

MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE RECUBRIMIENTOS DE YSZ OBTENIDOS POR PROYECCIÓN TÉRMICA MEDIANTE PLASMA ATMOSFÉRICO

M.D. Salvador¹, V. Bonache¹, E. Rayon¹, E. Sánchez², E. Bannier², R. Moreno³

¹Instituto de Tecnología de Materiales (ITM). Universidad Politécnica de Valencia. Valencia, España.
dsalva@mcm.upv.es

²Instituto de Tecnología Cerámica (ITC) - Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (AICE).
Universidad Jaume I. Castellón, España.

³Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC), Cantoblanco. Madrid, España.

Resumen: En este trabajo, se ha llevado a cabo la deposición de recubrimientos de circonita estabilizada con itria (YSZ) mediante proyección por plasma atmosférico, evaluándose el efecto de las diferentes condiciones de proyección. Como material de partida se ha empleado polvos micrométricos y aglomerados nanométricos comerciales. Se ha llevado a cabo un estudio sobre la caracterización de la materia prima que evidencia la presencia de aglomerados de pequeño tamaño, siendo mayoritaria la fase tetragonal con una pequeña cantidad de monoclinica. El estudio microestructural mediante FEG-SEM y TEM, junto con la evaluación de la porosidad y las propiedades mecánicas, revelan que los recubrimientos nanométricos son en general más porosos y presentan valores de tenacidad superiores. Además se caracterizan por exhibir una microestructura bimodal con presencia de aglomerados parcialmente fundidos que retienen la nanoestructura inicial. Por lo tanto, la variación de las condiciones de proyección determina las propiedades de los recubrimientos nanométricos obtenidos.

Palabras clave: circonita estabilizada con itria, recubrimientos nanométricos, proyección por plasma atmosférico, barreras térmicas

1. INTRODUCCIÓN

Se han realizado estudios [1,2] en los que se demuestra que el empleo de ciertos recubrimientos nanométricos mejora, por una parte, las propiedades mecánicas y el comportamiento a alta temperatura, y por otra parte, reduce la conductividad térmica respecto de sus homólogos convencionales. Estas interesantes propiedades hacen que los recubrimientos nanométricos encuentren amplias aplicaciones como barreras térmicas (TBCs) [3-5]. Los recubrimientos de ZrO₂ estabilizada con Y₂O₃ (YSZ) se utilizan generalmente como barreras térmicas en turbinas de gas [6]. Actualmente, también se emplean en sistemas multicapa en los que la capa interna suele ser una aleación de base Ni, la capa externa de YSZ y entre ellas existe una capa intermedia de óxido que crece por efecto térmico [7, 8, 9]. Entre los procesos más utilizados para depositar la capa de YSZ se encuentra la deposición en fase vapor asistida por haz de electrones (EB-PVD) y la proyección térmica mediante plasma atmosférico (APS) [10,11]. Las TBCs depositadas por EB-PVD se caracterizan por tener una microestructura columnar mientras que una microestructura en forma de “splats” es más común en las TBCs fabricadas por APS. Debido a las diferencias estructurales, las propiedades térmicas y mecánicas de los recubrimientos fabricados por ambos métodos varían considerablemente [12-14].

En el presente trabajo se han depositado recubrimientos de ZrO₂-3mol%Y₂O₃ micrométricos y nanométricos proyectados por plasma atmosférico. El principal objetivo es estudiar el efecto de las variables de

proyección sobre la microestructura y propiedades mecánicas de los recubrimientos.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se ha empleado un equipo de proyección térmica por plasma atmosférico de alta potencia, que consta de una pistola F4-MB de Sulzer Metco, guiada por un robot IRB 1400 de ABB. Se han variado los parámetros de proyección y se ha estudiado la influencia de esta variación sobre las propiedades de los recubrimientos finales. En la Tabla 1 aparecen las condiciones de proyección de la capa de anclaje y las condiciones estándares de proyección de los recubrimientos ZrO₂-3mol%Y₂O₃ recomendadas por los suministradores y el intervalo de variables del presente trabajo.

Tabla 1. Parámetros de proyección.

*slpm: standard litre per minute

	Caudal de Ar (slpm)	Caudal de H ₂ (slpm)	Intensidad de arco (A)	Distancia de proyección (mm)	Velocidad de proyección (mm/s)
Capa de anclaje	45	11	600	120	1000
Parámetros estándar	35	12	600	100	1000
Intervalo de variación	28-42	9-15	500-700	80-120	-

Para la proyección se ha empleado como materia prima dos tipos de polvos comerciales: convencional y nanométrico. Las características, de ambos polvos, suministradas por el fabricante se muestran en la Tabla 2. Las fases cristalinas presentes en los polvos de

partida y en los recubrimientos obtenidos se han analizado por difracción de rayos X (DRX) con un difractómetro de polvo de la casa Bruker (modelo D8).

