



### Science Arts & Métiers (SAM)

is an open access repository that collects the work of Arts et Métiers Institute of Technology researchers and makes it freely available over the web where possible.

This is an author-deposited version published in: <https://sam.ensam.eu>  
Handle ID: [.http://hdl.handle.net/10985/11956](http://hdl.handle.net/10985/11956)

#### To cite this version :

Mariana STAIA, Stephania KOSSMAN, V CONTREPAS, Didier CHICOT, Alain IOST, Adrien VAN GORP - Recubrimientos nanoestructurados de circonia estabilizada con itria (ysz) depositados mediante técnicas de termorrociado por plasma en suspensión - 2017

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository

Administrator : [archiveouverte@ensam.eu](mailto:archiveouverte@ensam.eu)



## RECUBRIMIENTOS NANOESTRUCTURADOS DE CIRCONIA ESTABILIZADA CON ITRIA (YSZ) DEPOSITADOS MEDIANTE TÉCNICAS DE TERMORROCIADO POR PLASMA EN SUSPENSIÓN.

**M.H. Staia<sup>a,c,d</sup>, S. Kossman<sup>a</sup>, V. Contreras<sup>a</sup>, D. Chicot<sup>b</sup>, A. Iost<sup>c</sup>, A. Van Gorp<sup>c</sup>**

- a - ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES, FACULTAD DE INGENIERÍA, UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA, apartado postal 47885, Los Chaguaramos, Caracas, 1041, Venezuela.
- b - LABORATOIRE DE MECANIQUE DE LILLE, LML, UMR 8107, UST LILLE, IUT A GMP, BP 90179, 59 653 Villeneuve d'Ascq, France.
- c - ARTS ET METIERS PARISTECH, MSMP, 8, Boulevard Louis XIV, 59000 Lille Cedex, France.
- d- ACADEMIA NACIONAL DE INGENIERÍA E HÁBITAT, PALACIO DE LAS ACADEMIAS, apartado postal 1723, Caracas 1010, Venezuela.

### RESUMEN

Las propiedades de los recubrimientos a base de circonia estabilizada con ytria (YSZ) les confieren un excelente desempeño como barreras térmicas (TBC). En el presente trabajo, recubrimientos de 8YSZ fueron depositados sobre Haynes 230 mediante el proceso de termorrociado por plasma por suspensión (SPS) con el fin de servir de enlace (subcapa) entre el sustrato y un recubrimiento más grueso de YSZ, depositado por termorrociado por plasma atmosférico (APS). Se estudió el efecto del espesor de la subcapa depositada por SPS y la influencia de los tratamientos térmicos posteriores (TT) a 300°C y 600°C sobre su desempeño tribológico a temperatura ambiente ( $T_{amb}$ ) y 650°C, respectivamente. Durante los ensayos de desgaste deslizante con una carga de 2 N contra alúmina, se determinó que la reducción del espesor del recubrimiento de 75  $\mu\text{m}$  a 25  $\mu\text{m}$  incrementa la resistencia al desgaste aproximadamente 5 veces. Asimismo, para el espesor de 25  $\mu\text{m}$  el TT a la temperatura de 600°C disminuye 6 veces su resistencia al desgaste con respecto a la condición original del recubrimiento. Similarmente, cuando el ensayo se realizó a 650°C, el comportamiento tribológico desmejoró significativamente. Los resultados han sido relacionados con los cambios morfológicos que tienen lugar durante el calentamiento.

**Palabras clave:** termorrociado, plasma por suspensión, desgaste deslizante, tratamiento térmico

**Área temática:** procesamiento por plasma

**Presentación:** oral



## ABSTRACT

The outstanding properties of yttria stabilized zirconia (YSZ) coatings allow an excellent performance of these materials as thermal barriers (TBC). In the present work, coatings of 8YSZ were deposited on Haynes 230 by the plasma suspension (SPS) process in order to act as a bond layer (sublayer) between the substrate and a thicker YSZ coating deposited by atmospheric plasma spraying (APS). The effect of the SPS deposited sublayer thickness and the influence of subsequent heat treatments (TT) at 300°C and 600°C on its tribological performance at room temperature and 650°C were studied. During sliding wear tests with a load of 2 N versus alumina, it was determined that reducing the coating thickness from 75 µm to 25 µm increases the wear resistance by approximately 5 times. Also, it was found that the heat treatment at 600°C applied to the coating of 25 µm thickness decreases its wear resistance 6 times with respect to the as-sprayed condition. Similarly, when the test was performed at 650°C, the tribological behavior deteriorated significantly. These results have been related to the morphological changes that take place during the heat treatment process.

