



HAL
open science

Study of high temperature behavior of nanostructured elaborated by flame and plasma spraying from powders and suspensions

Andrés Giovanni Gonzalez Hernandez

► **To cite this version:**

Andrés Giovanni Gonzalez Hernandez. Study of high temperature behavior of nanostructured elaborated by flame and plasma spraying from powders and suspensions. Materials. Université de Limoges; Universidad de Antioquia (Medellin), 2014. Español. NNT : 2014LIMO0046 . tel-03336283

HAL Id: tel-03336283

<https://theses.hal.science/tel-03336283v1>

Submitted on 7 Sep 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE LIMOGES

ÉCOLE DOCTORALE - Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique,
Energétique et Aéronautique

FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES

UNIVERSITÉ D'ANTIOQUIA

FACULTÉ D'INGÉNIERIE

Année : 2014

Thèse N°

Thèse en cotutelle

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

présentée et soutenue par

Andrés Giovanni GONZÁLEZ HERNÁNDEZ

le 30 Octobre 2014

**ÉTUDE DU COMPORTEMENT À HAUTE TEMPÉRATURE DE
REVÊTEMENTS NANOSTRUCTURÉS ELABORÉS PAR
PROJECTION THERMIQUE (COMBUSTION ET PLASMA) À
PARTIR POUDRES ET SUSPENSIONS**

Thèse dirigée par Hélène AGEORGES et María E. LÓPEZ

Jury :

| | | |
|-------------------------|--|------------|
| Javier BELZUNCE | Professeur, Université d'Oviedo, Espagne | Rapporteur |
| William RESTREPO | Professeur, École d'Ingénieur d'Antioquia, Colombie | Rapporteur |
| Elcy CÓRDOBA | Professeur, Université Industriel de Santander, Colombie | Rapporteur |

Examineur :

| | |
|--------------------------|--|
| Hélène AGEORGES | Maître de conférences HDR, Université de Limoges |
| María E. LÓPEZ | Professeur, Université d'Antioquia, Colombie |
| Fabio VARGAS | Professeur, Université d'Antioquia, Colombie |
| Francisco BOLÍVAR | Professeur, Université d'Antioquia, Colombie |

*“El estudio y, en general, la búsqueda de la verdad y la belleza conforman un área donde podemos seguir
siendo niños toda la vida”*

Albert Einstein

*A mi hermosa esposa Ligia y
a mi futuro hijo Nicolás*

Resumen

Esta tesis doctoral se enfoca principalmente en el estudio del comportamiento a alta temperatura de recubrimientos nanoestructurados a base de circonita, el cual abarca desde la caracterización de las materias primas pasando por su fabricación, la caracterización de las propiedades de los recubrimientos para luego terminar en lo más importante del trabajo, su comportamiento a alta temperatura, sobre todo en ambientes agresivos. En la tesis fueron utilizados tres tipos de técnicas de proyección térmica para realizar los recubrimientos: combustión (flame spraying, FS), plasma atmosférico (APS) utilizando como materia prima polvos y plasma atmosférico utilizando como suspensiones (SPS).

Para la técnica de FS, primero fueron aglomerados polvos nanométricos de ZrO_2 -36% en peso de Al_2O_3 , ZrO_2 -8% en Y_2O_3 y Al_2O_3 -40% en peso de ZrO_2 . Luego, estos tres tipos de polvos y el polvo micrométrico comercial de ZrO_2 -36% en peso de Al_2O_3 (Metacem[®] 25088) fueron usados para realizar los recubrimientos. El recubrimiento de Al_2O_3 -40% en peso de ZrO_2 presentó la porosidad más baja (24%), la dureza más alta (HV 767) y mejor resistencia al choque térmico (11 ciclos) comparado con los dos recubrimientos obtenidos de ZrO_2 -36% en peso Al_2O_3 . Este comportamiento puede ser explicado por el bajo punto de fusión y alta conductividad térmica de su materia prima lo que logró un recubrimiento más homogéneo. Además, la baja cantidad de la fase m- ZrO_2 del recubrimiento redujo los cambios reversibles entre esta fase y la tetragonal que pudo afectar el choque térmico. Se realizó un estudio del comportamiento a alta temperatura de los recubrimientos por ésta técnica, encontrando que bajo las condiciones experimentales probadas, los recubrimientos de alúmina-circonita no pueden ser utilizados como barreras térmicas en estos ambientes agresivos a alta temperatura por su bajo comportamiento en el choque térmico pero ellos pueden utilizarse en aplicaciones menos severas o en temperaturas mucho más bajas.

En la técnica de APS, fueron utilizados cuatro tipos de polvos para elaborar los recubrimientos: circonita-alúmina (ZA), circonita-ceria (CSZ) y circonita-itria de la casa comercial Saint Gobain (YSZ-SG) y H. C. Starck (YSZ-HCS). El sustrato utilizado fue el Inconel 718, sobre los cuales se elaboraron dos tipos de espesores de la capa de anclaje de $NiCrAlCo-Y_2O_3$ (140 y 260 μm). Los recubrimientos de CSZ y YSZ presentaron una estructura columnar dentro de sus lamelas, típico en estos recubrimientos. Excepto el recubrimiento de ZA, los recubrimientos de CSZ y YSZ presentaron una alta cantidad de la fase tetragonal de la circonita. Los recubrimientos de YSZ-SG con un espesor de la capa de $NiCrAlCo-Y_2O_3$ de 140 y 260 μm y el recubrimiento de CSZ con un espesor de 140 μm presentaron la mejor resistencia al choque térmico con una resistencia superior a 400 ciclos. La baja resistencia al choque térmico del recubrimiento de YSZ-HCS (88 y 177 ciclos) se pudo haber debido los esfuerzos térmicos residuales asociados a su alto espesor (760 μm). En los ensayos isotérmicos analizados desde el punto de vista de su ganancia en peso, se demostró que los recubrimientos con un espesor de $NiCrAlCo-Y_2O_3$ de 260 μm presentaron una mayor ganancia en peso que los de 140 μm debido a su mayor volumen de oxidación. Según EDS realizados, el óxido formado en la capa de anclaje de estos recubrimientos (TGO) está compuesto principalmente por Cr, Ni, Al y O. El Nb y Fe fueron detectados en la capa de anclaje después de los ensayos de oxidación a 200 h y estos elementos se presentaron por su difusión desde el sustrato de Inconel 718. La cantidad de Fe encontrado fue de aproximadamente de 6% en peso y de $\approx 3.2\%$ para el Nb a 200 h y estos valores

fueron mayores que los encontrados a 100 h. En los ensayo de corrosión en caliente, la superficie de los recubrimientos reaccionó con la sal generando la desestabilización de la fase tetragonal en todos los recubrimientos. Por tanto, después del ensayo de corrosión en caliente, todos los recubrimientos presentaron una gran cantidad de la fase m-ZrO₂ y en la superficie de los recubrimientos de YSZ-SG y YSZ-HCS se formó el compuesto de t-YVO₄. Con respecto al estado del arte consultado, el aporte más importante de la técnica de APS es que los recubrimientos de YSZ tienen el mejor comportamiento a alta temperatura que los de CSZ y ZA, ya que el recubrimiento de CSZ presentó baja resistencia en un ambiente de corrosión en caliente y el recubrimiento de ZA presentó una muy baja resistencia al choque térmico.

Las suspensiones utilizadas para elaborar los recubrimientos por la técnica de SPS fueron preparadas a partir de los polvos nanométricos de la casa comercial UCM Advanced Ceramics de Alemania (designados con Al) y US Research nanomaterials (designados US). Se utilizaron tres composiciones diferentes para realizar los recubrimientos: 8YSZ-Al, 8YSZ-US, 4.5YSZ-Al, 4.5YSZ-US y 8YSZ-Al +36 % en peso de Al₂O₃. La capa de NiCrAlCo-Y₂O₃ elaborada por APS fue previamente pulida hasta un acabado espejo antes de realizar la capa cerámica y tuvo un espesor de 320 μm. La microestructura de la sección transversal de los recubrimientos de 8YSZ y 4.5YSZ presentaron una estructura bimodal compuesta de zonas parcialmente fundidas (zonas nanoestructuradas) y zonas totalmente fundidas. Los recubrimientos de 8YSZ y 4.5YSZ presentaban la fase t-Zr_{0.82}Y_{0.18}O_{1.91} en una gran proporción y la fase m-ZrO₂ en muy baja intensidad. El recubrimiento 8YSZ+36% Al₂O₃ presentaba las fases t-Zr_{0.82}Y_{0.18}O_{1.91} y Al₂O₃-α. Los recubrimientos de 8YSZ-US y 4.5YSZ-US presentaron una microdureza más alta (HV 320 y 410 respectivamente) que los recubrimientos de 8YSZ-Al y 4.5YSZ-Al (HV ≈240), lo cual puede explicarse principalmente por el bajo tamaño de partícula de su materia prima (US, 40 nm). La resistencia al desgaste tuvo un comportamiento similar, es decir, los recubrimientos de 8YSZ-US y 4.5YSZ-US presentaron la mayor resistencia al desgaste en los ensayos realizados. El óxido crecido térmicamente (TGO) después del ensayo isotérmico estaba compuesto principalmente por Cr, Al y O. El espesor promedio del TGO, calculado del área oxidada, mostró valores entre 4 y 6 μm. La composición elemental en la capa de anclaje por EDS demostró que los cuatro recubrimientos a base de YSZ presentaron el elemento Fe proveniente desde el sustrato, en valores entre 1 y 2% en peso. Comparando estos resultados con los de los recubrimientos elaborados por APS, se pudo establecer que los recubrimientos por SPS disminuyeron la difusión del Fe proveniente del sustrato y limitaron la difusión del Nb. Esto puede estar relacionado con la mayor capacidad de aislamiento de los recubrimientos elaborados por SPS y también por la baja rugosidad entre la capa de anclaje de NiCrAlCo-Y₂O₃ y la capa cerámica. En los resultados de corrosión en caliente, los recubrimientos por SPS presentaron un comportamiento similar a los de APS, formado cristales compuestos por elementos Y, V y O en la superficie del recubrimiento por su interacción con la sal. Sin embargo, después del enfriamiento del ensayo de corrosión en caliente, los recubrimientos de YSZ sufrieron una delaminación fraccionada debido a su bajo espesor y a la desestabilización de la circonita por la difusión del Y para formar los cristales mencionados. El principal aporte de la técnica de SPS fue encontrar parámetros de proyección para obtener recubrimientos homogéneos y además se generó un aporte al estudio de la oxidación isotérmica de estos recubrimientos que no ha sido reportada en la literatura. Su comportamiento a la corrosión en caliente es baja comparado con los recubrimientos por APS. Otro aporte es que el principal daño de la capa cerámica en los ensayos isotérmicos se generó por el crecimiento del TGO en los límites de la lamelas de la interfase capa de NiCrAlCo-Y₂O₃/capa cerámica que quizás se puede solucionar con un tratamiento de refusión de la capa de anclaje. Así, la integridad de la capa cerámica elaborada por SPS podría ser más duradera.

Abstract

The research topic of this thesis is devoted on the study of the behavior of nanostructured coatings based on zirconia, which extends from the characterization of raw materials through manufacturing, characterization of the properties of the coatings and then end up in the study of their behavior at high temperature, especially in strong environments to make them comparable. Three kinds of techniques were used for manufacturing the coatings: flame spraying (FS), atmospheric plasma spraying (APS) and suspensions plasma spraying (SPS).

Three types of substrates were used and characterized for manufacturing the coatings: a low carbon steel (AISI/SAE12L15), stainless steel 304L and superalloy Inconel 718. A surface treatment of blasting with corundum was applied to all substrates in order to generate a noticeable roughness ($> 5 \mu\text{m}$), then apply a bond coat of Ni-Al-Mo for the technique FS and a bond coat of NiCrAlCo-Y₂O₃ for the technique APS and SPS. The coatings were characterized to know and correlate the morphology of the cross section and surface, elemental composition of the zones of interest, phases, thickness, porosity, microhardness, vibrational groups, corrosion resistance and wear resistance. Additionally, the most important was to characterize the high temperature performance of the coating by tests as thermal shock, isothermal oxidation and hot corrosion with salts. For knowing the behavior of the coatings after being subjected to these tests, a study of the morphology of the surface and cross-section, elemental composition and phases analysis in the regions of interest have also been carried out.