Tabla 2. Características de los polvos comerciales.

	Polvo convencional	Polvo nanoestructurado
Proveedor	Sulzer Metco	Inframat Advanced Materials
Referencia	METCO 204 NS	Nanox™ S4007
Y ₂ O ₃ :ZrO ₂ ratio peso	8:92	7:93
Tamaño de partícula	-	50-500 nm
Tamaño de aglomerado	11-125 μm	15-150 μm

La caracterización microestructural de los materiales fue realizada con un microscopio electrónico de emisión de campo FEG-SEM, JEOL (modelo 6300), donde se estudió la morfología de los polvos y la microestructura de los recubrimientos. Para completar el estudio de las muestras se empleó un microscopio electrónico de transmisión JEOL de 200 kV (modelo 2100). La porosidad de los recubrimientos se ha determinado mediante análisis de imagen (Visilog), empleando un microscopio óptico (Olympus BX60-5). Se utilizaron 20 imágenes de cada recubrimiento para obtener un valor promedio de la misma. La dureza y la tenacidad a fractura (K_{IC}) de los recubrimientos se determinaron utilizando el microdurómetro Matsuzawa MHT2, empleando una carga de 500 g con un tiempo de aplicación de 15 s. Estos valores se han obtenido sobre secciones transversales de los recubrimientos (previamente embutidas y pulidas). La tenacidad se calculó a partir de la longitud de las grietas generadas en la indentación empleando la siguiente ecuación [15].

$$K_{IC} = 0.016 \cdot \left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{P}{C^{3/2}}\right)$$

donde E es el Módulo de Young, H la microdureza, P es la presión ejercida y C el valor medio de la grieta.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de los polvos

En la Figura 1 se muestran las imágenes FEG-SEM de los dos polvos empleados.

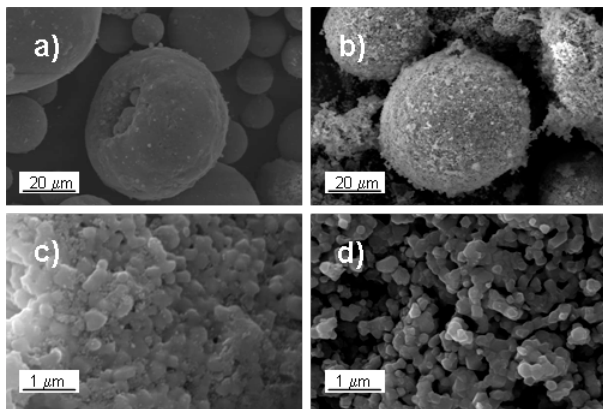


Figura 1. Imágenes FEG-SEM de los polvos de ZrO₂-3mol%Y₂O₃, a) y c) convencional; b) y d) nanométrico.

Como se puede observar los gránulos de ambos polvos (convencional y manométrico) presentan tamaños comprendidos entre 20-80 μm. La morfología de los gránulos de polvo convencional es esférica y regular (Figura 1a), mientras que la del polvo nanométrico es esférica y rugosa (Figura 1b). El tamaño de las partículas que componen los gránulos del polvo convencional varía entre 100-500 nm (Figura 1c), mientras que las partículas del polvo nanométrico están en el intervalo de 80-200 nm (Figura 1d). Los espectros de difracción de los polvos utilizados en la proyección se muestran en la Figura 2. Ambos polvos están compuestos mayoritariamente por la fase tetragonal no transformable (t') de ZrO₂. Sin embargo, en el polvo micrométrico se detecta una pequeña proporción de fase monoclinica (m) de ZrO₂ próxima al 9%w.

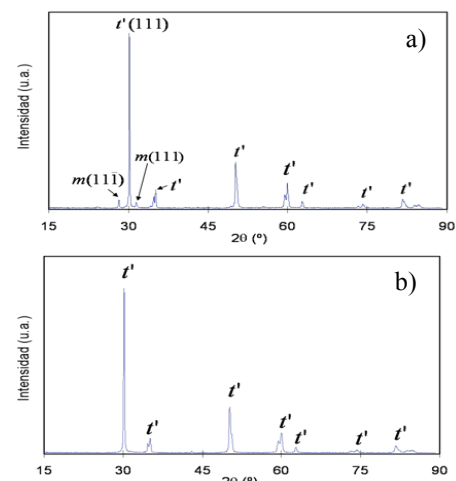


Figura 2. Espectros de difracción de rayos X de los polvos ZrO₂-3mol%Y₂O₃ a) convencional y b) nanométrico.

