

Influencia de los parámetros de proyección por plasma atmosférico en recubrimientos de YSZ obtenidos a partir de polvos micro y nanoestructurados

P. CARPIO¹, E. BANNIER¹, A. BORRELL², M. D. SALVADOR², E. SÁNCHEZ¹

¹Instituto de Tecnología Cerámica (ITC). Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (AICE) - Universitat Jaume I (UJI), Castellón, España

²Instituto de Tecnología de los Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV), Valencia, España

En el presente trabajo se ha estudiado la influencia de cada uno de los parámetros de la proyección térmica por plasma atmosférico (*atmospheric plasma spraying*, APS) en la deposición de dos polvos comerciales de YSZ, uno convencional y otro nanoestructurado.

En primer lugar se ha estudiado cómo afecta la variabilidad de los diferentes parámetros en el comportamiento de las partículas durante la proyección. Para tal fin, se ha utilizado un sensor que permite determinar la temperatura y la velocidad de las partículas en el interior del plasma.

Una vez conocido cómo influyen los parámetros de proyección se han depositado ambos polvos sobre sustratos de acero inoxidable mediante APS modificando aquellos parámetros con un mayor impacto en el comportamiento de las partículas. Estos recubrimientos han sido caracterizados y se ha analizado la influencia del comportamiento de las partículas durante la proyección en la microestructura y propiedades del recubrimiento final. En este trabajo se concluye que la variación de los parámetros de proyección afecta en la velocidad y temperatura de las partículas en el interior del plasma y este comportamiento influye a su vez, y de forma diferente al emplear los distintos polvos (micro- y nanoestructurado) en las características de los recubrimientos finales.

Palabras clave: proyección por plasma atmosférico, monitorización, recubrimiento de YSZ, microestructura, propiedades mecánicas.

Influence of atmospheric plasma spray parameters on YSZ coatings obtained from micro and nanostructured feedstocks

In the present work, the influence of atmospheric plasma spray (APS) parameters on the deposition of two commercial YSZ feedstocks, one conventional and one nanostructured, has been studied.

First the study focused on how the variability of the different parameters affects the particle behaviour during spraying. For this purpose, a sensor which enables to measure the particle temperature and velocity inside the plasma was used.

Once the spraying parameters influence was known, both powders were deposited by APS onto stainless steel substrates modifying the higher influencing parameters. These coatings have been characterised and the influence of the particle behaviour on the coating microstructure and properties has been analysed. This work concludes the spraying parameters variation affects on the particle velocity and temperature inside the plasma plume and this behaviour influences, in turn but in a different way, on the final coating characteristics when using different powders (micro- and nanostructured).

Keywords: Atmospheric plasma spraying, monitoring, YSZ coating, microstructure, mechanical properties.

Cómo citar este artículo: Carpio, P.; Bannier, E.; Borrell, A.; Salvador, M. D.; Sánchez, E. (2014): Influencia de los parámetros de proyección por plasma atmosférico en recubrimientos de YSZ obtenidos a partir de polvos micro y nanoestructurados, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 53 (4): 162-170. <http://dx.doi.org/10.3989/cyv.202014>

1. INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos de barrera térmica (*thermal barrier coatings* o TBC) tienen la finalidad de proteger sustratos metálicos de las altas temperaturas formándose un gradiente de temperatura tal que el sustrato permanezca a una temperatura menor que su temperatura de servicio. El material convencional del que está constituida la capa cerámica de las barreras térmicas es la circona estabilizada con itria (YSZ) debido a su baja conductividad térmica y buenas propiedades mecánicas a altas temperaturas (1).

Una de las técnicas más comunes para obtener una TBC es la proyección térmica por plasma atmosférico (*atmospheric*

plasma spraying o APS) debido a su flexibilidad de operación y relativo bajo coste (2). Esta técnica consiste en inyectar un polvo en el interior del plasma donde el material es fundido y acelerado hasta impactar con el sustrato formándose una estructura laminar por gotas fundidas y entre ellas pueden quedar numerosos defectos como poros, grietas, infundidos o incluso gotas satélite formadas por salpicaduras debido a la excesiva velocidad de impacto (3,4).

En los últimos años, el empleo de nanopartículas en la obtención de recubrimientos se ha incrementado debido a la mejora que se produce en algunas propiedades (5). En el caso de

las barreras térmicas, a partir de nanopartículas se ha logrado reducir la conductividad térmica o aumentar la resistencia al choque térmico (6). No obstante, las nanopartículas no pueden proyectarse directamente debido a su baja densidad y escasa fluidez. Una posible solución a este problema es aglomerar las nanopartículas en gránulos micrométricos antes de ser proyectados (4-6). Hoy en día se pueden encontrar en el mercado diferentes polvos micrométricos nanoestructurados para ser depositados por APS.

La proyección por plasma es una técnica compleja en la que se pueden variar numerosos parámetros de proyección. Son multitud los trabajos que han estudiado la influencia de los parámetros de la proyección por plasma en las características del recubrimiento final (7-9). Desde hace ya bastantes años, se dispone de equipamiento que permite monitorizar el comportamiento que experimenta el material en el interior del plasma (10). Estos equipos se han utilizado para conocer la influencia que ejercen los parámetros de proyección en la velocidad y temperatura de las partículas en el interior del plasma. Además, las características del recubrimiento final dependerán del comportamiento de las partículas durante el vuelo (11,12). No obstante, la naturaleza, morfología, tamaño de partícula, etc. del polvo de partida son también importantes parámetros a tener en cuenta en el comportamiento del polvo en el interior del plasma y en las características del recubrimiento final. Este aspecto, incluyendo polvos nanoestructurados de partida, ha sido escasamente abordado en la bibliografía.

En la primera parte de este trabajo se ha estudiado la influencia de los parámetros de proyección en el comportamiento dentro del plasma de dos polvos comerciales de YSZ: un polvo micrométrico convencional y un polvo micrométrico nanoestructurado. En la segunda parte de este trabajo se han depositado estos materiales variando los parámetros de proyección más influyentes y se ha correlacionado la microestructura y propiedades del recubrimiento con las características del polvo de partida y el comportamiento del material en el interior del plasma.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales de partida y caracterización

El material de partida consistió en dos polvos comerciales de circonia estabilizada con itria (yttria stabilised zirconia, YSZ). El primero está formado por gránulos micrométricos huecos con una pared exterior densa (METCO 204NS, Sulzer-Metco, Alemania) y el otro consiste en gránulos micrométricos

nanoestructurados porosos (Nanox S4007, Inframat Corp., EEUU). Estos materiales se denominarán, de aquí en adelante, YSZ_micro e YSZ_nano respectivamente.