For the FS technique, first agglomerated nanometric powders of ZrO₂-36wt. %Al₂O₃, ZrO₂-8wt. % Y₂O₃ y Al₂O₃-40wt. %ZrO₂ were elaborated. Then, these three kinds of agglomerated powders and the powder micrometer ZrO₂-36wt. %Al₂O₃ (Metacem[®] 25088) were used to manufacture the coatings. The ZrO₂-Y₂O₃ coating was not taken into account in this study due to the difficulty of melting their raw material and its low thickness obtained ($< 15 \mu\text{m}$). The coating of Al₂O₃-40wt. % ZrO₂ showed the lowest porosity (24%), the highest hardness (HV 767) and better thermal shock resistance (11 cycles) compared to the two coatings of ZrO₂-36wt. % Al₂O₃. This behavior can be explained by the low melting point and high thermal conductivity of the raw material which achieved a more homogeneous coating; and also by the small amount of phase m-ZrO₂ of the alumina-zirconia coating with respect to the other.

For the APS technique were used four types of powders for manufacturing the coatings: zirconia-alumina (ZA), zirconia-ceria (CSZ), zirconia-yttria supplied by Saint Gobain (YSZ-SG) and zirconia-yttria supplied by H.C. Starck (YSZ -HCS). Inconel 718 was used as substrate, on which two thickness of NiCrAlCo-Y₂O₃ bond coat (BC) as 140 and 260 μm were manufactured. The CSZ and YSZ coatings showed a columnar structure within their lamellae, typical in these coatings. The coatings of CSZ and YSZ presented a high amount of the phase of tetragonal zirconia (stabilized), except the ZA coating. The ZA coating exhibited the best resistance to corrosion and wear due to its microstructure, and thanks to its high microhardness (HV 1030) in the case of wear. The YSZ-SG coatings (thickness of BC 140 and 260 μm), and the CSZ coating (thickness of BC 140 μm) showed the best thermal shock resistance with a resistance greater than 400 thermal cycles. The low thermal shock resistance of the YSZ-HCS coating (88 and 177 cycles) have been caused likely by the residual thermal stresses associated with its considerable thickness (760 μm).

The ZA coating showed the lowest thermal shock resistance (6 and 9 cycles) and this behavior have been caused likely by the high amount of m-ZrO₂ of the coating. Isothermal oxidation test analyzed from the point of view of weight gain shown that the coatings with a thickness of BC of 260 μm had a higher weight gain than those in 140 μm. This behavior is due to the thicker of BC has greater oxidation because of their higher volume. According to EDS, the thermally grown oxide (TGO) layer formed in the bond coat (TGO) was mainly composed of Cr, Ni, Al and O. In addition, in this test, the phases did not change greatly after 200 h. The Nb and Fe were detected in the bond coat after oxidation at 200 h and these elements were presented by diffusion from the substrate of Inconel 718. The amount of Fe found was about 6% by weight and ≈3.2% for Nb after the 200 h and these values were higher than those found in the test at 100 h. In the hot corrosion test, the surface of the coatings reacted with the salt generating a destabilizing of the tetragonal zirconia phase in all coatings. Therefore, after the hot corrosion test, all coatings showed a large amount of phase m-ZrO₂ and the compound t-YVO₄ has been formed in the surface of YSZ-SG and YSZ-HCS due to the reaction with the salt. The effects in the surface of coating after hot corrosion test was most evident in the CSZ coating due to its delamination and the length of its cracks.

Nanometric powders in a suspension were used for elaborating coatings by technique SPS. The powders have been supplied by: “Advanced Ceramics” from German (code “Al”) and U.S. Research nanomaterials from U.S. (code “US”). Three different compositions were used to elaborate coatings: 8YSZ-Al, 8YSZ-US, 4.5YSZ-Al, 4.5YSZ-US y 8YSZ-Al +36 wt.% Al₂O₃. The NiCrAlCo-Y₂O₃ bond coating was elaborated by APS and was polished before elaborating the ceramic layer. This layer had a thickness of 320 μm. The microstructure of the cross-section of the 8YSZ and 4.5YSZ coatings showed a bimodal structure which was composed of totally and partially molten zones (zones nanostructured). The ceramic coatings had a thickness between 50 and 125 μm. The 8YSZ and 4.5YSZ coatings showed the t-Zr_{0.82}Y_{0.18}O_{1.91} phase in a great proportion and the m-ZrO₂ phase in very low intensity. The 8YSZ+36% Al₂O₃ coating showed the phases: t-Zr_{0.82}Y_{0.18}O_{1.91} and α-Al₂O₃ correlated with its raw material. This coating was the one that presented a great heterogeneity in its microstructure, the highest thickness, the lowest microhardness (HV 150) and a high porosity (61%) compared with the other four types of coatings. The other four types of coatings had a porosity between 5.5% and 13.5%. The 8YSZ-US and 4.5YSZ-US coatings presented a higher microhardness (HV 320 and 410 respectively) that 8YSZ-Al and 4.5YSZ-Al coatings (HV ≈240), which can be explained mainly by the low particle size of the raw material (US, 40 nm). Wear resistance showed a similar behavior to the microhardness, specifically, 8YSZ-US and 4.5YSZ-US coatings had the highest wear resistance in tests carried out. The phases of the coatings didn't show any change after the test of isothermal oxidation during 200 hours. The thermally grown oxide (TGO) after isothermal oxidation was composed mainly of Cr, Al and O. The average thickness of the TGO (calculated of oxidised area) showed values between 4 and 6 μm. The elemental composition of the bond coating by EDS showed that the four samples of YSZ coatings had the Fe element derived from the substrate, with values between 1 and 2% by weight. Comparing these results of isothermal oxidation of the coatings elaborated by APS and SPS, it was established that the SPS coatings decreased the diffusion of Fe from the substrate and avoided the diffusion of Nb. This behavior can be related to the increased ability of thermal barrier of coatings elaborated by SPS and also by low roughness between the NiCrAlCo-Y₂O₃ bond coat and the ceramic layer (Ra < 0.2 μm). The results of hot corrosion, the SPS coatings exhibited similar behavior to APS coating, the crystals formed in the surface coatings by reaction with the salt were composed by the elements Y, V, O. However, after cooling in the hot corrosion test, these coatings showed delamination fractionated of the coating due to their low thickness and destabilization of zirconia by the diffusion of Y in the formation of crystals.

Agradecimientos

Quiero expresar mis sinceros agradecimientos a:

A mi Directora de tesis, la Profesora María Esperanza López por su buen espíritu, ánimo, disposición y empuje para buscar toda la financiación del proyecto de doctorado y el bienestar. También para mí, lo más importante fue tener su acompañamiento y nunca sentirme solo durante todo estos años de aprendizaje y saber que siempre estaría allí para encaminar este largo proceso. Al final entendí que fue más importante el apoyo, perseverancia, acompañamiento, la amistad y la dedicación que tuvo mi Directora, que cualquier otra cosa. Al final cada estudiante siempre terminará conociendo más su trabajo y dándole su real importancia. “El arte de enseñar es el arte de ayudar a descubrir”.

A mi Directora de tesis, la Profesora Hélène Ageorges por sus innumerables horas de trabajo en el laboratorio SPCTS en Limoges, tratando de encontrar las mejores condiciones de recubrimiento. Agradezco su gran enseñanza, su organización y preocupación para el manejo de todos los resultados de la investigación. También muchas gracias por tenerme paciencia con el idioma y mostrarme una parte de la hermosa cultura francesa. “C’est le rôle essentiel du professeur d’éveiller la joie de travailler et de connaître”

Al Profesor Fabio Vargas por sus consejos técnicos y todas las charlas con respecto a la técnica de proyección térmica y por sus buenas relaciones con la Universidad de Limoges y de esta forma lograr que mi tesis se desarrollara en cotutela con esa Universidad y también por promover y ayudar a gestionar el convenio.

A los tres jóvenes investigadores de la Universidad de Antioquia: John Henao, Oscar Rojas y Francys Hurtado, por sus innumerables horas de trabajo en el laboratorio de Cerámicas de la Universidad de Antioquia, tratando de conseguir los mejores parámetros para todos los ensayos realizados y agradecerles mucho en tratar de seguir todas mis ideas y llevarlas a cabo. Muchas gracias a todos y espero que haya sido una experiencia enriquecedora.

Al Profesor Francisco Bolívar por haber participado en el proyecto y por sus asesorías en el área de corrosión.

A los Jurados que aceptaron el extenso trabajo de leer, analizar y corregir todas las partes de esta tesis.

A Colfuturo por la beca en el programa de movilidad doctoral entre Francia y Colombia financiada por Colfuturo, Ministerio de Francia en Colombia, el Ministerio de Educación Nacional y ASCUN. Esta beca me permitió alcanzar mi sueño de poder realizar mis estudios doctorales en cotutela con la Universidad de Limoges durante el periodo 2011-2014.

Al Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación - Colciencias, por la beca Francisco José de Caldas para el sostenimiento de mis estudios a nivel de doctorado en Colombia en el año 2013.

Al Comité para el desarrollo de la investigación (CODI) por la financiación del proyecto titulado: “Fabricación de recubrimientos nanoestructurados circona (ZrO_2) - alúmina (Al_2O_3) elaborados por proyección térmica por combustión y evaluación de sus propiedades mecánicas antes y después de ser expuestos a alta temperatura ”, con código MDC10-1-04.

A la Universidad de Limoges por realizar todos los trámites para el convenio de cotutela.

Al grupo Grupo de investigación Pirometalúrgicas y de Materiales - GIPIMME y sus integrantes por haberme acogido todos estos años.

A todos los compañeros del laboratorio SPCTS de la Universidad de Limoges, en especial a Mohamed Ben Dhia, Inès Hidouri y Joanna Krowka.

A Mónica Monsalve y Francisco Javier Sánchez por su amistad durante todos estos años.

Al profesor de la Universidad de Antioquia Alejandro Echavarría por la ayuda en los análisis de corrosión y por su amistad.

Tabla de contenido

| | |
|--|-------|
| Resumen | v |
| Agradecimientos | ix |
| Tabla de contenido | xi |
| Lista de Figuras | xv |
| Lista de Tablas | xx |
| Siglas y abreviaciones | xxiii |
| Introducción | 1 |
| 1. Marco teórico y estado del arte | 5 |
| 1.1. La circona | 5 |
| 1.1.1. Estructura cristalina de la circona | 5 |
| 1.1.2. Estabilización de la circona | 7 |
| 1.1.3. Clasificación de la circona | 8 |
| 1.1.3.1. Circona estabilizada con itria | 8 |
| 1.1.3.2. Circona estabilizada con ceria | 10 |
| 1.1.3.3. Sistema circona - alúmina | 10 |
| 1.2. Elaboración de recubrimientos por proyección térmica | 11 |
| 1.2.1. Generalidades | 11 |
| 1.2.2. Propiedades de los recubrimientos | 15 |
| 1.2.3. Elaboración de recubrimientos por proyección térmica por plasma atmosférico | 16 |
| 1.2.4. Proyección térmica por llama oxiacetilénica | 19 |
| 1.2.4.1. Funcionamiento de una antorcha de proyección térmica por llama | 23 |
| 1.3. Recubrimientos nanoestructurados elaborados mediante proyección térmica | 24 |
| 1.3.1. Proyección térmica a partir de polvos micrométricos con partículas nanométricas aglomeradas | 26 |
| 1.3.2. Proyección térmica a partir de suspensiones | 27 |
| 1.3.2.1. Ejemplos de trabajos de recubrimientos elaborados por SPS | 33 |
| 1.4. Aplicaciones de los recubrimientos elaborados mediante proyección térmica | 35 |
| 1.4.1. Recubrimientos como barreras térmica | 35 |
| 1.4.1.1. Capa de anclaje o “bond coat” | 36 |
| 1.4.1.2. Falla en los recubrimientos utilizados como barreras térmicas | 37 |
| 1.4.2. Las turbinas térmicas y los recubrimientos como barrera térmica | 38 |
| 1.4.2.1. Ambiente de trabajo de una turbina y los recubrimientos | 39 |