3.2. Caracterización de los recubrimientos

Los espectros de difracción de los recubrimientos micrométricos y nanométricos proyectados se presentan en la Figura 3.

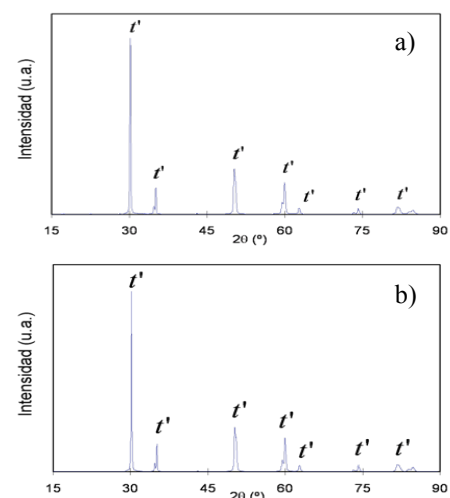


Figura 3. Espectros de DRX de los recubrimientos ZrO₂-3mol%Y₂O₃ obtenidos en las condiciones estándares: a) convencional, b) nanométrico.

Los resultados son muy similares para todas las condiciones de proyección evaluadas. Los recubrimientos nanométricos están constituidos en su totalidad por la fase tetragonal no-transformable (t'). La cual es una fase metaestable de estructura similar a la ZrO_2 tetragonal (t), que presenta una cantidad de Y_2O_3 disuelta superior a su límite de solubilidad [16]. En los recubrimientos micrométricos, para todas las condiciones de proyección, se puede detectar una proporción insignificante de fase monoclinica. Por lo que prácticamente toda la fase monoclinica presente en el polvo micrométrico inicial se transforma en fase tetragonal durante el proceso de proyección.

Mediante FEG-SEM se ha podido observar que tanto los recubrimientos micrométricos como los nanométricos, empleando cualquier condición de proyección, presentan una microestructura en forma de "splats" con gran abundancia de grietas verticales y horizontales (Figura 4 a y b). Su presencia puede contribuir a una disminución de la conductividad térmica del recubrimiento, lo cual significa que es un aspecto favorable para su utilización como barreras térmicas. De la observación de los recubrimientos mediante FEG-SEM, también se ha podido detectar que los recubrimientos nanométricos presentan una microestructura bimodal. En ésta coexisten zonas de fusión completa y zonas donde los gránulos no han llegado a fundir y, por tanto, mantienen la microestructura inicial del polvo. La presencia de estas zonas no fundidas es mayor en los recubrimientos nanométricos debido a la menor densidad de sus gránulos (Figura 4 c y d).

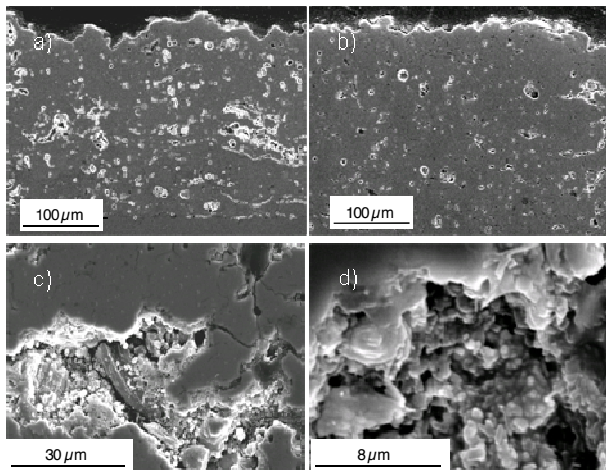


Figura 4. Imágenes FEG-SEM de los recubrimientos $ZrO_2-3mol\%Y_2O_3$: a) convencional, b) nanométrico, c) y d) detalle de una zona parcialmente fundida del recubrimiento nanométrico.

El estudio mediante TEM de los recubrimientos convencional y nanométrico, realizado en zonas de fusión completa, sin poros revela una morfología hexagonal y un tamaño de cristal de unos 200 nm (Figura 5 a y b). El detalle de zonas parcialmente fundidas del recubrimiento nanométrico (Figura 5c), muestra que se conserva el tamaño inicial de las partículas de polvo, al igual que al inicio de la

sinterización entre las mismas. Diversos estudios [17] muestran que un aumento en la porosidad se traduce en una disminución de la conductividad térmica.