La morfología de los gránulos se observó en un microscopio electrónico de barrido con cañón de emisión de campo (S-4100, Hitachi, Japón) mientras que la distribución de tamaños de partícula se determinó mediante una columna de tamices con diferentes diámetros de luz de malla. La distribución de tamaños de poro de los gránulos se determinó mediante un porosímetro de intrusión de mercurio (AutoPore IV 9500, Micrometrics, EEUU) teniendo solamente en cuenta la región de porosidad intragranular para el cálculo del tamaño medio de poro y volumen total de poros. La densidad de gránulo se calculó a partir de la densidad aparente del lecho de polvo después de ser compactado por vibración o densidad vibrada, tomando un factor de empaquetamiento de 0,6 correspondiente a una fracción de partículas esféricas de un solo tamaño (13). La fluidez del polvo se analizó en términos de índice de Hausner que consiste en el cociente entre la densidad vibrada y la densidad aparente de llenado por caída libre (13).

El sustrato empleado en las proyecciones fue el acero inoxidable AISI 304. Entre el sustrato y la capa cerámica se depositó una capa de anclaje (AMPERIT® 413, H.C. Starck, Alemania), cuya composición es la de una superaleación de base níquel y cuya finalidad es reducir la diferencia de dilatación que hay entre el sustrato y la capa cerámica. Además, en el caso de barreras térmicas, esta capa de anclaje desempeña otras funciones, como la de barrera de oxidación (14).

2.2. Diagnóstico del comportamiento de los polvos en el vuelo

Se ha estudiado el comportamiento que presentaban los diferentes gránulos, micro y nano, en el interior del plasma al variar las condiciones de proyección. Para llevar a cabo este estudio, se varió cada parámetro dentro de un intervalo determinado mientras que el resto de parámetros permanecían en un valor estándar.

Los experimentos se realizaron con una antorcha de plasma de inyección radial (F4-MB, Sulzer-Metco, Alemania), empleando argón e hidrógeno como gases plasmógenos. El material pulverulento es llevado desde el depósito hasta la antorcha mediante transporte neumático, empleado argón como gas portador. En la tabla I se muestran los parámetros e intervalos de valores estudiados.

Mediante el equipo Accuraspray-g3 (TECNAR Automation Ltd, Canadá) se determinó la velocidad y la temperatura

TABLA I. INTERVALO DE VALORES DE CADA UNO DE LOS PARÁMETROS ESTUDIADOS.

Parámetro	Valor estándar	Valor mínimo	Valor máximo
Intensidad (A)	600	400	800
Distancia (mm)	100	80	140
Caudal total de gases plasmógenos (slpm*)	47 (Ar: 35; H ₂ : 12)	32 (Ar: 29; H ₂ : 8)	52 (Ar: 39; H ₂ : 13)
Proporción de H ₂ (%)	25 (Ar: 35 slpm; H ₂ : 12 slpm)	20 (Ar: 42,3 slpm; H ₂ : 4,7 slpm)	30 (Ar: 32,9 slpm; H ₂ : 14,9 slpm)
Caudal de alimentación (g/min)	45	15	75
Caudal de gas portador (slpm*)	3,0	2,0	6,0
Diámetro de boquilla (mm)	1,8	1,5	2,0

*slpm: standard litre per minute o litros estándar por minuto

de los gránulos a diferentes distancias de la salida de gases de la antorcha. Este equipo utiliza una cámara CCD para monitorizar las características del plasma (posición, ancho, intensidad) y un dispositivo óptico para medir la temperatura y la velocidad media de las partículas. La velocidad de las partículas se obtiene a partir de la correlación de dos señales muy próximas entre sí que registran la posición de las partículas, mientras que la temperatura se determina mediante un pirómetro de dos colores.

2.3. Obtención y caracterización de los recubrimientos

En la segunda parte del trabajo, a partir de los dos materiales de partida, y teniendo en cuenta el intervalo de variación empleado con los diferentes parámetros de proyección (tabla I), se obtuvieron los diferentes recubrimientos variando un parámetro a estudiar y permaneciendo el resto de parámetros de proyección constantes. En la tabla II se muestran las variables de proyección seleccionadas que dieron lugar a la preparación de siete recubrimientos para cada uno de los polvos de partida.

TABLA II. CONDICIONES DE PROYECCIÓN EMPLEADAS PARA LA OBTENCIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS PARTIENDO DE LOS 2 POLVOS ENSAYADOS

Condición	Intensidad (A)	Caudal total de gases plasmógenos (slpm)	Fración de H ₂ (%)
1	600	47	25
2	500	47	25
3	700	47	25
4	600	42	25
5	600	52	25
6	600	47	20
7	600	47	30

Las proyecciones se llevaron a cabo con la antorcha F4-MB movida con un robot (ABB, Suiza) a una velocidad de 1 m/s. Durante la proyección, las muestras permanecían refrigeradas por la parte posterior con aire comprimido. Se realizaron las pasadas de proyección necesarias para obtener un espesor aproximado de 200 μm .

Los recubrimientos obtenidos se caracterizaron microestructural y mecánicamente. La sección transversal de los recubrimientos se observó mediante micrografías MEB y se determinó el porcentaje de área de poros y zonas profundas mediante análisis de imagen a partir de 10 micrografías MEB a 500x (15). La microdureza y tenacidad de los recubrimientos se obtuvieron con el equipo LECO M400 (Leco Co., EEUU). Para determinar la microdureza, se realizaron 10 indentaciones con una carga de 50 g y se midieron las diagonales de las huellas; mientras que para determinar la tenacidad se realizaron 10 indentaciones con una carga de 1000 g con la finalidad de generar grietas y se midieron las diagonales de las huellas así como las grietas generadas para calcular la tenacidad, según la ecuación propuesta por Niihara (16).

Finalmente, se realizaron diferentes ajustes lineales con la finalidad de correlacionar la temperatura y velocidad de los gránulos con la microestructura y propiedades del recubrimiento. Estos resultados han sido analizados por el método de análisis de la varianza o ANOVA, de forma que se ha obtenido el nivel de significancia de cada uno de los

parámetros del ajuste. Este grado de significancia del ajuste se determina a partir de la probabilidad de la distribución de Fisher. El ajuste es estadísticamente significativo, con un intervalo de confianza del 95 %, cuando el valor crítico de la distribución de Fisher es inferior a 0,05 (17). Si el ajuste no es significativo considerando todos los parámetros, se vuelve a realizar sin tener en cuenta aquellos parámetros con un mayor error.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de los materiales de partida

En la figura 1 se observa la morfología y microestructura de los gránulos de los polvos YSZ_micro y YSZ_nano, confirmando la descripción facilitada por los suministradores de los materiales. Los gránulos en ambos polvos presentan una forma esférica y están formados por partículas de menor tamaño. No obstante, hay diferencias sustanciales entre ambos polvos. Los gránulos del polvo YSZ_micro son de menor tamaño que los gránulos del polvo YSZ_nano. Además, los gránulos YSZ_micro presentan un hueco central rodeado por una pared exterior densa. Esta pared exterior esta formada por granos que muestran la apariencia de estar muy sinterizados. Mientras tanto, los gránulos del polvo YSZ_nano son porosos y están formados por partículas de un tamaño aproximado de 100 nm.