| | |
|---|-----|
| 1.5. Comportamiento de recubrimientos a alta temperatura | 41 |
| 2. Metodología Experimental y descripción de las técnicas utilizadas | 47 |
| 2.1. Equipos de proyección térmica | 48 |
| 2.1.1. Equipo de proyección térmica por plasma atmosférico - APS | 48 |
| 2.1.2. Equipo de proyección térmica por plasma atmosférico utilizado para elaborar recubrimientos a partir de una suspensión (SPS) | 51 |
| 2.1.3. Equipo de proyección térmica por combustión de baja velocidad (FS) a partir de polvos | 53 |
| 2.1.4. Equipo de proyección térmica por combustión de baja velocidad (SFS) para elaborar recubrimientos a partir de una suspensión | 54 |
| 2.2. Descripción de las técnicas de caracterización de las materias primas y de los recu- brimientos | 55 |
| 2.2.1. Preparación de las muestras para las técnicas de caracterización | 56 |
| 2.2.2. Caracterización morfológica, físico-química y estructural de los polvos y de los recubrimientos elaborados | 57 |
| 2.2.3. Caracterización mecánica, tribológica y de la resistencia a la corrosión | 60 |
| 2.2.4. Caracterización del comportamiento a alta temperatura | 63 |
| 3. Resultados - Caracterización de la materia prima | 67 |
| 3.1. Preparación y caracterización de los sustratos | 69 |
| 3.2. Caracterización de los polvos micrométricos para elaborar la capa de anclaje | 72 |
| 3.2.1. Polvo de NiCrAlCo-Y ₂ O ₃ | 72 |
| 3.2.2. Polvo de Níquel-Aluminio-Molibdeno (Ni-Al-Mo) | 75 |
| 3.3. Caracterización de los polvos micrométricos para elaborar la capa de cerámica | 78 |
| 3.3.1. Polvo de circonita estabilizada con itria (ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ -SG) | 78 |
| 3.3.2. Polvo de circonita estabilizada con itria (ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ -HCS) | 81 |
| 3.3.3. Polvo de circonita-alúmina (ZrO ₂ -Al ₂ O ₃) | 84 |
| 3.3.4. Polvo de circonita-ceria (ZrO ₂ -CeO ₂) | 87 |
| 3.4. Caracterización de los polvos nanométricos | 91 |
| 3.4.1. Polvo de circonita estabilizada con 8YSZ - US | 92 |
| 3.4.2. Polvo de circonita estabilizada con 8YSZ - Alemania | 94 |
| 3.4.3. Polvo de circonita estabilizada con 3 % en mol de itria - US | 96 |
| 3.4.4. Polvo de circonita estabilizada con 3 % en mol de itria - Alemania | 98 |
| 3.4.5. Polvo de circonita pura (ZrO ₂ -US) | 100 |
| 3.4.6. Polvo de alúmina (Al ₂ O ₃ - US) | 102 |
| 4. Resultados - Proyección térmica por combustión | 105 |
| 4.1. Elaboración de la capa de anclaje | 105 |
| 4.2. Recubrimientos elaborados a partir de polvos micrométricos | 106 |
| 4.2.1. Elaboración de los recubrimientos | 107 |
| 4.2.2. Microestructura de los recubrimientos elaborados a partir de polvos micromé- tricos | 107 |
| 4.2.3. Porosidad y microdureza de los recubrimientos elaborados a partir de polvos micrométricos | 111 |
| 4.2.4. Fases presentes en los recubrimientos elaborados a partir de polvos micrométricos | 112 |
| 4.2.5. Comportamiento a alta temperatura de los recubrimientos elaborados a partir de polvos micrométricos | 114 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4.3. | Recubrimientos elaborados a partir de polvos nanométricos | 115 |
| 4.3.1. | Proceso para elaborar los polvos aglomerados | 116 |
| 4.3.2. | Morfología microestructural de los polvos aglomerados | 120 |
| 4.3.3. | Elaboración de los recubrimientos elaborados a partir de polvos aglomerados | 122 |
| 4.3.4. | Microestructura de recubrimientos elaborados a partir de polvos aglomerados | 123 |
| 4.3.5. | Análisis de la porosidad de recubrimientos elaborados | 131 |
| 4.3.6. | Análisis de las propiedades mecánicas de recubrimientos elaborados | 132 |
| 4.3.7. | Análisis de espectroscopia Raman de recubrimientos elaborados | 133 |
| 4.3.8. | Análisis de la resistencia a la corrosión de recubrimientos elaborados | 135 |
| 4.3.9. | Análisis del choque térmico de recubrimientos elaborados | 137 |
| 4.3.10. | Evaluación de la oxidación isotérmica de los recubrimientos elaborados a partir de los polvos nanométricos aglomerados y el polvo micrométrico . . . | 140 |
| 5. | Resultados - Proyección térmica por plasma a partir de polvos | 143 |
| 5.1. | Recubrimientos elaborados por APS sobre acero al carbono | 143 |
| 5.1.1. | Elaboración de los recubrimientos por proyección térmica por plasma (APS) | 144 |
| 5.1.2. | Microestructura de los recubrimientos elaborados por APS sobre el acero al carbono | 146 |
| 5.1.3. | Fases de los recubrimientos elaborados por APS sobre el sustrato de acero al carbono | 150 |
| 5.1.4. | Composición química de los recubrimientos elaborados por APS sobre sustrato de acero al carbono | 154 |
| 5.1.5. | Análisis por Raman de los grupos vibracionales de los recubrimientos elaborados por APS | 155 |
| 5.1.6. | Comportamiento a alta temperatura de los recubrimientos elaborados por APS sobre el sustrato de acero al carbono | 158 |
| 5.2. | Recubrimientos elaborados por APS sobre el sustrato Inconel 718 | 160 |
| 5.2.1. | Microestructura de los recubrimientos elaborados por APS sobre el sustrato de Inconel 718 | 162 |
| 5.2.2. | Fases y composición química de los recubrimientos elaborados por APS sobre el sustrato de Inconel 718 | 162 |
| 5.2.3. | Porosidad y microdureza de los recubrimientos elaborados por APS sobre el Inconel 718 | 165 |
| 5.2.4. | Comportamiento tribológico de los recubrimientos elaborados por APS sobre el sustrato de Inconel 718 | 167 |
| 5.2.5. | Comportamiento a la corrosión de los recubrimientos elaborados por APS sobre el sustrato de Inconel 718 | 169 |
| 5.2.6. | Comportamiento a alta temperatura de los recubrimientos elaborados por APS sobre el sustrato de Inconel 718 | 171 |
| 5.2.6.1. | Choque térmico de los recubrimientos elaborados por APS | 172 |
| 5.2.6.2. | Oxidación isotérmica realizada a los recubrimientos elaborados por APS | 176 |
| 5.2.6.3. | Corrosión en caliente a alta temperatura realizado a los recubrimientos elaborados por APS sobre el sustrato de Inconel 718 | 189 |
| 6. | Resultados - Proyección térmica por plasma a partir de suspensiones | 197 |
| 6.1. | Recubrimientos por SPS sobre acero al carbono | 198 |
| 6.1.1. | Elaboración de los recubrimientos por proyección térmica por plasma (SPS) . | 198 |

| | |
|---|------------|
| 6.1.2. Microestructura de los recubrimientos elaborados por SPS sobre el sustrato de acero al carbono | 200 |
| 6.2. Recubrimientos por SPS sobre Inconel 718 | 203 |
| 6.2.1. Microestructura de los recubrimientos elaborados por SPS sobre el sustrato de Inconel | 203 |
| 6.2.2. Fases de los recubrimientos elaborados por SPS sobre el sustrato de Inconel . | 209 |
| 6.2.3. Análisis por espectroscopía Raman de los recubrimientos elaborados por SPS sobre el sustrato de Inconel | 211 |
| 6.2.4. Porosidad y microdureza de los recubrimientos elaborados por SPS sobre el sustrato de Inconel | 212 |
| 6.2.5. Análisis de la resistencia al desgaste de los recubrimientos elaborados por SPS | 214 |
| 6.2.6. Análisis de la impedancia electroquímica de los recubrimientos elaborados por SPS | 216 |
| 6.2.7. Estudio de la resistencia a alta temperatura de los recubrimientos elaborados por SPS sobre el sustrato de Inconel 718 con una capa de NiCrAlCo-Y ₂ O ₃ pulida | 219 |
| 6.2.7.1. Oxidación isotérmica realizada a los recubrimientos elaborados por SPS | 219 |
| 6.2.7.2. Análisis de las pruebas de corrosión en caliente a alta temperatura a los recubrimientos elaborados por SPS | 226 |
| 7. Conclusiones Generales | 231 |
| 7.1. Conclusiones relacionadas con los recubrimientos elaborados por técnica de proyección térmica por combustión | 231 |
| 7.2. Conclusiones relacionadas con los recubrimientos elaborados por técnica de proyección térmica por plasma atmosférico (APS) a partir de polvos | 232 |
| 7.3. Conclusiones relacionadas con los recubrimientos elaborados por técnica de proyección térmica por plasma a partir de suspensiones (SPS) | 235 |
| 8. Productos de la investigación | 237 |
| Referencias Bibliográficas | 239 |

Lista de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1.1. Estructuras cristalinas de la circonita | 6 |
| Figura 1.2. Diagrama de fase de la circonita estabilizada con itria | 9 |
| Figura 1.3. Diagrama de fase de la circonita estabilizada con ceria | 11 |
| Figura 1.4. Diagrama de fase de circonita-alúmina. | 12 |
| Figura 1.5. Formación y sección transversal de un recubrimiento elaborado por proyección térmica | 13 |
| Figura 1.6. Esquema del proceso de elaboración de recubrimientos por proyección térmica | 14 |
| Figura 1.7. Clasificación general de los procesos de proyección térmica | 14 |
| Figura 1.8. Interacción de la proyección en las características del recubrimiento | 15 |
| Figura 1.9. Esquema de las partes principales de una antorcha de plasma | 16 |
| Figura 1.10. Esquema de la formación del arco dentro de la antorcha | 17 |
| Figura 1.11. Temperatura de diferentes tipos de llama y su relación combustible—oxígeno | 20 |
| Figura 1.12. Distribución de la temperatura en la llama y sus tipos | 21 |
| Figura 1.13. Temperatura de la llama adiabática | 23 |
| Figura 1.14. Recubrimiento de CaZrO_3 | 23 |
| Figura 1.15. Antorcha de proyección térmica por llama oxiacetilénica | 24 |
| Figura 1.16. Partícula de TiO_2 | 27 |
| Figura 1.17. Recubrimientos nanoestructurados | 28 |
| Figura 1.18. Interacción entre el líquido y el jet de plasma | 29 |
| Figura 1.19. Esquema del proceso de suspensiones | 29 |
| Figura 1.20. Evolución de las gotas de suspensión | 30 |
| Figura 1.21. Evolución de la inyección en un plasma | 33 |
| Figura 1.22. Influencia de la rugosidad del sustrato en recubrimientos SPS de circonita | 34 |
| Figura 1.23. Influencia del diámetro del inyector en recubrimientos SPS de circonita | 34 |
| Figura 1.24. Recubrimientos de YSZ elaborados por SPS | 34 |
| Figura 1.25. Relación entre la resistencia a la oxidación y la resistencia a la corrosión de la capa de anclaje | 36 |
| Figura 1.26. Sección transversal de un recubrimiento TBC expuesto a ciclos térmicos | 37 |
| Figura 1.27. Sección transversal de la falla de un TBC | 38 |
| Figura 1.28. Turbina a gas | 39 |
| Figura 2.1. Metodología experimental | 48 |
| Figura 2.2. Antorcha Sulzer Metco F4-MB | 49 |
| Figura 2.3. Esquema de sistema Multicoat-Sulzer | 50 |
| Figura 2.4. Elaboración de recubrimientos por APS | 51 |
| Figura 2.5. Esquema de SPS | 52 |
| Figura 2.6. Elaboración de recubrimientos por plasma atmosférico a partir de una suspensión | 52 |
| Figura 2.7. Técnica de proyección térmica por combustión oxiacetilénica | 53 |
| Figura 2.8. Elaboración de recubrimientos por combustión a partir de polvos | 54 |