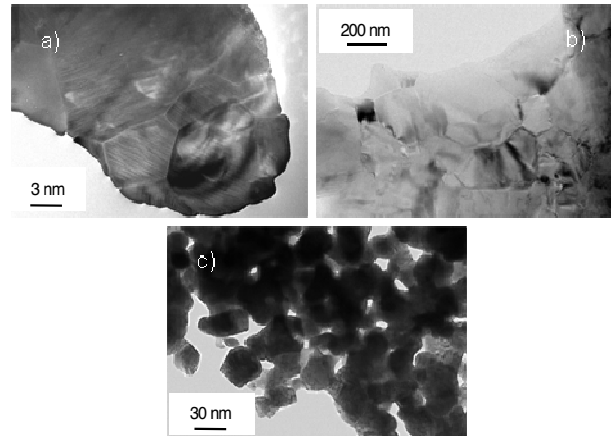


Figura 5. Imágenes TEM de los recubrimientos $ZrO_2-3mol\%Y_2O_3$: a) convencional, b) nanométrico, c) detalle de una zona parcialmente fundida del recubrimiento nanométrico.

En la Figura 6 se muestra el efecto de la intensidad de proyección y el caudal de Ar en los valores de porosidad del recubrimiento.

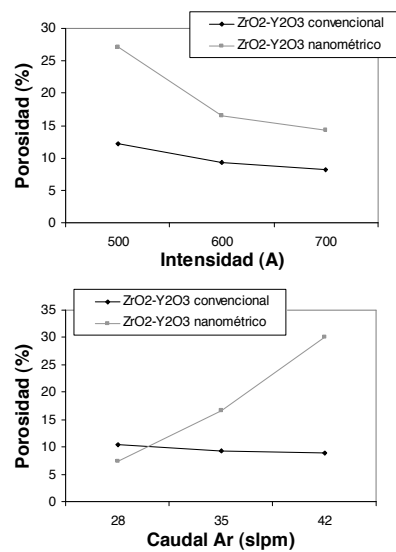


Figura 6. Evolución de la porosidad con las variables de proyección.

Se puede observar que los recubrimientos nanométricos presentan en general valores de porosidad mayores que los convencionales. A medida que aumenta la intensidad los valores de porosidad decrecen. Esta tendencia es más acusada en los recubrimientos nanométricos. La modificación del caudal de Ar apenas afecta a la porosidad de los recubrimientos convencionales, mientras que en los nanométricos un aumento del caudal conlleva un incremento de la porosidad. Por todo ello se cree que pueden presentar menores conductividades térmicas los recubrimientos nanométricos obtenidos con una intensidad de 500 A y un caudal de Ar de 42 slpm. En la Figura 7 se muestra el efecto de la intensidad de proyección y el caudal de Ar sobre los valores de

microdureza y tenacidad de los recubrimientos micro y nano obtenidos.

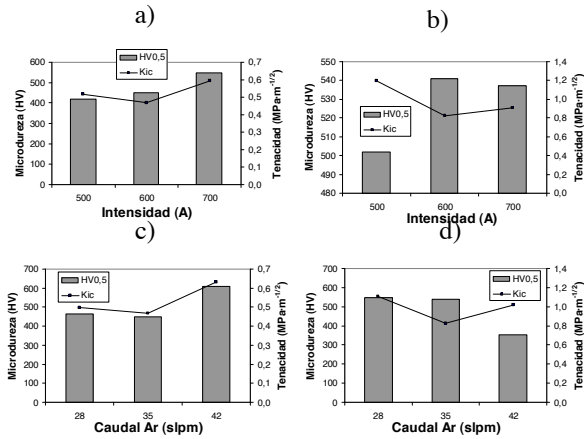


Figura 7. Evolución de la microdureza y tenacidad con variables de proyección, para a) y c) recubrimiento convencional b) y d) recubrimiento nanométrico.

No se han encontrado diferencias notables entre los valores de microdureza de los recubrimientos convencionales y nanométricos, aunque se observa que los nanométricos presentan valores ligeramente superiores. En cambio, los valores de tenacidad, son mayores en el caso de los recubrimientos nanométricos para las distintas condiciones de proyección. Esto puede atribuirse a la mayor presencia de poros que impiden el crecimiento de las grietas. A la vista de los resultados obtenidos las mejores propiedades mecánicas de tenacidad y microdureza, se consiguen aplicando una intensidad de 700 A y un caudal de Ar a 42 slpm para los recubrimientos convencionales, y de 600 A y 28 slpm para los nanométricos. Las mejores propiedades térmicas no se consiguen con las mismas condiciones de proyección que las utilizadas para obtener las mejores propiedades mecánicas. Por lo que se puede optar a una solución de compromiso, en cuanto a sus propiedades, a la hora de diseñar este tipo de materiales para las aplicaciones concretas que se requieran.