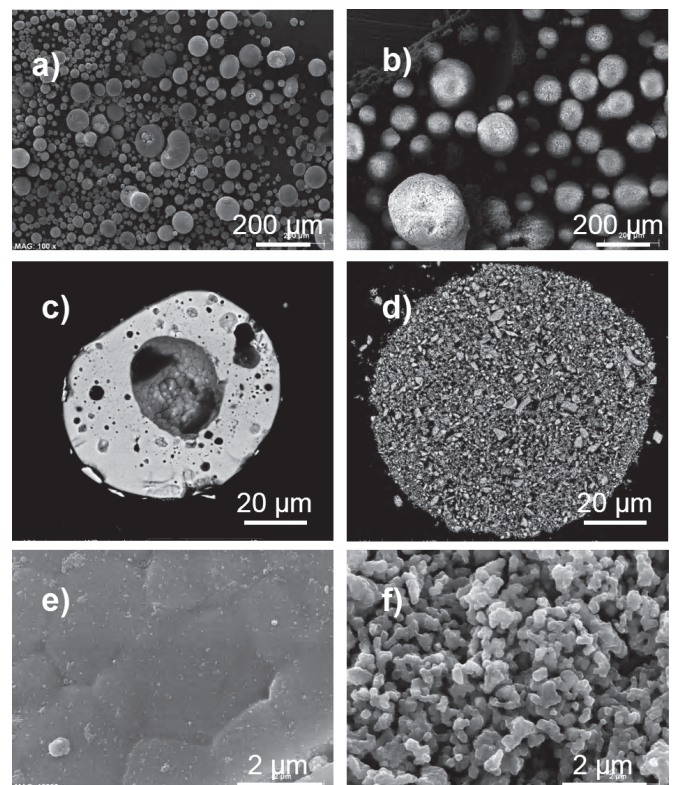


Figura 1. Micrografías de los polvos YSZ_micro (a, c, e) y YSZ_nano (b, d, f) a 100x (a, b), sección transversal a 3000x (c, d) y superficie de fractura a 15000x (e, f).

En la tabla III se muestran las características de los polvos de partida determinadas mediante las diferentes técnicas de caracterización empleadas. Según estos resultados, los

TABLA III. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA

	YSZ_micro	YSZ_nano	Requisitos (18,19)
Tamaño medio gránulo (µm)	55±6	160±6	> 20
Tamaño medio de poro (µm)	0,17	0,38	
Volumen total de poro (cm³/g)	0,020	0,303	
Densidad de gránulo (kg/m³)	4500±30	2320±30	> 1700
Índice de Hausner	1,11±0,03	1,15±0,03	< 1,25

gránulos del polvo YSZ_nano son más grandes y porosos, lo que viene a confirmar la observación realizada de la figura 1. Debido a la mayor porosidad de los gránulos del polvo YSZ_nano, la densidad determinada es menor. En cuanto al índice de Hausner, el valor en ambos polvos es inferior a 1,25 lo que significa que ambos fluyen libremente (13).

Los dos polvos de partida cumplen los requisitos, mostrados en la tabla III, para que puedan ser utilizados como material de partida de una proyección por plasma atmosférico. Por un lado, los gránulos deben ser lo suficientemente grandes y densos para que puedan inyectarse en el interior del plasma superando las fuerzas inerciales alrededor de la pluma. Por otro lado, los polvos deben fluir libremente para que se puedan transportar desde el dosificador hasta el plasma por transporte neumático (18-19).

3.2. Diagnóstico del comportamiento de los polvos en el vuelo

En primer lugar se estudió la influencia de cada uno de los parámetros de proyección en el comportamiento de los gránulos del polvo YSZ_micro en el interior del plasma. Para ello, se varía el parámetro escogido y el resto de parámetros de proyección permanecen constantes. De este primer análisis se concluyó que no resultan significativos el caudal de alimentación, el caudal de gas de aporte y el diámetro de boquilla ya que la variación de la velocidad y temperatura de los gránulos en el plasma al modificar estos parámetros fue inferior al 10 %.

A continuación se estudió la influencia del efecto de la intensidad, distancia, caudal total de gases plasmógenos y proporción de los gases plasmógenos en el comportamiento del polvo YSZ_nano en interior del plasma. Estos resultados se analizaron conjuntamente con los obtenidos a partir del polvo YSZ_micro, tal y como se especifica en los siguientes subapartados.

3.2.1. EFECTO DE LA INTENSIDAD DEL ARCO ELÉCTRICO

Al aumentar la intensidad del arco eléctrico, se incrementa la potencia eléctrica y por tanto, la entalpía del plasma. En consecuencia, un plasma más energético con el mismo caudal total de gases hace que la energía cinética y térmica transmitida a los gránulos sea mayor, lo que viene reflejado en la figura 2 como un aumento de la velocidad y temperatura de los gránulos.

3.2.2. EFECTO DE LA DISTANCIA DE PROYECCIÓN

Durante la proyección, cuando los gránulos se están alejando de la antorcha se producen dos efectos opuestos en la transmisión de energía térmica del plasma a los gránulos. Por un lado, el punto más caliente de un plasma suele estar a la salida de los gases de la antorcha, por lo que el plasma será

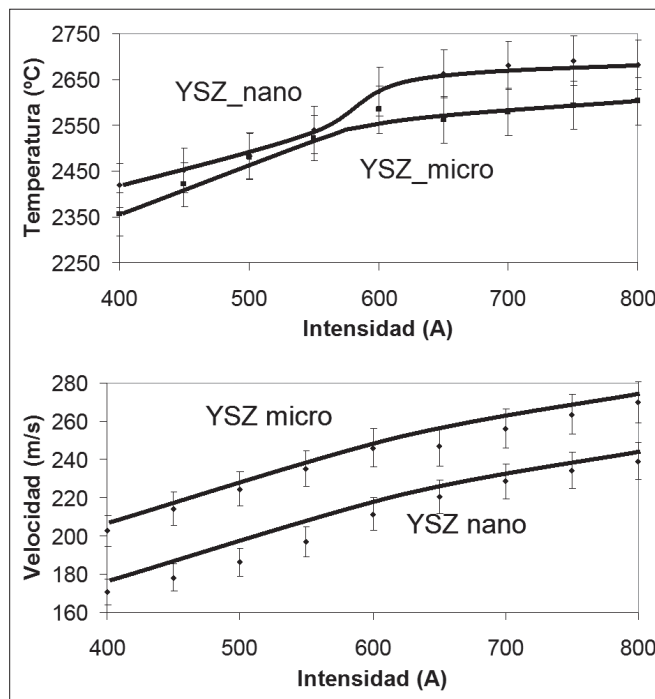


Figura 2. Influencia de la intensidad eléctrica en la velocidad y temperatura de los gránulos en el interior del plasma.