| | |
|---|-----|
| Figura 2.9. Caracterización de los polvos de partida | 55 |
| Figura 2.10. Esquema general de la caracterización de los recubrimientos obtenidos | 56 |
| Figura 2.11. Tribómetro de tipo bola/disco | 61 |
| Figura 2.12. Perfil medido a la huella de desgaste | 62 |
| Figura 2.13. Ensayo de Corrosión | 63 |
| Figura 2.14. Evaluación de la resistencia al choque térmico | 64 |
| Figura 2.15. Disposición de la mezcla de sal corrosiva sobre la superficie del recubrimiento | 65 |
| Figura 2.16. Muestras con la mezcla corrosiva en el horno antes del ensayo de corrosión en caliente | 65 |
| | |
| Figura 3.1. Polvos utilizados en función de la técnica empleada | 68 |
| Figura 3.2. Polvo de NiCrAlCo-Y ₂ O ₃ | 73 |
| Figura 3.3. Análisis del interior de una partícula del polvo de NiCrAlCo-Y ₂ O ₃ | 74 |
| Figura 3.4. Espectro de DRX del polvo de NiCrAlCo-Y ₂ O ₃ | 74 |
| Figura 3.5. Distribución granulométrica del polvo de NiCrAlCo-Y ₂ O ₃ | 75 |
| Figura 3.6. Morfología del polvo de Ni-Al-Mo | 77 |
| Figura 3.7. Espectro de DRX del polvo de Ni-Al-Mo | 77 |
| Figura 3.8. Morfología del polvo de circonita-itria-SG | 79 |
| Figura 3.9. DRX del polvo de circonita-itria-SG | 80 |
| Figura 3.10. Distribución granulométrica del polvo de circonita-itria-SG | 81 |
| Figura 3.11. Morfología del polvo de circonita-itria-HCS | 82 |
| Figura 3.12. DRX del polvo de circonita-itria-HCS | 83 |
| Figura 3.13. Distribución granulométrica del polvo de circonita-itria-HCS | 84 |
| Figura 3.14. Distribución granulométrica del polvo de circonita-alúmina | 85 |
| Figura 3.15. Morfología del polvo de circonita-alúmina | 86 |
| Figura 3.16. DRX de los polvos de circonita-alúmina | 87 |
| Figura 3.17. Distribución granulométrica del polvo de circonita-ceria | 88 |
| Figura 3.18. Morfología del polvo de circonita-ceria | 89 |
| Figura 3.19. DRX de polvos de circonita-ceria | 90 |
| Figura 3.20. Morfología del polvo 8YSZ-US por FE-SEM | 92 |
| Figura 3.21. DRX del polvo de 8YSZ-US | 93 |
| Figura 3.22. Morfología del polvo 8YSZ-Alemania por FE-SEM | 95 |
| Figura 3.23. DRX del polvo de 8YSZ-Alemania | 96 |
| Figura 3.24. Morfología del polvo 3YSZ-US por FE-SEM | 97 |
| Figura 3.25. DRX del polvo de 3YSZ-US | 98 |
| Figura 3.26. Morfología del polvo 3YSZ-Alemania por FE-SEM | 99 |
| Figura 3.27. DRX del polvo de 3YSZ-Alemania | 100 |
| Figura 3.28. Morfología del polvo de ZrO ₂ -US | 101 |
| Figura 3.29. DRX del polvo ZrO ₂ -US | 101 |
| Figura 3.30. Morfología del polvo nanométrico de Al ₂ O ₃ -US | 102 |
| Figura 3.31. DRX del polvo de Al ₂ O ₃ -US | 103 |
| | |
| Figura 4.1. Sección transversal de los recubrimientos elaborados a diferentes distancias de ZrO ₂ -36% Al ₂ O ₃ y ZrO ₂ -17% CeO ₂ | 109 |
| Figura 4.2. EDS del recubrimiento de ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ | 110 |
| Figura 4.3. Micrografía MEB del recubrimiento de ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ elaborados a 7.5 cm | 110 |
| Figura 4.4. EDS del recubrimiento de ZrO ₂ -CeO ₂ | 110 |
| Figura 4.5. Porosidad de los recubrimientos de ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ y ZrO ₂ -CeO ₂ en función de la distancia de proyección | 112 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4.6. Espectros de DRX de los recubrimientos de ZrO_2 -36% en peso Al_2O_3 | 113 |
| Figura 4.7. Espectros de DRX de los recubrimientos de ZrO_2 -17% CeO_2 | 113 |
| Figura 4.8. Choque térmico de los recubrimientos de ZrO_2 - Al_2O_3 y ZrO_2 - CeO_2 | 115 |
| Figura 4.9. Sistema de aglomeración de polvos | 117 |
| Figura 4.10. Equipo de aglomeración de polvos | 118 |
| Figura 4.11. Micrografías del polvo aglomerado de circonita-8% en peso de itria | 120 |
| Figura 4.12. Micrografías del polvo aglomerado de alúmina - 40% en peso de circonita | 121 |
| Figura 4.13. Micrografías del polvo aglomerado de circonita-36% en peso de alúmina | 122 |
| Figura 4.14. Recubrimiento de circonita-itra elaborado a partir de polvos aglomerados. | 124 |
| Figura 4.15. Espectro de DRX del recubrimiento de circonita-itra | 125 |
| Figura 4.16. Recubrimiento de alúmina—40% de circonita a partir de polvos aglomerados | 126 |
| Figura 4.17. Espectro de DRX del recubrimiento de Al_2O_3 - 40% en peso de ZrO_2 | 127 |
| Figura 4.18. Recubrimiento de circonita—36% alúmina elaborado a partir de polvos aglomerados. | 128 |
| Figura 4.19. Espectro de DRX del recubrimiento de ZrO_2 - 36% en peso de Al_2O_3 P. Agl. | 129 |
| Figura 4.20. Recubrimiento de ZrO_2 -36% Al_2O_3 elaborado a partir del polvo micrométrico | 130 |
| Figura 4.21. Espectro de DRX del recubrimiento de ZrO_2 - 36% en peso de Al_2O_3 elaborado a partir del polvo micrométrico | 130 |
| Figura 4.22. Porosidad de los recubrimientos elaborados por combustión | 132 |
| Figura 4.23. Microdureza de los recubrimientos elaborados por combustión | 133 |
| Figura 4.24. Raman de los recubrimientos elaborados por combustión | 134 |
| Figura 4.25. Corrosión de los recubrimientos elaborados por combustión | 136 |
| Figura 4.26. Número de ciclos que resistió los recubrimientos al choque térmico | 138 |
| Figura 4.27. Superficies de los recubrimientos antes y después del choque térmico | 139 |
| Figura 4.28. Falla del recubrimiento de Al_2O_3 - 40% ZrO_2 después de la oxidación | 141 |
| | |
| Figura 5.1. Microestructura de la capa de anclaje de $NiCrAlCo-Y_2O_3$ elaborada por APS | 145 |
| Figura 5.2. Morfología del recubrimiento ZA elaborado por APS sobre acero al carbono | 148 |
| Figura 5.3. Morfología del recubrimiento CSZ elaborado por APS sobre el sustrato de acero al carbono | 149 |
| Figura 5.4. Morfología del recubrimiento YSZ-SG elaborado por APS sobre acero al carbono | 151 |
| Figura 5.5. Diagrama de DRX de los recubrimientos elaborados por APS sobre el sustrato de acero al carbono (a) ZA, (b) CSZ y (c) YSZ-SG | 153 |
| Figura 5.6. Comparación de los espectros Raman del recubrimiento ZA y su polvo de partida | 156 |
| Figura 5.7. Comparación de los espectros Raman del recubrimiento CZY y su polvo de partida | 157 |
| Figura 5.8. Comparación de los espectros Raman del recubrimiento YSZ-SG y su polvo de partida | 157 |
| Figura 5.9. Comparación de las superficies en función de los ciclos térmicos del sustrato y los recubrimientos por APS | 158 |
| Figura 5.10. Pérdida de peso en función de los ciclos térmicos del acero y los recubrimientos ZA, CSZ y YSZ | 159 |
| Figura 5.11. Microestructura de la sección transversal y la fractura de la sección transversal de los recubrimientos por APS | 163 |
| Figura 5.12. Difractograma de DRX de los recubrimientos ZA_H , SZ_H , $YSZ-SG_H$ y $YSZ-HCS$ | 164 |
| Figura 5.13. Porosidad de los recubrimientos elaborados por APS sobre el sustrato de Inconel 718 con una capa de anclaje de $NiCrAlCo-Y_2O_3$ | 166 |
| Figura 5.14. Microdureza de los recubrimientos elaborados por APS sobre el sustrato de Inconel 718 con una capa de anclaje de $NiCrAlCo-Y_2O_3$ | 167 |
| Figura 5.15. Tasa de desgaste de los recubrimientos ZA, CZY, YSZ-SG, YSZ-HCS | 168 |

| | |
|--|-----|
| Figura 5.16. Resultados experimentales de la impedancia de los recubrimientos ZA, CYZ, YSZ-SG, YSZ-HCS | 170 |
| Figura 5.17. Número de ciclo térmico de la primera falla de los recubrimientos elaborados por APS sobre el sustrato de Inconel 718 con una capa de NiCrAlCo-Y ₂ O ₃ | 172 |
| Figura 5.18. Ganancia de peso durante el ensayo de choque térmico de los recubrimientos elaborados por APS sobre el sustrato de Inconel 718 con la capa de NiCrAlCo-Y ₂ O ₃ | 174 |
| Figura 5.19. Falla en la superficie del recubrimiento ZA después del choque térmico | 175 |
| Figura 5.20. Falla en la superficie del recubrimiento YSZ-HCS después del choque térmico | 176 |
| Figura 5.21. Falla en la superficie del recubrimiento CSZ después del choque térmico | 176 |
| Figura 5.22. Falla en la superficie de los recubrimientos YSZ-SG _L y YSZ-SG _H después del choque térmico | 177 |
| Figura 5.23. Difractogramas de DRX de los recubrimientos ZA _H y ZA _L sometidos a oxidación isotérmica | 178 |
| Figura 5.24. Difractogramas de DRX de los recubrimientos CYZ _H y CYZ _L sometidos a oxidación isotérmica | 178 |
| Figura 5.25. Difractogramas de DRX de los recubrimientos YSZ-HCS _H y YSZ-HCS _L sometidos a oxidación isotérmica | 179 |
| Figura 5.26. Difractogramas de DRX de los recubrimientos YSZ-SG _H y YSZ-SG _L sometidos a oxidación isotérmica | 180 |
| Figura 5.27. Microestructura de la sección transversal del recubrimiento ZA _L después de la oxidación a 100h | 181 |
| Figura 5.28. Microestructura de la sección transversal del recubrimiento CSY _L después de la oxidación a 100h | 182 |
| Figura 5.29. Microestructura de la sección transversal del recubrimiento YSZ-SG _L después de la oxidación a 100h | 183 |
| Figura 5.30. Microestructura de la sección transversal del recubrimiento YSZ-HCS _L después de la oxidación a 100h | 184 |
| Figura 5.31. Microestructura de la sección transversal del recubrimiento ZA _L después de la oxidación isotérmica a 200°C | 186 |
| Figura 5.32. Sección transversal de los recubrimientos sometidos a oxidación durante 200h | 188 |
| Figura 5.33. Superficie de los recubrimientos expuestos a alta temperatura | 190 |
| Figura 5.34. Análisis de la superficie del recubrimiento ZA _L después del ensayo de corrosión en caliente | 191 |
| Figura 5.35. Análisis de la superficie del recubrimiento CYZ _L después del ensayo de corrosión en caliente | 192 |
| Figura 5.36. Análisis de la superficie del recubrimiento YSZ-SG _L después del ensayo de corrosión en caliente | 192 |
| Figura 5.37. Análisis de la superficie del recubrimiento YSZ-HSC _L después del ensayo de corrosión en caliente | 193 |
| Figura 5.38. DRX de la superficie de los recubrimientos sometidos a corrosión en caliente | 195 |
| Figura 6.1. Microestructura de los recubrimientos elaborados por SPS con la suspensión a base del polvo nanométrico 8YSZ-Alemania y de acuerdo a las condiciones de proyección de la Tabla 6.2: (a) Condición 1, (b) Condición 2 y (c) Condición 4 | 199 |
| Figura 6.2. Microestructura de la sección transversal de los recubrimientos 8YSZ elaborados por SPS (a) 8YSZ-Al _{3 cm} (b) 8YSZ-US _{3 cm} , (c) 8YSZ-Al _{5 cm} y (d) 8YSZ-US _{5 cm} | 201 |
| Figura 6.3. DRX de los recubrimientos de 8YSZ elaborados por SPS | 202 |