## 1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día se realizan esfuerzos considerables para identificar nuevos materiales para recubrimientos de barrera térmica (TBC) con mejores propiedades que permitan operar a temperaturas más elevadas; sin embargo, el material empleado actualmente sigue siendo el recubrimiento a base de circonia estabilizada con itria (YSZ)(1). La técnica de deposición de termorrociado por plasma con suspensión (SPS) permite la obtención de recubrimientos nanoestructurados más delgados con un mayor coeficiente de expansión y una menor difusividad térmica. Los recubrimientos de YSZ elaborados por SPS, han sido considerados también para aplicaciones en reactores nucleares de IV generación. Vert *et al* (2) han indicado que el reactor nuclear rápido refrigerado por gas necesita revestimientos de protección de alta temperatura capaces de operar a 850°C y proteger la estructura subyacente en caso de aumento repentino de la temperatura funcional hasta 1250°C y despresurización desde 0,70 MPa hasta presión atmosférica, implicando condiciones de desgaste severo. En los últimos 5 años, estos investigadores han realizado esfuerzos importantes con el fin de poner a punto el proceso de obtención de la subcapa de YSZ nanoestructurada mediante SPS y determinar los parámetros óptimos de inyección, así como su influencia sobre la morfología, espesor, rugosidad y propiedades mecánicas (3, 4). Con el fin de completar la caracterización de la subcapa de YSZ obtenida mediante el SPS en las mejores condiciones de deposición y, dada la importancia que tiene su resistencia ante el desgaste por abrasión, Kossman *et al.* llevaron a cabo ensayos de desgaste a  $T_{amb}$  empleando el método de bola sobre disco (5) para recubrimientos con un espesor de 75 µm, que fueron tratados previamente a 300°C y 600°C. Los resultados indicaron que los tratamientos térmicos, tuvieron una influencia negativa sobre el volumen de desgaste, llegándose a valores de  $10^{-13}$  m<sup>3</sup>/Nm, representativos de un desgaste severo.

A raíz de estos resultados, en el presente trabajo, se estudiará el efecto que tiene la disminución del espesor del recubrimiento que constituye la subcapa,

sobre la morfología, rugosidad y volumen de desgaste del recubrimiento de YSZ con y sin tratamiento térmico a  $T_{amb}$  y  $650^{\circ}C$ .

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las muestras de Haynes 230 recubiertas con 8YSZ fueron suministradas por la Comisión de Energía Atómica y Energías Alternativas (CEA) de Francia con espesores de  $25\ \mu m$ ,  $50\ \mu m$  y  $75\ \mu m$ . Los recubrimientos se depositaron mediante el método SPS, empleando una solución de agua que contienen 6% en peso de polvos nanométricos de 30 a 60 nm de 8YSZ ( $ZrO_2$ -8% mol  $Y_2O_3$ ) provenientes de Inframat (Willington, CT, EE.UU). Las condiciones de deposición han sido descritas en detalle previamente (5). Parte de las muestras fueron tratadas térmicamente a  $300^{\circ}C$  y  $600^{\circ}C$  (TT300 y TT600), por una hora en argón y enfriadas en el horno. El análisis de los patrones de difracción de rayos X de las muestras en condición original (CR), TT300 y TT600 realizadas anteriormente (5) indicaron una mezcla de las fases cúbica (c) y tetragonal (t) sin variaciones con la temperatura del TT. La rugosidad promedio ( $R_a$ , media aritmética) de los recubrimientos y del sustrato fue cuantificada mediante perfilometría óptica, empleando el equipo marca Veeco Wyko NT9300. El desempeño tribológico del recubrimiento YSZ fue evaluado mediante ensayos de desgaste deslizante tipo bola sobre disco a  $T_{amb}$  para todos los espesores y a  $650^{\circ}C$  solamente para el recubrimiento de  $25\ \mu m$  de espesor. Las huellas de desgaste y su morfología fueron estudiadas mediante perfilometría óptica y microscopía electrónica de barrido, respectivamente. Los cálculos del volumen y de la constante de desgaste han sido descritos en la referencia (5).

