205381, (2024).
- [20] F. Ahmed, M.A. Abir, P.K. Bhowmik, V. Deshpande, A.S. Mollah, Thermohydraulic performance of water mixed Al_2O_3 , TiO_2 and graphene-oxide nanoparticles for nuclear fuel triangular subchannel, *Therm. Sci. Eng. Prog.* 24, 100929, (2021).
- [21] Y. Li, J. Liu, J. Deng, J. He, Y. Qin, Y. Xing, F. Yin, Fabricación de recubrimientos de Al_2O_3 rociados con plasma reforzado con óxido de grafeno, *Ceram. Int.* 49 (2), 1667–1677, (2023).
- [22] Paglia, G. Determination of the structure of γ -alumina using empirical and first principle calculations combined with supporting experiments (*Doctoral dissertation, Curtin University*), (2004).
- [23] Davis, J. R. (Ed.). Nickel, cobalt, and their alloys. *ASM international*. (2000).
- [24] Wang, L., Liu, S., Gou, J., Zhang, Q., Zhou, F., Wang, Y., & Chu, R. Study on the wear resistance of graphene modified nanostructured $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ coatings. *Applied Surface Science*, 492, 272-279, (2019)