| | |
|--|-----|
| Figura 6.4. Sección transversal del recubrimiento 8YSZ-Al elaborado por SPS (a) Vista de la interfase, (b) y (c) Ampliación de la capa cerámica, (d) EDS realizado a toda la zona de la micrografía (b) de 2000X | 205 |
| Figura 6.5. Sección transversal del recubrimiento 8YSZ-US elaborado por SPS (a) Vista de la interfase, (b) y (c) Ampliación de la capa cerámica, (d) EDS realizado a toda la zona de la micrografía (b) de 2000X | 205 |
| Figura 6.6. Sección transversal del recubrimiento 4.5YSZ-Al elaborado por SPS (a) Vista de la interfase, (b) y (c) Ampliación de la capa cerámica, (d) EDS realizado a toda la zona de la micrografía (b) de 2000X | 206 |
| Figura 6.7. Sección transversal del recubrimiento 4.5YSZ-US elaborado por SPS (a) Vista de la interfase, (b) y (c) Ampliación de la capa cerámica, (d) EDS realizado a toda la zona de la micrografía (b) de 2000X | 207 |
| Figura 6.8. Sección transversal del recubrimiento 8YSZ-Al + Al ₂ O ₃ elaborado por SPS (a) Vista de la interfase, (b) y (c) Ampliación de la capa cerámica, (d) EDS realizado al punto 1 | 208 |
| Figura 6.9. DRX de los recubrimientos elaborados por SPS sobre el sustrato de Inconel 718 con una capa de anclaje de NiCrAlCo-Y ₂ O ₃ | 210 |
| Figura 6.10. Raman de los recubrimientos elaborados por SPS | 211 |
| Figura 6.11. Raman del recubrimiento de 8YSZ-Al + Al ₂ O ₃ elaborado por SPS sobre un sustrato de Inconel 718 con una capa de anclaje de NiCrAlCo-Y ₂ O ₃ | 212 |
| Figura 6.12. Porosidad de los recubrimientos elaborados por SPS sobre el inconel 718 | 213 |
| Figura 6.13. Microdureza medida en la sección transversal de los recubrimientos elaborados por SPS sobre un sustrato de Inconel 718 con una capa de anclaje de NiCrAlCo-Y ₂ O ₃ | 214 |
| Figura 6.14. Comparación de la tasa de desgaste de los recubrimientos elaborados por SPS sobre un sustrato de Inconel 718 con una capa de NiCrAlCo-Y ₂ O ₃ | 215 |
| Figura 6.15. Resultados experimentales de la impedancia de los recubrimientos elaborados por SPS | 217 |
| Figura 6.16. Circuito equivalente utilizado para simular los datos experimentales | 217 |
| Figura 6.17. DRX de los recubrimientos elaborados por SPS sometidos a oxidación isotérmica durante 200 h | 220 |
| Figura 6.18. Microestructura de los recubrimientos elaborados por SPS sometidos a 200h de oxidación | 222 |
| Figura 6.19. Análisis lineal por EDS realizado al recubrimiento de 8YSZ-Al | 223 |
| Figura 6.20. Análisis lineal por EDS realizado a los recubrimientos de 8YSZ-US, 4.5YSZ-Al y 4.5YSZ-US | 224 |
| Figura 6.21. Superficie de las muestras después del ensayo de corrosión | 226 |
| Figura 6.22. Vista general de la superficie de los recubrimientos durante su enfriamiento | 227 |
| Figura 6.23. Análisis por MEB de los restos de los recubrimientos fracturados después de ser sometidos a corrosión a alta temperatura | 228 |

Lista de Tablas

| | |
|--|-----|
| Tabla 1.1. Densidad y parámetros cristalográficos de las fases de circona | 7 |
| Tabla 1.2. Principales propiedades de la circona | 10 |
| Tabla 1.3. Máxima temperatura de las fuentes de calor | 19 |
| Tabla 1.4. Especificaciones de las suspensiones para proyección térmica | 30 |
| Tabla 1.5. Régimen de la fragmentación del líquido | 32 |
| Tabla 1.6. Ensayos para caracterizar el comportamiento a alta temperatura | 43 |
| Tabla 2.1. Descripción de las fases utilizadas para su identificación en los espectros de DRX . | 59 |
| Tabla 2.2. Picos de Raman de las fases de circona | 60 |
| Tabla 3.1. Composición química del sustrato AISI/SAE 12L15 | 69 |
| Tabla 3.2. Composición química del sustrato AISI/SAE 304L | 69 |
| Tabla 3.3. Composición química del sustrato Inconel 718 | 70 |
| Tabla 3.4. Coeficientes de conductividad térmica | 70 |
| Tabla 3.5. Dimensiones de los sustratos utilizados | 71 |
| Tabla 3.6. Parámetros operativos del proceso de chorro abrasivo | 71 |
| Tabla 3.7. FRX del polvo de NiCrAlCo-Y ₂ O ₃ | 75 |
| Tabla 3.8. FRX del polvo de Ni-Al-Mo | 76 |
| Tabla 3.9. FRX del polvo de circona-itraia-SG | 78 |
| Tabla 3.10. FRX del polvo de circona-itraia-HCS | 81 |
| Tabla 3.11. FRX del polvo de circona-alúmina | 84 |
| Tabla 3.12. FRX de los polvos de circona-ceria | 88 |
| Tabla 3.13. Resumen de las principales características de los polvos micrométricos utilizados . | 91 |
| Tabla 3.14. Códigos de los polvos nanométricos | 92 |
| Tabla 3.15. FRX del polvo de 8YSZ-US | 94 |
| Tabla 3.16. Distribución de tamaño de partícula del polvo 8YSZ-US | 94 |
| Tabla 3.17. Distribución de tamaño de partícula del polvo 8YSZ-Alemania | 95 |
| Tabla 3.18. FRX del polvo de 8YSZ-Alemania | 95 |
| Tabla 3.19. FRX del polvo de 3YSZ-US | 97 |
| Tabla 3.20. Distribución de tamaño de partícula del polvo 3YSZ-Alemania | 98 |
| Tabla 3.21. FRX del polvo de 3YSZ-Alemania | 99 |
| Tabla 3.22. FRX del polvo de ZrO ₂ -US | 102 |
| Tabla 3.23. FRX del polvo de Al ₂ O ₃ -US | 103 |
| Tabla 3.24. Resumen de las principales características de los polvos nanométricos utilizados . | 104 |
| Tabla 4.1. Parámetros de proyección térmica por combustión oxiacetilénica del polvo Ni-Al-Mo | 106 |
| Tabla 4.2. Parámetros de proyección térmica por combustión oxiacetilénica para elaborar los recubrimientos de circona-alúmina y circona-ceria | 107 |
| Tabla 4.3. Espesores obtenidos de los recubrimientos de ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ y ZrO ₂ -CeO ₂ en función de la distancia de proyección | 108 |

| | |
|---|-----|
| Tabla 4.4. Microdureza de los recubrimientos de $ZrO_2-Al_2O_3$ y ZrO_2-CeO_2 en función de la distancia de proyección | 112 |
| Tabla 4.5. Composición química de los polvos aglomerados elaborados a partir de polvos nanométricos | 117 |
| Tabla 4.6. Parámetros de elaboración de los polvos aglomerados | 119 |
| Tabla 4.7. Cantidad de polvos aglomerados obtenidos | 119 |
| Tabla 4.8. Distribución granulométrica de los polvos aglomerados obtenidos | 120 |
| Tabla 4.9. Parámetros de proyección térmica por combustión oxiacetilénica para los polvos aglomerados y el polvo micrométrico | 123 |
| Tabla 4.10. Resistencia a la polarización de los recubrimientos | 137 |
| Tabla 4.11. Comparación de la ganancia en peso después de la oxidación isotérmica | 141 |
| Tabla 4.12. Resumen de la características más importantes de los recubrimientos elaborados a partir de los polvos aglomerados y el polvo micrométrico por la técnica de proyección térmica por combustión | 142 |
| | |
| Tabla 5.1. Materia prima utilizada para elaborar los recubrimientos por APS y su código . . . | 144 |
| Tabla 5.2. Parámetros utilizados en la elaboración de los recubrimientos cerámicos y la capa de anclaje por APS | 146 |
| Tabla 5.3. FRX de la capa de $NiCrAlCo-Y_2O_3$ | 154 |
| Tabla 5.4. FRX del recubrimiento de circonita-alúmina (ZA) elaborado por APS | 155 |
| Tabla 5.5. FRX de los recubrimientos de circonita-ceria (CSZ) elaborados por APS | 155 |
| Tabla 5.6. FRX del recubrimiento de circonita-itria-SG (YSZ-SG) elaborado por APS | 155 |
| Tabla 5.7. Código y composición química de los recubrimientos por APS utilizando como sustrato Inconel 718 y los diferentes espesores de su capa de anclaje de $NiCrAlCo-Y_2O_3$. | 161 |
| Tabla 5.8. Espesor de la capa cerámica de los recubrimientos obtenidos por APS utilizando como sustrato Inconel 718 y capa de anclaje $NiCrAlCo-Y_2O_3$ | 161 |
| Tabla 5.9. FRX del recubrimiento YSZ-HCS | 165 |
| Tabla 5.10. Valores de resistencia a la polarización (R_p) obtenidos de la simulación de los datos experimentales de los recubrimientos elaborados por APS sobre el sustrato de Inconel 718 con una capa de $NiCrAlCo-Y_2O_3$ expuestos a diferentes tiempos a la solución salina . | 171 |
| Tabla 5.11. Composición elemental del TGO tomado a partir de los EDS realizados a los recubrimientos evaluados a 100h de exposición al aire en un horno a $1050^\circ C$ | 185 |
| Tabla 5.12. Composición elemental de la capa de anclaje tomado a partir de los EDS realizados a los recubrimientos evaluados a 100h de exposición al aire en un horno a $1050^\circ C$. . . | 185 |
| Tabla 5.13. Composición elemental del TGO tomado a partir de los EDS realizados a los recubrimientos evaluados a 200 h de exposición al aire en un horno a $1050^\circ C$ | 187 |
| Tabla 5.14. Composición elemental de la capa de anclaje tomado a partir de los EDS realizados a los recubrimientos evaluados a 200 h de exposición al aire en un horno a $1050^\circ C$. . . | 189 |
| Tabla 5.15. Resumen de la características más importantes de los recubrimientos elaborados por APS | 196 |
| | |
| Tabla 6.1. Polvos utilizados para preparar las suspensiones y su código | 197 |
| Tabla 6.2. Condiciones de proyección térmica de los ensayos preliminares para realizar los recubrimientos por SPS | 198 |
| Tabla 6.3. Codificación y distancia de proyección de los recubrimientos elaborados por SPS con una suspensión a base de polvos nanométricos 8YSZ | 200 |
| Tabla 6.4. Codificación de los recubrimientos elaborados por SPS sobre el sustrato de Inconel 718 con la capa de $NiCrAlCo-Y_2O_3$ pulida | 203 |
| Tabla 6.5. Espesor de los recubrimientos obtenidos por la técnica de SPS | 204 |

| | |
|---|-----|
| Tabla 6.6. Resultados de los análisis por FRX realizados a los recubrimientos elaborados por SPS sobre una sustrato de Inconel 718 con una capa de NiCrAlCo-Y ₂ O ₃ pulida | 209 |
| Tabla 6.7. Carga utilizada en los ensayos de microdureza | 213 |
| Tabla 6.8. Resistencia a la polarización de los recubrimientos elaborados por SPS sobre un sustrato de Inconel 718 con una capa de NiCrAlCo-Y ₂ O ₃ pulida | 218 |
| Tabla 6.9. Área de la transversal del TGO y su espesor en los recubrimientos YSZ elaborados por SPS sobre el sustrato de Inconel 718 con la capa de NiCrAlCo-Y ₂ O ₃ después de la oxidación a 200h | 221 |
| Tabla 6.10. Análisis elemental por EDS de la capa de anclaje de NiCrAlCo-Y ₂ O ₃ de los recubrimientos elaborados por SPS sometidos a una oxidación isotérmica durante 200 horas | 225 |
| Tabla 6.11. Análisis elemental por EDS de los cristales encontrados en los residuos de los recubrimientos fracturado elaborados por SPS sometidos a corrosión en caliente | 229 |
| Tabla 6.12. Resumen de la características más importantes de los recubrimientos elaborados por SPS | 230 |

Siglas y abreviaturas

Alfabeto latín:

| | |
|----------------------|--|
| <i>a</i> | Distancia medida desde la mitad de la huella de la diagonal Vickers hasta la punta de la fisura producida, medido en μm . |
| <i>A</i> | Constante del material utilizado, $\text{A}/\text{m}^2 \text{K}^2$. Ecuación 1.1 |
| <i>e</i> | Carga del electrón |
| <i>C_D</i> | Fuerza de arrastre del plasma. Ecuación 1.9 |
| <i>D</i> | Diámetro de la partícula de la gota. Ecuación 1.9 |
| <i>d</i> | Tamaño de grano. Ecuación 1.5 y 1.6 |
| <i>d_l</i> | Diámetro de la gota. Ecuación 1.8 |
| <i>k</i> | Constante de Boltzmann. Ecuación 1.1 |
| <i>k</i> | Constantes que representan el límite de grano. Ecuación 1.5 y 1.6 |
| <i>J</i> | Densidad de corriente, A/m^2 |
| <i>P</i> | Carga, N, kgf |
| <i>T</i> | Temperatura, K, °C |
| <i>S</i> | Sección transversal de la partícula inyectada. Ecuación 1.7. |
| <i>We</i> | Número Weber |