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La morfología de los recubrimientos en su condición original y tratados térmicamente, correspondiente a la muestra de menor espesor ( $25\ \mu m$ ), se presenta en la Figura 1. Como se puede observar, la superficie del recubrimiento en condición original presenta una morfología caracterizada por múltiples depósitos separados por valles, tipo coliflor, formada debido al apilamiento no uniforme de las partículas durante la deposición, que cambia a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico desde  $300^{\circ}C$  a  $600^{\circ}C$ . Este cambio se ve reflejado en el aumento de la rugosidad de las muestras tanto con la temperatura del TT, así como con el aumento del espesor (ver Figura 2).

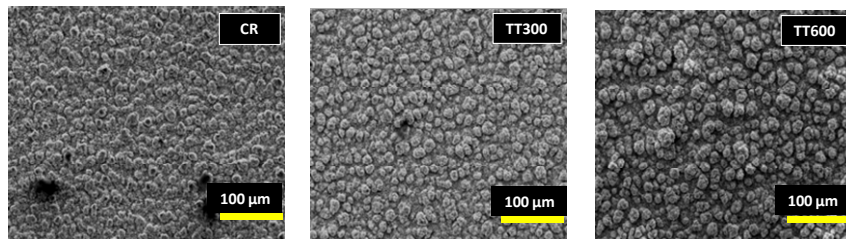


Figura1. Fotomicrografías de MEB indicando la variación de la morfología del recubrimiento (espesor  $25\ \mu m$ ) en función de la temperatura del tratamiento térmico.

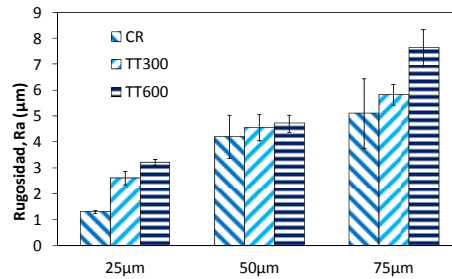


Figura 2. Resultados de la rugosidad (Ra) de los recubrimientos en función de la temperatura del TT y del espesor.

Para la condición original, el efecto que tiene el espesor en el aumento de la rugosidad se explica en función de las características intrínsecas del proceso de deposición que implican la formación de una estructura bimodal (columnar y globular), tal como se muestra en la Figura 3. La capa columnar está compuesta de numerosas lamelas finas apiladas, resultantes de la solidificación rápida de las partículas extendidas sobre el sustrato, debido a la eficiencia del mismo para conducir calor. A partir de cierto espesor, esta capa puede limitar la transferencia térmica y modificar la cinética de solidificación de las partículas al impactar, especialmente cuando esta capa posee baja conductividad térmica como la circonia (2). A mayor espesor entonces, mayor cantidad de partículas no fundidas y mayor porosidad. Sin embargo, a medida que la temperatura de TT aumenta desde 300°C a 600°C, se encontró que hay una leve aglomeración de las partículas que conlleva a una disminución de la porosidad, trayendo consigo una disminución de su área específica (6).

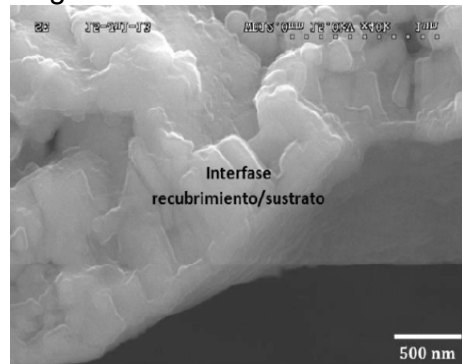
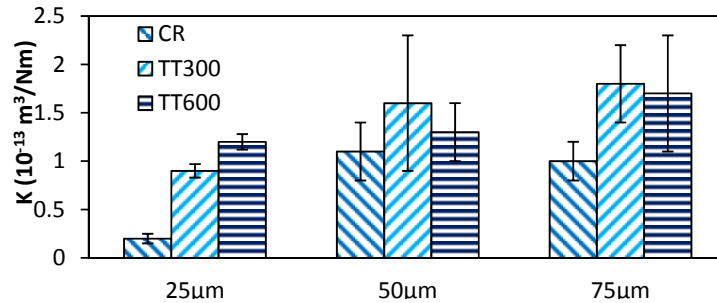