más frío cuanto mayor sea la distancia. Por otro lado, cuando la distancia es mayor, el tiempo que permanecen los gránulos en dentro del plasma también lo es, por lo que se produce una mayor transferencia de energía entre el plasma y los gránulos. Estos dos hechos hacen que exista una distancia en la que la temperatura de los gránulos sea máxima. En el caso de los dos polvos estudiados, este máximo de temperatura se encuentra a una distancia de 100 mm, como se aprecia en la figura 3, y coincide con el valor de la distancia tomado como estándar.

En la figura 3 también se puede apreciar que la velocidad de los gránulos permanece prácticamente constante al variar la distancia de proyección.

3.2.3. EFECTO DEL CAUDAL TOTAL DE GASES PLASMÓGENOS

Al aumentar el caudal de los gases plasmógenos manteniendo constante la proporción de cada uno de ellos, se produce un pequeño aumento en la entalpía del plasma que se refleja en un incremento poco significativo en la temperatura de los gránulos, tal y como se muestra en la figura 4. Pero el efecto más importante que tiene este parámetro es en la velocidad de los gránulos. La velocidad de los gases plasmógenos aumenta conforme lo hace el caudal, por lo que se transfiere una mayor energía cinética a los gránulos y ésta es la causa por la que los gránulos presentan una velocidad mayor.

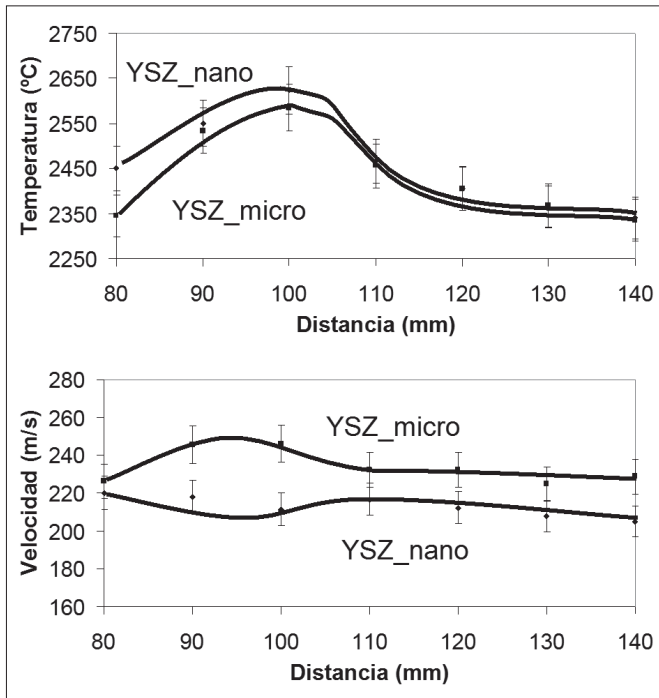


Figura 3. Influencia de la distancia de proyección en la velocidad y temperatura de los granulos en el interior del plasma.

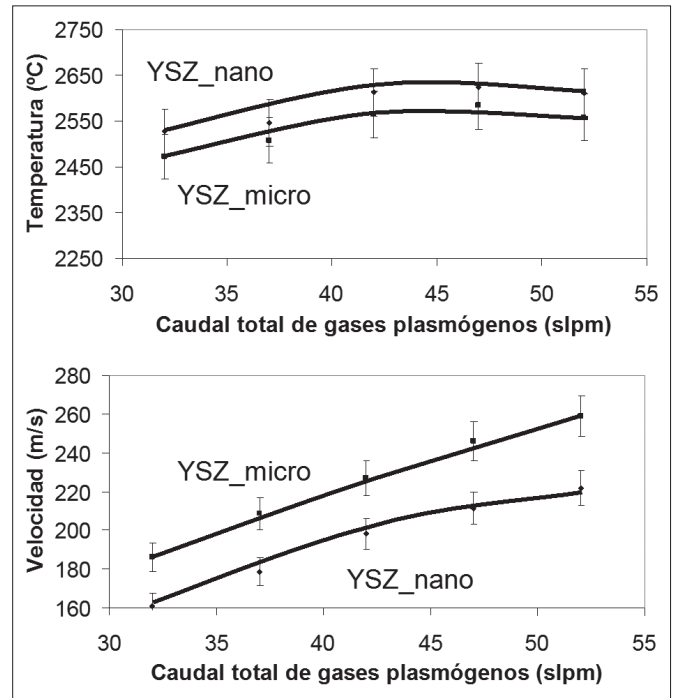


Figura 4. Influencia del caudal total de gases plasmógenos en la velocidad y temperatura de los granulos en el interior del plasma.

3.2.4. EFECTO DE LA PROPORCIÓN DE LOS GASES PLASMÓGENOS

En una mezcla de gases plasmógenos suele haber un gas primario (en este caso es el argón) y un gas secundario (en este caso es el hidrógeno). Cuanto mayor es la proporción de gas secundario, mayor es la entalpía y la conductividad térmica del plasma, por lo que mayor es la energía térmica transmitida del plasma a los granulos (8). Por este motivo, en la figura 5 se aprecia que al aumentar la fracción de hidrógeno en la mezcla de gases plasmógenos se incrementa la temperatura de los granulos, mientras que la velocidad permanece prácticamente invariable.

3.2.5. EFECTO DEL MATERIAL DE PARTIDA

En las figuras 2, 3, 4, y 5 se aprecia que, para unas mismas condiciones de proyección, los granulos del YSZ_micro presentan una velocidad mayor que los YSZ_nano (las curvas para el polvo YSZ_micro se encuentran siempre por encima de las correspondientes al polvo YSZ_nano). Esto es debido a que los granulos son más pequeños y por lo tanto, hay una mayor transferencia de energía entre el plasma y los granulos (20,21). Sin embargo, no se puede extraer una conclusión tan evidente con las diferencias de temperatura, ya que su medición tiene mucho error y las diferencias de temperatura entre los dos materiales no son grandes.