Símbolos griegos:

| | |
|----------------------|---|
| λ | Coefficiente de conductividad térmica, $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ |
| Φ | Potencial de extracción del material, Ecuación 1.1 |
| ρ_g | Densidad del plasma, g/cm^3 |
| η | Viscosidad, Pa s |
| <i>v</i> | Velocidad del plasma. Ecuación 1.9 y 1.10 |
| <i>v_g</i> | Velocidad del plasma. Ecuación 1.7 |
| <i>v_r</i> | Diferencia entre la velocidad del plasma y del líquido. Ecuación 1.8. |
| σ | Tensión superficial. Ecuación 1.9 |
| σ_l | Tensión superficial del líquido. Ecuación 1.8 y 1.10 |
| σ_y | Esfuerzo de cedencia. Ecuación 1.5 |
| σ_0 | Esfuerzo de cedencia con tamaño de grano infinito. Ecuación 1.5 |

Abreviaturas:

| | |
|-----------------|--|
| APS | Atmospheric Plasma Spraying, Proyección térmica por plasma atmosférico |
| BSE | Back-scattered electrons, Electrones electrodispersados |
| CSZ | Ceria-stabilized zirconia, circona estabilizada con ceria |
| DRX | Difracción de Rayos X |
| EB-PVD | Electron Beam - Physical Vapor Deposition, Deposición física de vapor mediante haz de electrones |
| EDS | Energy-dispersive spectroscopy, Espectroscopía de energía dispersiva |
| FE-SEM | Field Emission Scanning Electron Microscopy, Microscopía de electrónica de barrido de emisión de campo |
| FRX | Fluorescencia de Rayos X |
| FS | Flame Spraying, proyección térmica por combustión |
| <i>H</i> | Dureza |
| HK | Microdureza Knoop |
| HRC | Dureza Rockwell C |
| HV | Microdureza Vickers |
| HV _c | Microdureza Vickers, bajo una carga de <i>c</i> Newtons |
| HVOF | High-velocity oxy-fuel |
| HVAF | High-velocity air fuel |
| ICDD | International Centre for Diffraction Data, Centro Internacional para datos de Difracción |
| JCPDS | Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Comité conjunto de estándares de difracción de polvos |
| MEB | Microscopía electrónica de barrido |
| P. Agl. | Polvos aglomerados |
| P. C. | Polvo comercial |
| PTA | Plasma Transferred Arc, Plasma por arco transferido |
| PSZ | Partially Stabilized Zirconia, circona parcialmente estabilizada |
| rpm | revoluciones por minuto |
| R _p | Resistencia a la polarización |
| SE | Secondary electrons, Electrones secundarios |
| SFS | Suspension Flame Spraying, Proyección por combustión de llama a partir de suspensiones |
| SPS | Suspension Plasma Spraying, Proyección por plasma a partir de suspensiones |
| SI | Sistema Internacional |
| TBC | Thermal Barrier Coating, recubrimiento como barrera térmica |
| T. D. | Tasa de desgaste |
| TGO | Thermally Grown Oxide, óxido crecido térmicamente |
| TZP | Tetragonal Zirconia Polycrystal, circona tetragonal policristalina |
| YSZ | Yttria-Stabilized Zirconia, circona estabilizada con itria |
| ZA | Circona-Alúmina |

Introducción

El desarrollo de nuevos materiales en el campo de los recubrimientos se ha venido extendiendo gracias a la incursión de la nanotecnología ya que ella ofrece la posibilidad de avances significativos en su cuanto a la mejora en el rendimiento de los materiales. Esto se basa posiblemente en el mejoramiento de las propiedades físicas y mecánicas resultantes de la reducción del tamaño de grano por factores entre 100 y 1000 veces en comparación con los materiales de ingeniería actuales o microestructurales. El estudio de materiales nanoestructurados no sólo se ha dedicado a la investigación de materiales en volumen, sino también se ha extendido a la ingeniería de superficies y recubrimientos, incluyendo la proyección térmica (conocido en la literatura en inglés como “thermal spray”). La posibilidad de elaborar recubrimientos nanoestructurados a partir de una materia prima más elaborada con una superior resistencia al desgaste y recubrimientos usados como barreras térmicas más duraderos comparados con los recubrimientos convencionales, abre un amplio rango de investigaciones y de oportunidades en muchas aplicaciones industriales.

Como es conocido, los recubrimientos han sido históricamente desarrollados para proporcionar a un material, generalmente metálico, una protección mayor de las interacciones físico-químicas con un ambiente, especialmente donde se pueda presentar corrosión, desgaste y alta temperatura. De esta forma, el material puede alargar su vida útil o puede ser utilizado en ambientes más exigentes.

Una forma de obtener recubrimientos nanoestructurados por proyección térmica es utilizando como materia prima polvos de tamaño micrométricos aglomerados a partir de partículas de tamaño nanométrico. Estos recubrimientos han comenzado a investigarse después de los años 90s debido a la comercialización de los polvos de tamaño nanométrico. Otra forma de obtener recubrimientos nanoestructurados, que se ha comenzado a investigar a principios del año 2000, son los elaborados a partir de suspensiones con partículas de tamaño nanométrico. Este tipo de recubrimientos todavía se encuentra en desarrollo.

Por otro lado, cada recubrimiento va tener una exigencia y aplicación industrial de acuerdo a la calidad de sus propiedades. Los recubrimientos elaborados con materiales a base de circonita (ZrO_2) son los más usados a nivel industrial como recubrimientos para barreras térmicas, particularmente por su baja conductividad térmica y buena dureza. En especial, los recubrimientos de YSZ (circonita estabilizada con itria) ha sido el material más utilizado. Sin embargo, otros materiales también ha sido utilizados como la mullita, $CeO_2 + YSZ$, Al_2O_3 , $La_2Zr_2O_7$, tierras raras, silicatos, entre otros. En la literatura se encuentran numerosos estudios dedicados solamente a la YSZ pero generalmente hay muy pocos estudios donde se compara la YSZ con otro tipo de material y en cada uno de estos, las propiedades cambian

razonablemente. Esto deja un amplio espectro para poder comparar recubrimientos o buscar los puntos fuertes de diferentes recubrimientos y aprovecharlos para realizar multicapas cerámicas. En esta tesis doctoral, los materiales utilizados para realizar los recubrimientos se basan en circonita estabilizada con itria (YSZ), circonita estabilizada con ceria (CSZ) y la circonita-alúmina. Generalmente, la capa de anclaje que ayuda a mejorar la adherencia entre la capa cerámica y el sustrato metálico y proporciona una resistencia a la corrosión a alta temperatura está compuesta de NiCrAlY pero en esta tesis se estudió una capa similar compuesta de NiCrAlCo-Y₂O₃ para los recubrimientos elaborados por plasma y de Ni-Al-Mo para los recubrimientos elaborados por combustión. Es importante resaltar que los recubrimientos utilizados como barreras térmicas (TBCs) son ampliamente usados en las turbinas de propulsión o para la generación de energía (turbinas a gas), pero también se han empezado a utilizar en pilas de combustible de óxido sólido (solid-oxide fuel cell, SOFC).

Por otro lado, el deterioro de los materiales a alta temperatura es un problema de vital importancia para la industria que utiliza máquinas, dispositivos o tuberías en este tipo de ambientes, ya que ocasiona pérdidas de productividad en los procesos o tiempos muertos y además la industria cada vez requiere de materiales más duraderos y que cumplan su función para el cual fue diseñado durante un tiempo más largo. El principal problema a alta temperatura de los materiales que se utilizan generalmente es la oxidación de los metales y otros mecanismos de degradación asociados al decremento de sus funciones. Los recubrimientos cerámicos elaborados por proyección térmica son una excelente opción para mejorar las propiedades de estos materiales y su uso como barreras térmicas, ya que ésta es una modificación superficial que permite bajar la temperatura de trabajo incrementando la vida útil y desempeño de los materiales expuestos a alta temperatura. Una comprensión del comportamiento de los recubrimientos elaborados para su uso como barreras térmicas a alta temperatura es fundamental para mejorar el material o encontrar los puntos débiles para poderlos evitar y de esta manera aprovechar sus ventajas para construir multicapas. En la persistente e incansable búsqueda, día tras día, de nuevos materiales o en el mejoramiento de los existentes casi siempre se ha enfocado en el aumento o en el ajuste de las propiedades físicas, químicas, mecánicas, térmicas, eléctricas y ópticas con el fin de utilizarlos en ambientes de mayor exigencia o explorar un uso específico teniendo la certeza que van a tener un mejor desempeño en el ambiente que va a ser sometido. Para esto es fundamental aplicar nuevas tecnologías o mejorar las existentes que permitan elaborar materiales que cada vez más van a contrarrestar los retos que nos impone la sociedad y más específicamente los retos que la ciencia y la mente humana se ha propuesto conquistar.

Objetivos de la tesis doctoral

El objetivo de la tesis doctoral fue evaluar el comportamiento a alta temperatura de recubrimientos nanoestructurados a base de circonita elaborados por proyección térmica por combustión y plasma a partir de polvos nanoaglomerados y suspensiones.

Los objetivos específicos fueron los siguientes:

1. Adquirir y/o fabricar los polvos nanoaglomerados utilizados para la proyección térmica por combustión y caracterizar sus propiedades físicas, químicas y térmicas. También,

- caracterizar las propiedades físicas y químicas de los polvos nanométricos utilizadas para realizar las suspensiones.
2. Obtener recubrimientos nanoestructurados a base de circonita por medio de la técnica de proyección térmica por combustión y plasma a partir de polvos nanoaglomerados y suspensiones con partículas nanométricas y optimizar las variables de la elaboración de la capa. También, diseñar el sistema de alimentación de las suspensiones así como optimizar las condiciones para su utilización.
 3. Caracterizar las propiedades físicas, químicas y mecánicas de los recubrimientos obtenidos y comparar el efecto que tiene la técnica de aplicación sobre cada una de sus propiedades.
 4. Evaluar el comportamiento a altas temperaturas de los recubrimientos obtenidos cuantificando su resistencia a la corrosión en dos atmósferas y comparar el efecto que tiene la técnica de aplicación en la resistencia a la oxidación de estos sistemas.

Organización de la tesis doctoral

El contenido de esta tesis está organizado en ocho capítulos. En el Capítulo 1 se presenta una revisión bibliográfica y del estado del arte sobre la circonita, las diferentes técnicas para elaborar recubrimientos por proyección térmica, los recubrimientos nanoestructurados y las principales aplicaciones de éstos. En el Capítulo 2 se presenta una descripción de las técnicas de caracterización utilizadas y las técnicas para elaborar los recubrimientos. Los resultados correspondientes a la caracterización de la materia prima se muestran en el Capítulo 3, en especial los polvos micrométricos aglomerados de $ZrO_2-Al_2O_3$, ZrO_2-CeO_2 y $ZrO_2-Y_2O_3$; así como los polvos nanométricos de $ZrO_2-Y_2O_3$, ZrO_2 y Al_2O_3 utilizados. También en este Capítulo se presentan los sustratos utilizados como un acero de bajo carbono, un acero inoxidable y una superaleación de níquel “Inconel 718”.

En los siguientes tres capítulos se muestran los resultados y comportamiento a alta temperatura de los recubrimientos elaborados mediante proyección térmica por combustión (Capítulo 4), por plasma atmosférico elaborados a partir de polvos (Capítulo 5) y por plasma atmosférico elaborados a partir de suspensiones con partículas nanométricas (Capítulo 6). En el Capítulo 7 se presentan las conclusiones generales de la tesis, las cuales están divididas de acuerdo a las técnicas de elaboración de los recubrimientos y finalmente en el Capítulo 8 se muestra los productos de la tesis.

El principal aporte que se ha realizado con esta tesis fue generar conocimiento en el comportamiento a alta temperatura de recubrimientos de YSZ, CSZ y circonita-alúmina elaborados mediante proyección térmica por combustión y plasma atmosférico utilizando como materias primas polvos y suspensiones.

Marco teórico y estado del arte

1.1. La circona (ZrO_2)

Los óxidos binarios tales como la circona (ZrO_2), la alúmina (Al_2O_3), entre otros o terciarios del tipo ABO_3 , AB_2O_7 se distinguen por su riqueza en sus propiedades físicas, mecánicas y térmicas, las cuales pueden ser empleadas dentro de numerosas aplicaciones en el campo de la ingeniería. Estos numerosos materiales en forma de óxido han sido ampliamente utilizados en diferentes formas que van desde capas finas (típicamente desde unos pocos y cientos de nanómetros hasta unos pocos micrómetros), capas muy delgadas (pocas decenas de nanómetros) o gruesas (varias decenas o cientos de micrómetros) y que dependen de la aplicación deseada [1].