Figura 3. Morfología del recubrimiento YSZ–CR espesor 50 μm en sección transversal

Los resultados de los ensayos de desgaste realizados a  $T_{amb}$  para las muestras bajo estudio se presentan en la Figura 5 y en la Tabla 1. Tal como se aprecia, para la condición original a medida que aumenta el espesor de la capa de 25 μm a 75 μm el volumen de desgaste aumenta 5 veces más. La mejora del comportamiento tribológico para las muestras de 25 μm a  $T_{amb}$  está asociada a un incremento de la cohesión del recubrimiento, ya que a mayores espesores aumenta tanto la porosidad, como el valor de los esfuerzos residuales de tensión, dadas la diferencia entre propiedades tales como la conductividad térmica y coeficiente de dilatación del sustrato y del recubrimiento (2).

Tabla 1. Resultados de los ensayos de desgaste realizados a  $T_{amb}$ .

	Área ( $\mu\text{m}^2$ )			K ( $10^{-13} \text{ m}^3/\text{Nm}$ )		
	CR	TT300	TT600	CR	TT300	TT600
25 $\mu\text{m}$	300 $\pm$ 80	1400 $\pm$ 100	1900 $\pm$ 100	0,2 $\pm$ 0,1	0,9 $\pm$ 0,1	1,2 $\pm$ 0,1
50 $\mu\text{m}$	1776 $\pm$ 402	2580 $\pm$ 1037	2064 $\pm$ 511	1,1 $\pm$ 0,3	1,6 $\pm$ 0,7	1,3 $\pm$ 0,3
75 $\mu\text{m}$	1659 $\pm$ 370	2865 $\pm$ 641	2688 $\pm$ 901	1,0 $\pm$ 0,2	1,8 $\pm$ 0,4	1,7 $\pm$ 0,6

Figura 5. Variación del valor de la constante de desgaste  $K$  ( $\text{m}^3/\text{Nm}$ ) con el espesor del recubrimiento YSZ a  $T_{amb}$ 

Los mecanismos de desgaste para las muestras de 50  $\mu\text{m}$  y 75  $\mu\text{m}$  de espesor tratadas a 300 $^{\circ}\text{C}$  y 600 $^{\circ}\text{C}$  y ensayadas a  $T_{amb}$ , son similares a las muestras de 25  $\mu\text{m}$  tratadas en las mismas condiciones. Cabe destacar, que los valores elevados de las constantes de desgaste obtenidos en el presente trabajo, pudieran atribuirse a la presencia de la fase cúbica debido a la concentración de dopante utilizada (8% molar  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), tal como lo demuestran los patrones de difracción de rayos X (5). Los recubrimientos de circonia estabilizada con itria que exhiben fase cúbica, presentan una tenacidad de fractura relativamente pequeña (2,4  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) (7), la cual está asociada a un menor desempeño del recubrimiento ante el desgaste. Con el aumento de temperatura del tratamiento térmico de 300 $^{\circ}\text{C}$  a 600 $^{\circ}\text{C}$  para la muestra de 25  $\mu\text{m}$  se produce un incremento en la constante de desgaste de aproximadamente 5 a 7 veces, respectivamente. Este resultado está asociado probablemente con el aumento del tamaño de grano y dureza, debido a los fenómenos de sinterización que tienen lugar durante los TT, así como una mayor producción de “debris” durante el ensayo, que se quedan en el contacto. Este comportamiento se puede corroborar al observar la morfología de las huellas, la perfilometría 3D de la contraparte y la variación del coeficiente de fricción para las tres condiciones en las Figuras 6a-c, respectivamente. El mecanismo de desgaste para el recubrimiento de 25  $\mu\text{m}$  es del tipo abrasivo a la  $T_{amb}$ , siendo más severo a medida que la temperatura del TT aumenta. Se observa la remoción de granos por fractura frágil, formación de “debris” que serán desplazados y posteriormente, aplastados sobre la huella por la contraparte estática de alúmina, formando “islas de debris”, las cuales sirven como concentradores de esfuerzos para la formación y propagación de microgrietas por un mecanismo de fatiga. También, como se podrá observar, con el aumento de la temperatura del TT, aumenta el desgaste abrasivo de la contraparte (ver Figura 6b).