3.3. Microestructura y propiedades de los recubrimientos obtenidos

Las condiciones de proyección descritas en la tabla II dieron lugar a la obtención de siete-recubrimientos distintos para cada polvo de partida. A modo de ejemplo, en la figura 6 se describe la microestructura de los recubrimientos obtenidos a partir de los 2 polvos, empleando las condiciones de proyección correspondientes a la muestra 1 (tabla II). El resto

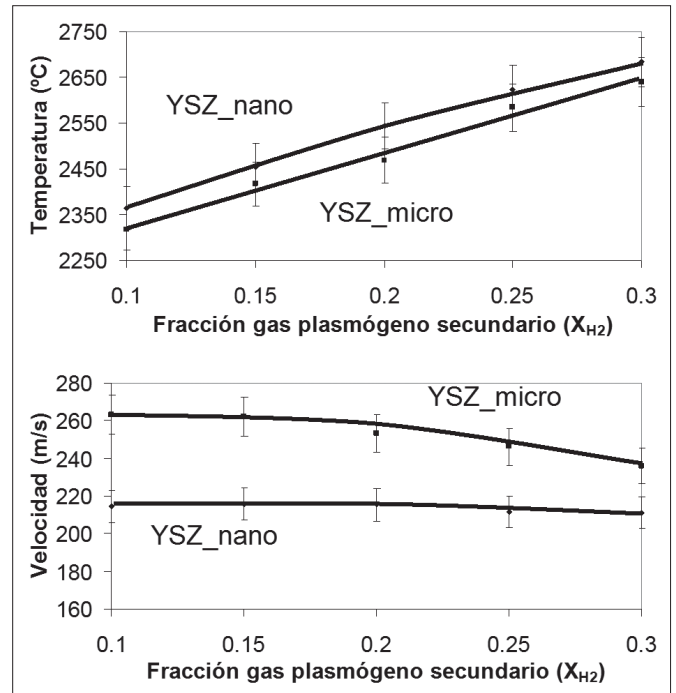


Figura 5. Influencia de la fracción de gas plasmógeno secundario en la velocidad y temperatura de los granulos en el interior del plasma.

de microestructuras obtenidas para cada polvo fueron muy similares entre sí. Sin embargo, como puede apreciarse en la figura 6, la microestructura de los recubrimientos es diferente al cambiar el polvo de partida. A partir del polvo YSZ_micro los recubrimientos presentan la microestructura típica de los recubrimientos APS, formada por gotas fundidas depositadas y deformadas por el impacto de la proyección (*splats*) y con numerosos defectos (poros y grietas) entre los bordes

Tabla IV. VELOCIDAD (v) Y TEMPERATURA (T) DE LOS GRÁNULOS EN EL MOMENTO DEL IMPACTO. ÁREA DE POROS (P) E INFUNDIDOS (I). MICRODUREZA (HV) Y TENACIDAD (K_{IC}).

Polvo	Condición	v (m/s)	T (°C)	P (%)	I (%)	HV (GPa)	K _{IC} (MPa/m ^{3/2})
YSZ_micro	1	246	2584	13±2	-	4,8±0,4	1,7±0,3
	2	225	2482	22±1	-	3,8±0,6	1,8±0,4
	3	256	2579	12±3	-	5,4±0,3	1,8±0,2
	4	227	2564	5±2	-	6,3±0,2	1,7±0,4
	5	259	2558	18±1	-	4,8±0,2	1,6±0,2
	6	253	2469	24±4	-	3,1±0,9	1,5±0,3
	7	236	2630	8±1	-	5,6±0,1	1,5±0,2
YSZ_nano	1	211	2624	18±2	10±2	3,6±0,2	1,6±0,3
	2	186	2483	26±4	19±3	2,4±0,8	2,3±0,5
	3	229	2680	18±5	14±6	3,6±0,6	1,9±0,8
	4	198	2613	26±1	7±5	3,9±0,6	1,9±0,5
	5	222	2612	17±8	13±2	4,2±0,2	2,3±0,3
	6	253	2469	36±2	5±1	3,1±0,4	2,2±0,3
	7	236	2531	21±7	5±2	5,6±0,1	1,9±0,5

de los *splats*. Mientras que a partir del polvo YSZ_nano, la microestructura es bimodal, la habitual cuando se emplean polvos nanoestructurados. Esta microestructura bimodal consiste en zonas infundidas o parcialmente fundidas donde permanece la nanoestructura de partida y que permanecen embebidas en una matriz de material fundido (5, 6).

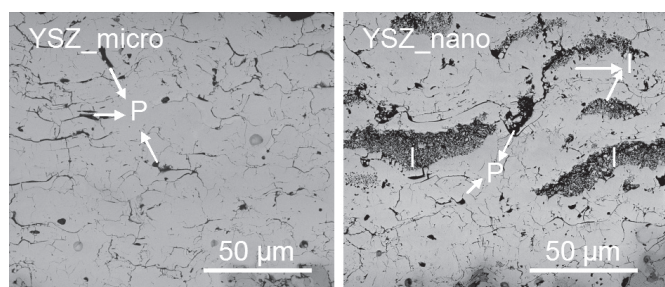


Figura 6. Micrografías MEB de recubrimientos obtenidos a partir de los polvos YSZ_micro y YSZ_nano. Se han señalado los poros (P) y las zonas infundidas (I).

El motivo por el que aparecen zonas infundidas empleando el polvo YSZ_nano es porque estos gránulos presenta un tamaño medio mayor y una elevada porosidad (densidad aparente de gránulo baja, según tabla III) ya que apenas se encuentran sinterizados, por lo tanto la transferencia de calor al centro del gránulo es menor que en el polvo YSZ_micro. Esto hace que el centro de los gránulos más grandes no se funda en los intervalos de parámetros de proyección empleados y por lo tanto, la zona infundida quede embebida en el recubrimiento por la parte fundida del gránulo.

En la tabla IV se muestran la velocidad y temperatura de los gránulos dentro del plasma para cada una de las condiciones de proyección, así como el área de poros e infundidos, la microdureza y la tenacidad de los recubrimientos obtenidos.

Se aprecian diferencias al comparar los resultados de los defectos microestructurales y propiedades mecánicas de los recubrimientos empleando distintos polvos y mismos parámetros de proyección. Partiendo del polvo YSZ_micro los recubrimientos son menos porosos ya que los gránulos

también lo son. Además, debido al menor tamaño de gránulo, y a su mucha mayor densidad aparente (menor porosidad) no se aprecian zonas infundidas en los recubrimientos YSZ_micro. En cuanto a las propiedades mecánicas, los recubrimientos YSZ_micro son más duros y menos tenaces debido a las diferencias en los defectos microestructurales, tal y como se discutirá en los siguientes puntos.

Con la finalidad de analizar todos estos resultados, se realizan ajustes lineales para predecir las correlaciones entre las diferentes variables. En primer lugar se correlaciona la velocidad y temperatura de los gránulos en el momento del impacto con los defectos microestructurales del recubrimiento y en segundo lugar, la microestructura con las propiedades mecánicas de los recubrimientos.