Entre estos materiales cerámicos, la comunidad científica está especialmente interesada en la circona (ZrO_2) u óxido de circonio por ser un candidato ideal para diversas aplicaciones tecnológicas como: aplicaciones electrónicas, ópticas, térmicas y sanitarias (odontología) entre otras. Dentro las propiedades intrínsecas de la circona se destacan su dureza, módulo elástico, estabilidad química, bajo coeficiente de fricción, resistencia al desgaste, conductividad iónica, resistencia mecánica y elevada tenacidad a la fractura [2].

1.1.1. Estructura cristalina de la circona

La circona pura presenta tres formas polimorfas dependiendo de la temperatura como se muestra en la Figura 1.1. La fase cúbica tiene una estructura tipo fluorita (centrada en las caras - fcc) y es estable a una temperatura entre $2370^\circ C$ hasta su fusión a $2680^\circ C$. La fase tetragonal es estable a una temperatura entre $1150^\circ C$ y $2370^\circ C$ y tiene una celda primitiva centrada en el cuerpo (bcc).

En la literatura es común que se describa la celda tetragonal en términos de la estructura tipo fluorita, con sus ejes aproximadamente paralelos a los de la fase cúbica. Esto se logra mediante una rotación de 45° de los ejes a y b y tiene como objetivo facilitar la comparación directa de la fase tetragonal con la fase cúbica y monoclinica durante el análisis de las transformaciones de fase (Ver Figura 1.1). Finalmente la fase monoclinica es estable a una temperatura por debajo de 850°C .

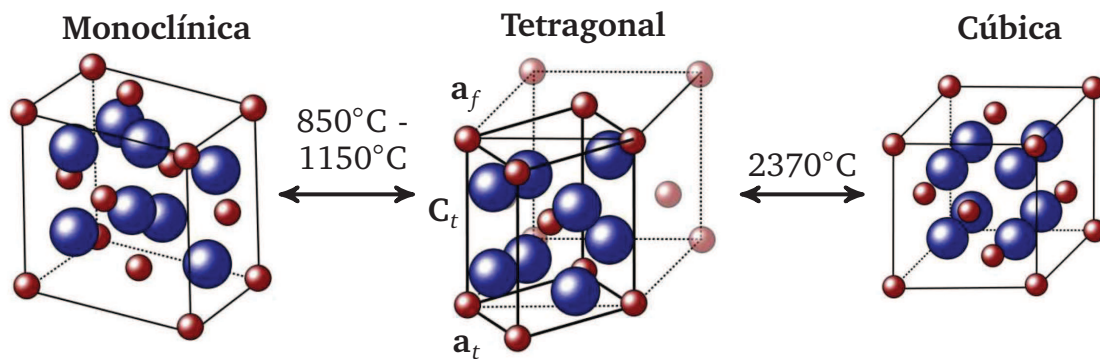


Figura 1.1. Estructuras cristalinas de la circona [2]

El cambio en la estructura cristalina de la circona está acompañado por cambios bruscos de los parámetros de red y por lo tanto en sus volúmenes. La diferencia entre los parámetros cristalográficos de la estructura cristalina de las fases de la circona y que están asociados a su cambio de volumen, se puede observar en la Tabla 1.1. Es importante resaltar que durante el enfriamiento de un material compuesto de circona pura, la transición de la fase tetragonal ($t\text{-ZrO}_2$) a la fase monoclinica ($m\text{-ZrO}_2$) va acompañada de un rápido aumento de volumen de la celda cristalina que está entre $\approx 4 - 5\%$, lo que induce a tensiones en la microestructura ocasionando la aparición de grietas y fisuras [3]. Esta transformación de la fase $m\text{-ZrO}_2$ a la fase $t\text{-ZrO}_2$ se conoce con el nombre de “transformación martensítica” porque es similar a la que tiene lugar en el acero cuando se enfria rápidamente y produce la martensita [4]. Otra característica importante que cabe destacar en esta transformación de la circona pura, es la presencia de una histéresis térmica en los ciclos de calentamiento y enfriamiento, es decir, esto puede explicar que ocurra una transformación directa a 1170°C ($m\text{-ZrO}_2 \Rightarrow t\text{-ZrO}_2$) durante el calentamiento, mientras que durante el enfriamiento la transformación tiene lugar entre 850 y 1000°C [4].

Las transformaciones de la fase cúbica ($c\text{-ZrO}_2$) a la tetragonal ($t\text{-ZrO}_2$) y de la fase tetragonal ($t\text{-ZrO}_2$) a la monoclinica ($m\text{-ZrO}_2$) son reversibles y de naturaleza martensítica que ocurren sin difusión por un movimiento cooperativo de un gran número de átomos que se desplazan

Tabla 1.1. Densidad y parámetros cristalográficos de las fases de circona [5]

| Fase | Densidad (g/cm ³) | Parámetros cristalográficos | | | |
|-------------|----------------------------------|-----------------------------|-------|-------|-------------|
| | | a (Å) | b (Å) | c (Å) | β (°) |
| Cúbica | 5.83 | 5.117 | 5.117 | 5.117 | 90 |
| Tetragonal | 6.1 | 5.074 | 5.074 | 5.188 | 90 |
| Monoclínica | 6.09 | 5.151 | 5.203 | 5.316 | 99.19 |

a distancias menores que una distancia interatómica y no están asociadas a cambios en la composición química.

1.1.2. Estabilización de la circona

Una de las limitaciones en la fabricación de materiales de circona pura como cerámico estructural avanzado es su deterioro como consecuencia del aumento de volumen asociado a la transformación espontánea de la fase tetragonal a la monoclínica ($t\text{-ZrO}_2 \Rightarrow m\text{-ZrO}_2$) que ocurre durante su enfriamiento. Para evitar ésto se ha empleado la adición de óxidos bivalentes y trivalentes del tipo $M^I\text{O}$ o $M_2^{II}\text{O}_3$, siendo los más comunes M^I en forma de Ca^{+2} , Mg^{+2} y M^{II} en forma de Sc^{+3} , Y^{+3} y otras tierras raras, dado que los radios iónicos de los óxidos de sustitución son muy parecidos a los del ion metálico de la circona. Además, ellos forman una solución sólida estabilizando, a temperatura ambiente, aquellas fases que existen a alta temperatura como lo son la fase tetragonal (especialmente) y la cúbica [4, 6]. El objetivo de la estabilización no es sólo evitar la fisuración del material sino aprovechar estas fases para endurecer el material. Es conocido que la fase tetragonal tiene mejores propiedades mecánicas que la fase monoclínica.

Los óxidos estabilizantes añadidos impiden las transformaciones de fase (reducen la temperatura de inicio de la transformación de fase $t\text{-ZrO}_2$ a $m\text{-ZrO}_2$), y estabilizan estructuras del tipo fluorita a temperatura ambiente, siendo en estos casos la temperatura de inicio de la transformación martensítica dependiente de la cantidad de estabilizante y del tamaño de los granos tetragonales. Así, la cantidad de estabilizante determina la transformabilidad de la microestructura y también el consecuente aumento de las propiedades mecánicas en especial su tenacidad a la fractura [7]. La circona se puede estabilizar de forma total o parcial dependiendo de la cantidad del estabilizante.

1.1.3. Clasificación de la circona

Las cerámicas a base circona son clasificadas en función de la distribución de la fase tetragonal, las cuales pueden se clasifican en tres categorías: circona tetragonal policristalina - TZP (*Tetragonal Zirconia Polycrystal*), circona parcialmente estabilizada - PSZ (*Partially Stabilised Zirconia*) y cerámicas endurecidas con circona - ZTC (*Zirconia-Toughened Ceramics*) [7, 8].

La circona tetragonal policristalina - TZP es un material con casi un 100% de la fase tetragonal, estabilizada por adición de itria (Y_2O_3) o ceria (CeO_2). Los tamaños de granos de las cerámicas en volumen TZP están típicamente dentro del intervalo 0.2 – 1 μm . Este tipo de materiales se designan generalmente por un número que representa la cantidad molar seguido de una letra que corresponde al estabilizante, por ejemplo 3,5Y-TZP representa una circona estabilizada por 3,5% molar de itria. La itria como estabilizante se puede representar como Y o Y_2O_3 y la ceria se representa como Ce o CeO_2 . Las Y-TZP tienen típicamente una alta resistencia a la fractura y valores de tenacidad relativamente altos.

La circona parcialmente estabilizada - PSZ tiene una microestructura de granos gruesos, que consiste en precipitados de fase tetragonal (aprox. 100 nm) encajados en granos de fase cúbica, de tamaño comprendido entre 40 y 70 μm . Esto se consigue con un tratamiento térmico específico de envejecimiento a alta temperatura (aprox. 1600 °C), formándose unos pequeños precipitados lenticulares de fase tetragonal en la matriz de circona cúbica [7, 8].

Las cerámicas endurecidas por circona - ZTC están caracterizadas por la dispersión de 5 a 30% de circona tetragonal o de circona no estabilizada en una matriz de cerámica, por ejemplo alúmina. Las propiedades mecánicas, en particular la tenacidad de fractura, dependen de la transformabilidad de la t- ZrO_2 dispersada [7, 8].

A continuación se describen los sistemas binarios utilizados en esta tesis.

1.1.3.1. Circona estabilizada con itria: $ZrO_2 - Y_2O_3$

El diagrama de fase de $ZrO_2 - Y_2O_3$ (Figura 1.2) propuesto por Scott (1975) es universalmente usado desde que fue corroborado con datos experimentales en un gran número de estudios [9]. La característica principal de este diagrama es el gran tamaño del área que ocupa la fase de la circona tetragonal (t). Aproximadamente arriba de 5% en mol de $YO_{1.5}$, puede ser formada una solución sólida, la cual junto con la baja temperatura eutectoide, permite la obtención de una cerámica totalmente estabilizada conocida como circona tetragonal policristalina (TZP, *Tetragonal Zirconia Polycrystal*).

El gran campo bifásico que existe entre las fases de circona cúbica y circona tetragonal ($c + t$) en el diagrama (Figura 1.2), permite la formación de una fase de circona parcialmente estabilizada (PSZ) en esta zona. La sinterización realizada a alta temperatura (por encima de 1700 °C) asegura que una suficiente fase tetragonal pueda ser transformada en una solución con una generación de partículas finas y metaestables de circona tetragonal. Bajo condiciones de un enfriamiento lento desde el sinterizado de estos materiales, puede ocurrir una reacción en condiciones de equilibrio y difusional que da como resultado precipitados de $t\text{-ZrO}_2$ en una matriz cúbica. La morfología de estos precipitados dependen del tiempo y la temperatura de enfriamiento. Sin embargo, cuando hay un rápido enfriamiento, una transformación martensítica ocurre formando otra fase tetragonal, llamada t' , la cual tiene una relación cristalográfica más baja (c/a) que la fase tetragonal normal y además contiene la misma cantidad de itria que la fase cúbica [9].

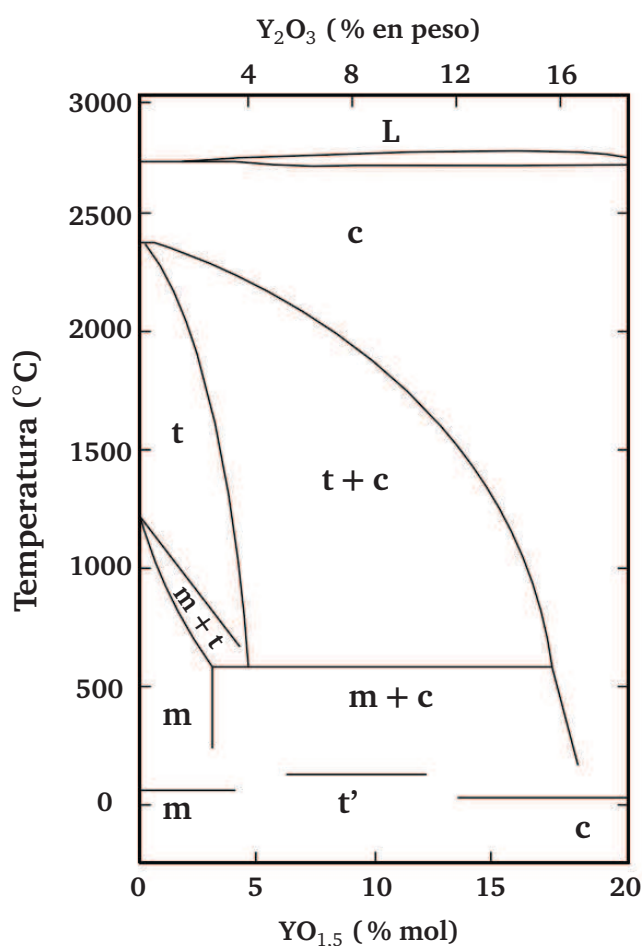


Figura 1.2. Diagrama de fase de la circona estabilizada con itria. Circona: m = monoclínica; c = cúbica; t = tetragonal; t' = tetragonal no transformable y L = Líquido [10]

Las principales propiedades de circona estabilizada con un 13% en peso de itria (8YSZ) es mostrada en la Tabla 1.2. Este material es uno de los más utilizados a nivel industrial y en investigación.