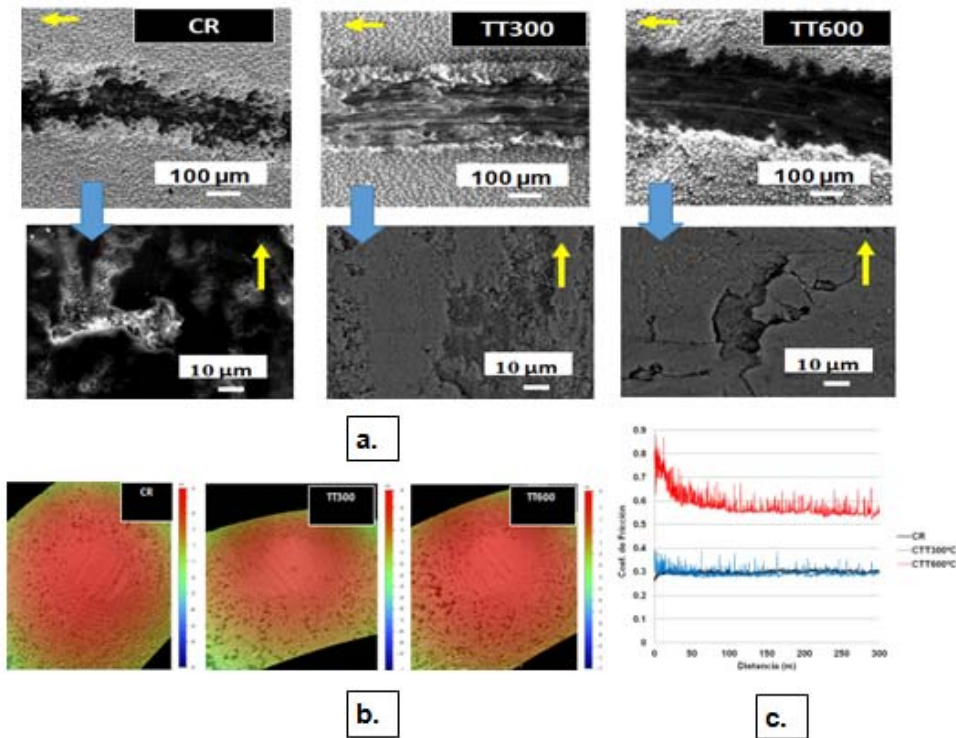


Figura 6. a. morfología MEB de las huellas de desgaste con su respectivo detalle; b. perfilometría 3D de la contraparte de alúmina para las muestras CR, TT300 y TT600; c. variación del coeficiente de fricción con la distancia de deslizamiento para las muestras CR, TT300 y TT600.

La morfología de las huellas de desgaste correspondiente a las muestras de 25 μm de espesor tratadas térmicamente y ensayadas a 650°C, se presentan en la Figura 7 y los resultados de los ensayos en la Tabla 2. En las micrografías MEB se puede observar que el material removido por la contraparte estática fue desplazado, aplastado y depositado de manera más compacta sobre las huellas de desgaste. La formación de estas capas puede verse favorecida por la temperatura generada entre la contraparte y el recubrimiento, producto del fenómeno de fricción, aunado a la alta temperatura (650°C) a la cual se desarrolla el ensayo de desgaste deslizante. A esta temperatura de ensayo, ocurre la disminución de las propiedades mecánicas tanto del recubrimiento, como del sustrato, lo que conlleva a un mecanismo de desgaste severo. La muestra TT300 presenta una combinación de mecanismo de adhesión y abrasión donde la proporción del mecanismo de adhesión es mayor que el correspondiente a la muestra TT600, tal como se puede observar de la topografía de las contrapartes correspondientes (ver Fig. 7d)

Tabla 2. Resultados del ensayo de desgaste a T=650°C (25μm)

Condición	Coefficiente de fricción, $\mu$	Volumen ( $10^8 \mu\text{m}^3$ )	K ( $10^{-13} \text{m}^3/\text{Nm}$ )
TT300	$0,87 \pm 0,08$	$2,4 \pm 3,1$	$4,0 \pm 0,8$
TT600	$0,76 \pm 0,04$	$1,3 \pm 0,4$	$2,2 \pm 0,6$