3.3.1. CORRELACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LOS GRÁNULOS MICRO- Y NANOESTRUCTURADOS CON LOS DEFECTOS MICROESTRUCTURALES DEL RECUBRIMIENTO

Para cada uno de los polvos se ha realizado una correlación lineal de la velocidad (v) y la temperatura (T) de los gránulos en el momento del impacto con el área de poros (P) e infundidos (I) de los recubrimientos del tipo:

$$P \text{ (o I)} = a_0 + a_v \cdot v + a_T \cdot T, \text{ siendo } a_0, a_v \text{ y } a_T \text{ parámetros del ajuste.}$$

En las tablas V y VI se muestran el coeficiente de correlación (r) y el valor crítico de la distribución Fisher (F crítico) del ajuste, así como cada uno de los parámetros del ajuste y el error relativo de cada uno de ellos.

En el caso del polvo YSZ_micro la velocidad y temperatura del gránulo se ajusta significativamente (F<0,05) a la porosidad del recubrimiento. De este ajuste se puede concluir que al aumentar la temperatura del gránulo la porosidad disminuye debido a un mayor grado de fusión del material. En cuanto a la velocidad, su coeficiente es positivo pero tiene asociado un error relativo elevado por lo que este parámetro es menos significativo.

Sin embargo, en el caso del polvo YSZ_nano, el ajuste es significativo solamente si se tiene en cuenta la velocidad

(coeficiente $a_T = 0$). Al aumentar la velocidad también lo hace la fuerza de impacto del gránulo fundido al recubrimiento disminuyendo la porosidad entre las gotas. Sin embargo, el efecto de la velocidad en el polvo YSZ_micro es el opuesto, posiblemente porque en este caso la velocidad es excesiva, produciéndose más cantidad de salpicaduras al aumentar la velocidad, generándose así más defectos microestructurales.

TABLA V. PARÁMETROS DEL AJUSTE DE LA ECUACIÓN $P(\%) = a_0 + a_v \cdot v(m/s) + a_T \cdot T(^{\circ}C)$

YSZ_micro	r	0,91		
	F crítico	0,0294		
	a_0	246		
	a_v	0,17		
	a_T	-0,11		
	error a_0 (%)	28,2		
	error a_v (%)	60,8		
	error a_T (%)	24,0		
YSZ_nano	r	0,90	r	0,8817
	F crítico	0,0819	F crítico	0,0202
	a_0	40	a_0	71
	a_v	-0,30	a_v	-0,23
	a_T	-0,02	a_T	-
	error a_0 (%)	113	error a_0 (%)	19
	error a_v (%)	36	error a_v (%)	27
	error a_T (%)	136	error a_T (%)	-

TABLA VI. PARÁMETROS DEL AJUSTE $I(\%) = a_0 + a_v \cdot V(m/s) + a_T \cdot T(^{\circ}C)$

YSZ_nano	r	0,92
	F crítico	0,0608
	a_0	202
	a_v	0,33
	a_T	-0,10
	error a_0 (%)	24
	error a_v (%)	36
	error a_T (%)	25

La diferencia de los dos ajustes deja patente que el comportamiento de los gránulos en el interior del plasma no afecta de igual forma a las características del recubrimiento, dependiendo de las características del material de partida. Estos resultados parecen indicar que el grado de sinterización del polvo de partida, y en consecuencia, la porosidad de los gránulos que constituyen el polvo, es una característica del polvo de enorme importancia que afecta al comportamiento del polvo durante su trayecto en el interior del plasma.

En cuanto al área de infundidos en los recubrimientos obtenidos a partir del polvo YSZ_nano (los recubrimientos obtenidos a partir del polvo YSZ_micro no presentan infundidos), muestra un ajuste significativo con la velocidad y la temperatura de los gránulos. Al aumentar la temperatura disminuye el área de zonas infundidas debido a un mayor grado de fusión del material. Lo mismo ocurre al disminuir la velocidad, ya que aumenta el tiempo de residencia del material en el interior del plasma.

3.3.2. CORRELACIÓN ENTRE LOS DEFECTOS MICROESTRUCTURALES Y LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS.

Se ha realizado una correlación, de todos los recubrimientos, entre los defectos microestructurales: porosidad, P y área de infundidos, I, con la microdureza (HV) y tenacidad (K_{IC}) del tipo

HV (o K_{IC}) = $a_0 + a_p \cdot P + a_I \cdot I$, siendo a_0 , a_p y a_I parámetros del ajuste.

En las tablas VII y VIII se muestran el coeficiente de correlación (r) y el valor crítico de la distribución Fisher (F crítico) del ajuste, así como cada uno de los parámetros del ajuste y el error relativo de cada uno de ellos.

TABLA VII. PARÁMETROS DEL AJUSTE $HV(GPa) = a_0 + a_p \cdot P(\%) + a_I \cdot I(\%)$

r	0,87
F crítico	0,0004
a_0	6,6
a_p	-0,097
a_I	-0,059
error a_0 (%)	6,5
error a_p (%)	23
error a_I (%)	48

TABLA VIII. PARÁMETROS DEL AJUSTE $K_{IC}(MPa \cdot m^{1/2}) = a_0 + a_p \cdot P(\%) + a_I \cdot I(\%)$

r	0,76
F crítico	0,0095
a_0	1,5
a_p	-0,010
a_I	-0,025
error a_0 (%)	8,8
error a_p (%)	71
error a_I (%)	36

Al aumentar la porosidad y el área de infundidos del recubrimiento disminuye la microdureza, teniendo un peso más significativo la porosidad (mayor valor absoluto del parámetro de ajuste y menor error relativo asociado a este parámetro). Estos mismos resultados han sido ampliamente descritos en la bibliografía sobre recubrimientos de plasma atmosférico (22).

El efecto de la porosidad y área de infundidos en la tenacidad tiene un efecto opuesto al observado con la microdureza, aunque en este caso tiene mayor significancia los infundidos que los poros. Los defectos microestructurales, y concretamente las zonas de infundidos, actúan como barrera a la propagación de grietas, aumentando la tenacidad del recubrimiento tal y como se puede apreciar en la figura 7 (6).