4. CONCLUSIONES

Se han obtenidos recubrimientos de $ZrO_2-3Y_2O_3$ a partir de polvos nanométricos y convencionales mediante APS. Se ha observado mediante TEM que no existen diferencias apreciables en el tamaño de grano de ambos recubrimientos, siendo estos del orden de 200 nm. Los recubrimientos nanométricos presentan mayores zonas no fundidas lo que se traduce en una mayor porosidad junto a propiedades mecánicas iguales o superiores que los convencionales. Por tanto, se espera que éstos presenten un mejor comportamiento, tanto térmico como mecánico, por ejemplo, en aplicaciones como barrera térmica.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento por la financiación recibida del Ministerio de Ciencia y Tecnología procedente de los proyectos CIT-420000-2008-3 y MAT2009-14144-C03-01 y 02.

6. REFERENCIAS

- [1] Lima R.S., Kucuk A., Berndt C.C., "Integrity of nanostructured partially stabilized zirconia after plasma spray processing", *Mater. Sci. Eng. A* 313 (2001) 75-82.
- [2] Wang W.Q., Sha C.K., Sun D.Q., Gu X.Y., "Microstructural feature, thermal shock resistance and isothermal oxidation resistance of nanostructured zirconia coating", *Mater. Sci. Eng. A* 424 (2006) 1-5.
- [3] Cao X.Q., Vassen R., Stoeber D., "Ceramic materials for thermal barrier coatings", *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 1-10.
- [4] Huaifei L., Songlin L., Qilian L., Yongming L., "Investigation on the phase stability, sintering and thermal conductivity of $Sc_2O_3-Y_2O_3-ZrO_2$ for thermal barrier coating application", *Mater. Des.* 31 (2010) 2972-2977.
- [5] Curran J.A., Kalkanc H., Magurova Y., Clyne T.W., "Mullite-rich plasma electrolytic oxide coatings for thermal barrier applications", *Surf. Coat. Tech.* 201 (2007) 8683-8687.
- [6] Gurrappa I., Sambasiva A., "Thermal barrier coatings for enhanced efficiency of gas turbine engines", *Surf. Coat. Tech.* 201 (2006) 3016-3029.
- [7] Derek D. Hass Ph.D. "Directed Vapor Deposition of Thermal Barrier Coatings", Dissertation, University of Virginia, (2000).
- [8] Soechting F.O., "A design perspective on thermal barrier coatings, in: Thermal Barrier Coating Workshop", NASA, (1995) 3.
- [9] Meier S.M., Gupta D.K., "The evolution of thermal barrier coatings in gas turbines engine applications", *J. Eng. Gas Turb. Pow.* 116 (1994).
- [10] Herman H., Cteistophef C.B., Wang H., "Plasma sprayed ceramic coating", *Ceram. Films Coat.* Noyes Publications, (1992) 131-179.
- [11] Huang H., Eguchi K., Yoshida T., "Novel structured yttria-stabilized zirconia coatings fabricated by hybrid thermal plasma spraying", *Sci. Tech. Adv. Mater.* 4 (2003) 617-622.
- [12] Padture N.P., Gell M., Jordan E.H., "Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications", *Science* 296 (2002) 280.
- [13] Nicholls J.R., Lawson K.J., Johnstone A., Rickerby D.S., "Method to reduce thermal conductivity of EB-PVD TBCs", *Surf. Coat. Tech.* 383 (2002) 151-152.
- [14] Preauchat, B. Drawin S., "Isothermal and cycling properties of zirconia-based thermal barrier coating deposited by PECVD", *Surf. Coat. Tech.* 94 (2001) 146-147.
- [15] Beshish G.K., Florey C.W., Worzala F.J., Lenling, W.J., "Fracture toughness of thermal spray ceramic coatings determined by the indentation technique", *J. Spray Tech.* 2 (1993) 35.
- [16] Liang B, Ding C., Liao H., Coddet C., "Phase composition and stability of nanostructured 4.7 wt.% yttria-stabilized zirconia coatings deposited by atmospheric plasma sparring", *Surf. Coat. Tech.* 200 (2006) 4549-4556.
- [17] Nait-Ali B., Haberko K, Vesteghem H., Absi J., Smith D.S, "Thermal conductivity of highly porous zirconia", *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 3567-3574.