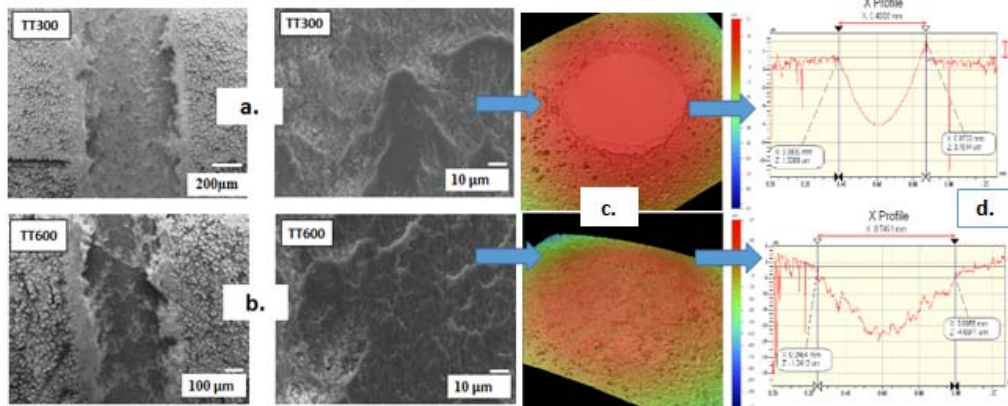


Figura 7.- Morfología MEB de las huellas de desgaste a 650°C de los recubrimientos tratados a a. 300°C; b. 600°C; c. perfilometría 3D de la contraparte de alúmina para cada condición del ensayo de desgaste; d. perfilometría 2D indicando el grado de desgaste de la contraparte para cada condición del ensayo.

#### 4. CONCLUSIONES

- Se determinó que la reducción del espesor del recubrimiento en la condición original de 75 μm a 25 μm incrementa su resistencia al desgaste a  $T_{amb}$  aproximadamente 5 veces en las condiciones del ensayo llevado a cabo en el presente trabajo.
- Los tratamientos térmicos disminuyen la resistencia al desgaste del material y la disminución es proporcional a la temperatura del tratamiento.
- A la temperatura del ensayo de 650°C, el comportamiento tribológico desmejora significativamente. La constante de desgaste es dos y cuatro veces mayor para los recubrimientos con tratamientos TT600 y TT300, respectivamente, comparada con los resultados a  $T_{amb}$ .

#### 5. AGRADECIMIENTOS

M. H. Staia agradece el financiamiento recibido de parte del Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad Central de Venezuela a través del proyecto PG-08-8645-2013.

#### 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. D. R. Clarke, S.R. Phillpo, *Materials Today*, doi:10.1016/S1369-7021(05)70934-2, 2005
2. R. Vert, Thèse de Doctorat: Elaboration par projection plasma d'un revêtement céramique sur un substrat métallique mince et de faible rugosité: Usage d'une sous-couche d'adhérence nanostructurée. 7 octobre 2011, Université de Limoges, France
3. E Meillot, R Vert, C Caruyer, D Damiani and M Vardelle, *J. Phys. D: Appl. Phys.* doi :10.1088/0022-3727/44/19/194008, 2011
4. R. Vert, E. Meillot, J. Toulc'hoat, A. Vardelle, G. Mariaux, Adhérence de dépôts réalisés par projection thermique sans préparation de surface préalable: Système multicouche à adhérence optimisée. Brevet Fr n°1053144
5. S. Kossman, D. Chicot, X. Decoopman, A. Iost, A. van Gorp, E. Meillot, E. S. Puchi-Cabrera, Y. Y. Santana & M. H. Staia, *Journal of Thermal Spray Technology*, doi: 10.1007/s11666-014-0146-6, 2014
6. C. Laberty-Robert, F. Ansart, C. Deloget, M. Gaudon, A. Rousset, *Ceramics International*, doi:10.1016/S0272-8842(02)00099-8, 2003
7. S.Aruna, N. Balaji, K. Rajam, *Materials Characterization*, doi: 10.1016/j.matchar.2011.04.018, 2011