Por lo tanto, para optimizar las propiedades mecánicas de recubrimientos que parten de polvos nanoestructurados reconstituidos (aglomerados) es decir, para obtener una elevada dureza y tenacidad, parece necesario obtener recubrimientos con baja porosidad pero no exentos de áreas con zonas infundidas o parcialmente fundidas. No obstante, estas zonas infundidas, denominadas "nanozonas" en la bibliografía,

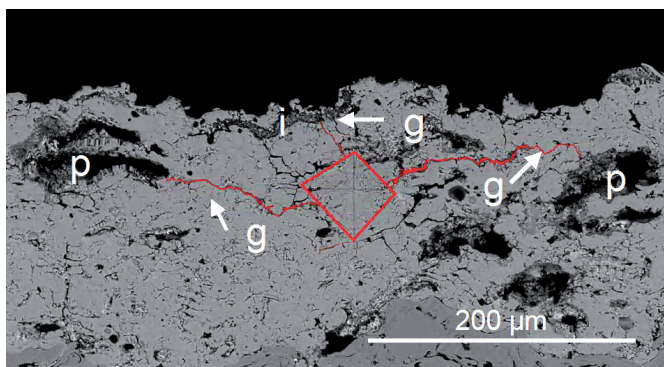


Figura 7. Detalle del mecanismo de barrera a la propagación de grietas de los defectos microestructurales. La huella de la indentación, la grieta generada (g) y los defectos microestructurales (poros (p) e infundidos (i)) son marcados.

también pueden ejercer una notable influencia sobre otras propiedades del recubrimiento, como la conductividad térmica o la resistencia al choque térmico, las cuales desempeñan un importante papel en el comportamiento de los recubrimientos de barrera térmica (6).

Cabe señalar que los resultados de los ajustes no fueron excesivamente precisos (coeficientes de correlación entre 0,9 y 0,75) y que los errores relativos asociados a los parámetros de proyección fueron muy elevados (entre un 20-30 %). Esto es debido al elevado error experimental asociado a los datos experimentales del ajuste, tal como se refleja en las gráficas de los ajustes correspondientes a la microdureza (HV) y tenacidad (K_{IC}) representadas en la figura 8. No obstante, los resultados obtenidos son consistentes y confirman resultados anteriores recogidos en la bibliografía (6,22). Para concluir, se puede resaltar la importancia que tiene el estudio realizado en el diseño de recubrimientos ya que se puede obtener una microestructura controlada y unas propiedades optimizadas para la finalidad deseada.

4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha encontrado, mediante técnicas de monitorización y utilizando dos polvos de partida (uno microestructurado y otro nanoestructurado), la relación que existe entre los parámetros de proyección más significativos y el comportamiento de los granúlos en el interior del plasma. En este sentido se concluye que la temperatura de los granúlos aumenta al incrementarse la intensidad y proporción de gas secundario, al igual que la velocidad aumenta al incrementarse la intensidad y el caudal total de gas plasmógeno. En cuanto a la distancia de proyección, hay un punto en el que la velocidad y temperatura son máximas.

Además, los recubrimientos obtenidos partiendo de dos polvos comerciales distintos se han caracterizado microestructural y mecánicamente. Así, partiendo de un polvo nanoestructurado se han obtenido recubrimientos más porosos que los recubrimientos convencionales (partiendo de un polvo micrométrico densificado) y con zonas infundidas. En ambos casos, la porosidad disminuye cuando la temperatura del gránulo se incrementa, y en el caso del polvo nanoestructurado también disminuye el área de infundidos. Sin embargo, la porosidad disminuye aunque

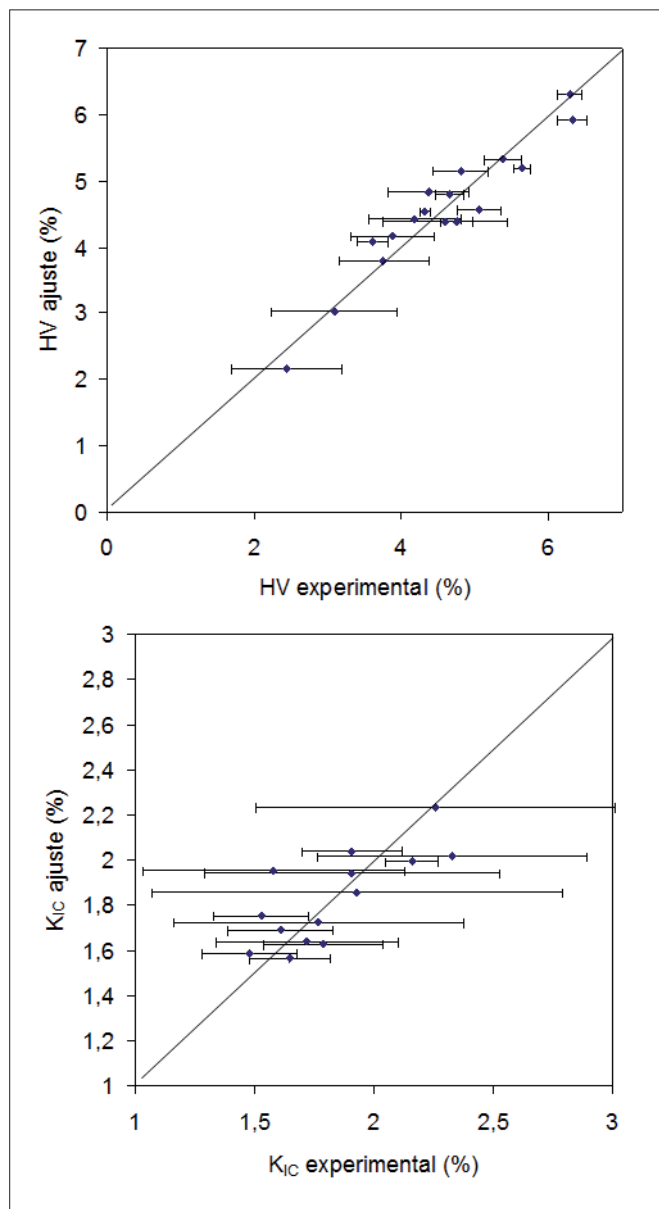


Figura 8. Ajuste lineal de la microdureza (HV) y tenacidad (K_{IC}).

aumente el área de infundidos cuando aumenta la velocidad del gránulo en el caso del polvo nanoestructurado, mientras que en el caso del polvo convencional no se aprecian cambios significativos.

Por último, en este trabajo se ha encontrado una relación entre los defectos microestructurales y las propiedades mecánicas de los recubrimientos, ya que al aumentar el área de poros y de infundidos disminuye la microdureza pero aumenta la tenacidad. El aumento de la tenacidad es más significativo en el caso de los recubrimientos obtenidos a partir de polvo nanoestructurado, como consecuencia de la presencia de zonas con infundidos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio Español de Economía y Competitividad (MAT2012-38364-C03) y el Plan de Promoción a la Investigación de la Universidad Jaume I, acción

2.4 (ref. E-2012-04) y acción 3.1 (ref. PREDOC/2009/10). Los autores están agradecidos con el Servicio Central de Soporte a la Investigación Experimental (SCSIE) de la Universitat de Valencia por el uso del MEB. A. Borrell agradece al Ministerio Español de Ciencia e Innovación su contrato Juan de la Cierva (JCI-2011-10498).

BIBLIOGRAFÍA

- Tian, Y. S.; Che, C. Z.; Wang, D. Y.; Quianmao, J.; (2005): Recent developments in zirconia thermal barrier coatings, *Surf. Rev. Lett.*, 12 (3): 369-378. <http://dx.doi.org/10.1142/S0218625X05007207>.
- Vassen, R.; Stuke, A.; Stöver, D.; (2009): Recent developments in the field of thermal barrier coatings, *Therm. Spray Technol.*, 18 (2): 81-186. <http://dx.doi.org/10.1007/s11666-009-9312-7>.
- Guilemany, J. M.; Fernández, J.; Navarro, J.; Miguel, J. M.; (2005): Obtención de recubrimientos autolubricados por proyección térmica de plasma atmosférico (APS) como alternativa a los lubricantes líquidos, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 44 (4): 211-214. <http://dx.doi.org/10.3989/cyv.2005.v44.i4.376>.
- Fauchais, P.; Montavon, G.; Bertrand, G.; (2010): From powders to thermally sprayed coatings, *Therm. Spray Technol.*, 19 (1-2): 56-80. <http://dx.doi.org/10.1007/s11666-009-9435-x>.
- Gel, M.; Jordan, E. H.; Sohn, Y. H.; Goberman, D.; Shaw, L.; Xiao, T. D.; (2001): Development and implementation of plasma sprayed nanostructured ceramic coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 146-147: 48-54. [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01470-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01470-0).
- Lima, R. S.; Marple, B. R.; (2007): Thermal spray coatings engineered from nanostructured ceramic agglomerated powders for structural, thermal barrier and biomedical applications: A review, *J. Therm. Spray Technol.*, 16 (1): 40-63. <http://dx.doi.org/10.1007/s11666-006-9010-7>.
- Ramachandran, C. S.; Balasubramanian, V.; Ananthapadmanabhan, P. V.; (2011) Multiobjective optimization of atmospheric plasma spray process parameters to deposit yttria-stabilized zirconia coatings using response surface methodology, *J. Therm. Spray Technol.*, 20 (3): 590-607. <http://dx.doi.org/10.1007/s11666-010-9604-y>.
- Morsi, M. S.; Abd El Gwad S. A.; Shoeib, M. A.; Ahmed, K. F.; (2012): Effect of air plasma spray parameters on coating performance in zirconia-based thermal barrier coatings, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7: 2811-2831.
- Li, J. F.; Liao, H. L.; Ding, C. X.; Coddet, C.; (2005): Optimizing the plasma spray process parameters of yttria stabilized zirconia coatings using a uniform design of experiments, *J. Mat. Process. Technol.*, 160 (1): 34-42. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2004.02.039>.
- Dwivedi, G.; Wentz, T.; Sampath, S.; Nakamura, T.; (2010): Assessing process and coating reliability through monitoring of process and design relevant coating properties, *J. Therm. Spray Technol.*, 19 (4): 695-712. <http://dx.doi.org/10.1007/s11666-009-9467-2>.
- Streibl, T.; Vaidya, A.; Friis, M.; Srinivasan, V.; Sampath, S.; (2006) A critical assessment of particle temperature distributions during plasma spraying: experimental results for YSZ, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 26 (1): 73-102. <http://dx.doi.org/10.1007/s11090-005-8727-2>.
- Bai, Y.; Liu, K.; Wen, Z. H.; Tang, J. J.; Zhao, L.; Han, Z. H.; (2013): The influence of particle in-flight properties on the microstructure of coatings deposited by the supersonic atmospheric plasma spraying, *Ceram. Int.*, 39 (7): 8549-8553. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.03.091>.
- Amorós, J. L.; Blasco, A.; Enrique, J. E.; Negre, F.; (1987): Características de polvos cerámicos para prensado, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 26 (1): 31-37.
- Gómez-García, J.; Salazar, A.; Múñez, C. J.; Utrilla, V.; Poza, P.; (2007): Análisis de la degradación de recubrimientos de barrera térmica por espectroscopía de impedancia electroquímica, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 46 (5): 232-239. <http://dx.doi.org/10.3989/cyv.2007.v46.i5.224>.
- Vicent, M.; Bannier, E.; Benavente, R.; Salvador, M. D.; Molina, T.; Moreno, R.; Sánchez, E. (2013): Influence of the feedstock characteristics on the microstructure and properties of Al₂O₃-TiO₂ plasma-sprayed coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 220 (15): 74-79. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.09.042>.
- Niihara, K.; Morena, R.; Hasselman, D. P. H.; (1982): Evaluation of K_{IC} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios, *J. Mat. Sci., Lett.*, 1: 13-16. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00724706>.
- Box, G. E. P.; Hunter, W. G.; Hunter, J. S.; 1978: *Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis, and model building*, John Wiley & Sons Inc, Hoboken, NY, EEUU.
- Cao, X. Q.; Vassen, R.; Schawatz, S.; Jungen, W.; Tietz, F.; Stöver, D.; (2010): Spray-drying of ceramics for plasma-spray coatings, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20 (14-15): 2433-2439. [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00112-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00112-6).
- Sánchez, E.; Moreno, A.; Vicent, M.; Salvador, M. D.; Bonache, V.; Klyatskina, E.; Santacruz, I.; Moreno, R.; (2010): Preparation and spray drying of Al₂O₃-TiO₂ nanoparticle suspensions to obtain nanostructured coatings by APS, *Surf. Coat. Technol.*, 205: 987-992. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.06.002>.
- Yin Z.; Tao, S.; Zhou, X.; Ding, C.; (2008): Particle in-flight behaviour and its influence on the microstructure and mechanical properties of plasma-sprayed Al₂O₃ coatings, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28 (6): 1143-1148. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.09.050>.
- Elsebaeid, A.; Heberlein, J.; Elshaer, M.; Farouk, A.; (2010): Comparison on in-flight particle properties, splat formation, and coating microstructure for regular and nano-YSZ powders, *J. Therm. Spray Technol.*, 19 (1-2): 2-10. <http://dx.doi.org/10.1007/s11666-009-9445-8>.
- Alfano, M.; Di Girolamo, G.; Pagnota, L.; Sun, D.; Zekonyte, J.; Wood R. J. K.; (2010): The influence of high-temperature sintering on microstructure and mechanical properties of free-standing APS CeO₂-Y₂O₃-ZrO₂ coatings, *J. Mater. Sci.*, 45 (10): 2622-2669. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-010-4245-6>.

Recibido: 25/02/2014

Recibida versión corregida: 03/06/2014

Aceptado: 05/06/2014