Tabla 1.2. Principales propiedades de la circona estabilizada con 13% en peso de itria [11]

| Propiedad | Valor |
|--|---------|
| Densidad (g/cm ³) | 5.9 |
| Punto de fusión (°C) | 2590 |
| Calor específico (J·K ⁻¹ ·kg ⁻¹) | 400-500 |
| Conductividad térmica a 20°C (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹) | 2.2-3.2 |
| Coefficiente de dilatación térmica de 20°C a 1000°C (x10 ⁻⁶ K ⁻¹) | 10-11 |
| Dureza Vickers | 1200 |

1.1.3.2. Circona estabilizada con ceria: ZrO₂– CeO₂

El diagrama de fase del sistema circona-ceria es mostrado en la Figura 1.3. Este presenta una gran región de dos fases de circona tetragonal y cúbica extendiéndose hasta el límite de solubilidad en un 82% en mol de CeO₂ en ZrO₂ a temperatura ambiente. También muestra que es posible retener la estructura totalmente tetragonal (TZP) a temperatura ambiente entre un 82% y 87% en mol de CeO₂.

1.1.3.3. Sistema circona – alúmina: ZrO₂ – Al₂O₃

El diagrama de fase circona-alúmina se presenta en la Figura 1.4, el cual tiene un punto eutéctico a una temperatura de 1860°C con una composición de aproximadamente de 58% en peso de alúmina. Además el diagrama muestra que la alúmina y la circona tiene una completa miscibilidad en estado líquido, mientras que la solubilidad de la alúmina en la circona es muy baja (menor al 2%) y que la solubilidad de la circona en la alúmina es casi cero en estado sólido. El diagrama muestra la alúmina y la circona tiene una gran solubilidad en estado sólido, es decir pueden formar una solución solida a temperatura ambiente.

Por otro lado, después de exponer las principales transformaciones de fase en los sistemas binarios de la circona estabilizadas con itria, ceria y alúmina, es importante resaltar que la estructura de los recubrimientos elaborados por proyección térmica (tema de esta tesis) va acompañada de transformaciones de fases durante su procesamiento (calentamiento y enfriamiento) que influyen en las fases finales del recubrimiento. En este tipo de técnica,

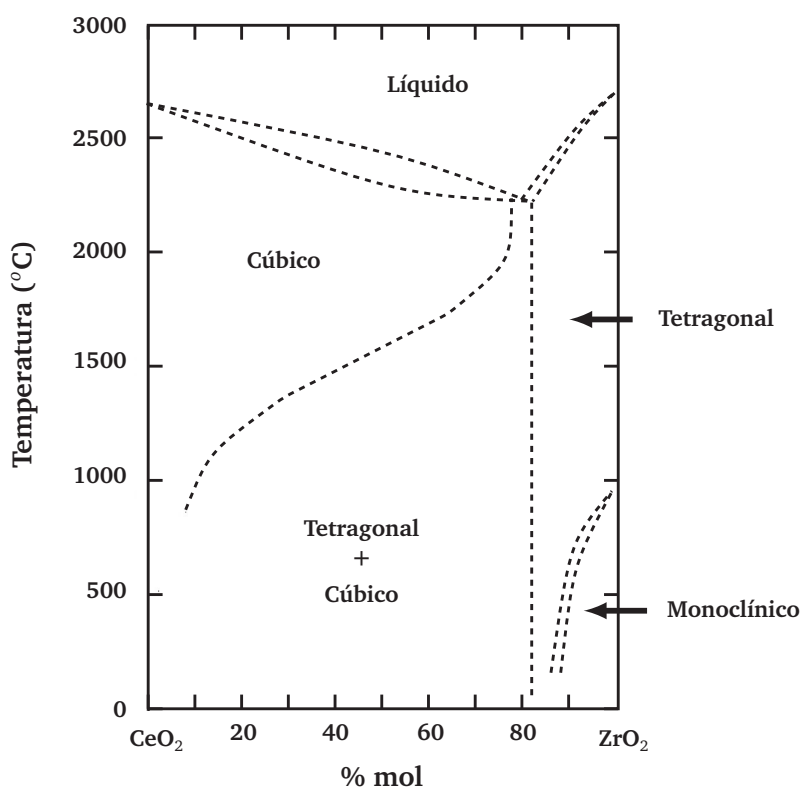


Figura 1.3. Diagrama de fase de la circona estabilizada con ceria [12–14]

no se espera que muestren las mismas estructuras que se predicen en los diagrama de fase de equilibrio, debido a que los recubrimientos por proyección térmica presentan una rápida solidificación y una rápida velocidad de enfriamiento durante su proceso de elaboración [10] como se explica en la Sección 1.2.1. Por lo tanto, algunas fases no esperadas (fuera de equilibrio - metaestables) podrían ser observadas en el recubrimiento [15], como también se pueden presentar fases que se presentan en los diagramas de fases.

1.2. Elaboración de recubrimientos por proyección térmica por plasma y llama oxiacetilénica

1.2.1. Generalidades

La proyección térmica es una tecnología inventada por el suizo Max Ulrich Schoop en 1909 [16], quien en esa época comenzó a elaborar recubrimientos metálicos de zinc utilizando como fuente de calor una llama oxiacetilénica. En el siglo XX después de la segunda guerra mundial,

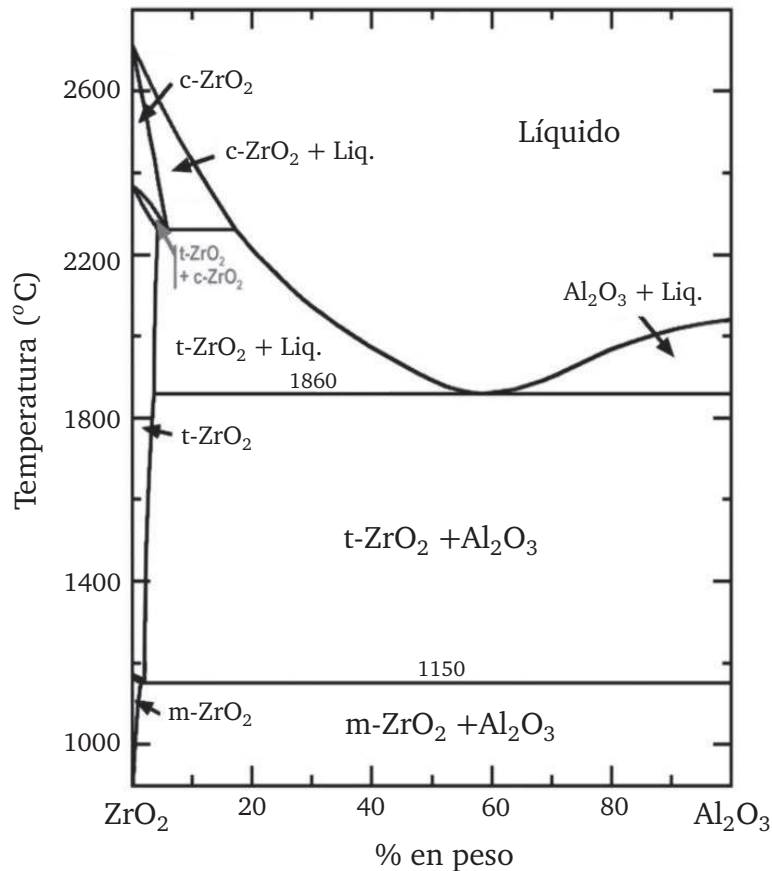


Figura 1.4. Diagrama de fase de circona-alúmina [15]

la técnica de proyección térmica tuvo su auge y se desarrolló gracias a la industria aeronáutica y aeroespacial. En estos tipos de industrias han perfeccionado varios procesos de proyección, en especial el proceso con D-GunTM y la proyección por plasma.

La proyección térmica es una técnica de aplicación de recubrimientos que es considerada como una potencial alternativa para proteger componentes de máquinas y dispositivos que están sometidos a altas exigencias en ambientes de desgaste, corrosión y alta temperatura. La selección del recubrimiento depende fuertemente de sus propiedades esperadas para la aplicación y del costo de su elaboración. La materia prima para elaborar el recubrimiento puede estar en forma polvo o alambre. El eje central del proceso es una antorcha que convierte la energía suministrada (principalmente energía química o eléctrica) en una corriente de gas caliente. La materia prima es calentada y fundida o semifundida por esta corriente de alta temperatura y luego gracias a su velocidad, es acelerada hacia el sustrato. Cuando esta corriente de material particulado impacta el sustrato, cada partícula en estado plástico o elastoplástico forma una estructura deformada y/o alargada generalmente llamada “splats”, como se muestra

en la Figura 1.5a. Finalmente, la formación del recubrimiento se logra gracias al apilamiento de todos los splats, luego de su rápida solidificación ($\approx 1 \times 10^6$ K/s).

Un esquema de la morfología típica de la sección transversal que se presenta normalmente en un recubrimiento elaborado por proyección térmica se muestra en la Figura 1.5b. En esta figura, se puede ver la estructura laminar típica que se forma por el apilamiento de los splats y además se muestran defectos que se presentan generalmente dentro de la estructura del recubrimiento tales como: poros interlaminares, partículas sin fundir o semifundidas, partículas oxidadas en el caso de recubrimientos totalmente metálicos, grietas generadas en algunos casos por los esfuerzos residuales, entre otros.

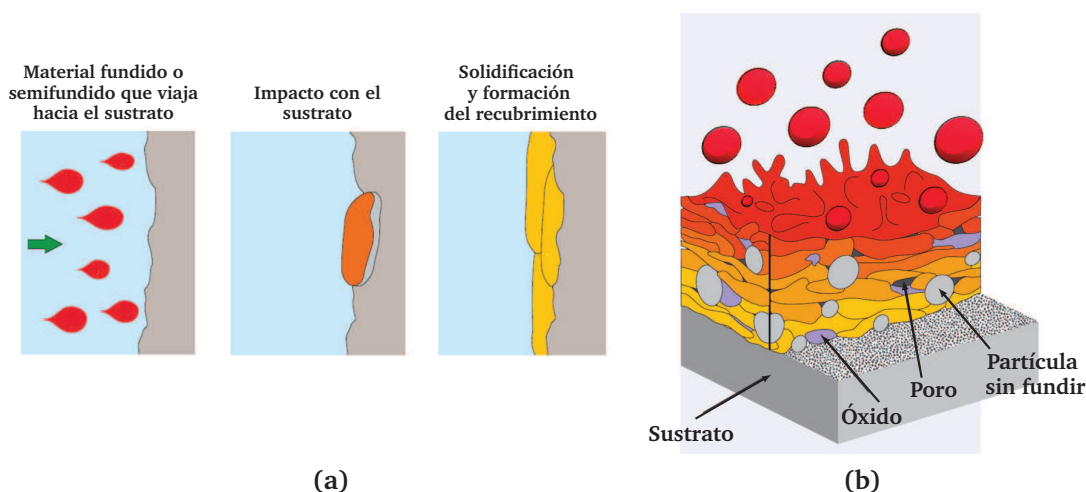


Figura 1.5. (a) Etapas de formación de un recubrimiento. (b) Esquema típico de la sección transversal de un recubrimiento elaborado por proyección térmica [11]

Un esquema general del proceso para la elaboración de recubrimientos mediante proyección térmica es mostrado en la Figura 1.6, donde la material prima en forma de alambre o polvo es alimentado a una antorcha que mediante una fuente de calor, transforma ese material en finas gotas en estado plástico para luego proyectarlo al sustrato.

Actualmente las técnicas más utilizadas para realizar recubrimientos por proyección térmica en función de las antorchas utilizadas son:

- Antorcha de llama (generalmente oxiacetilénica) de baja velocidad.
- Antorcha de detonación D-GunTM.
- Antorcha de llama de alta velocidad (HVOF¹ o HVOF²).

¹Por su siglas en ingles: "High Velocity Oxygen Fuel"

²Por su siglas en ingles: "High Velocity Air Fuel"

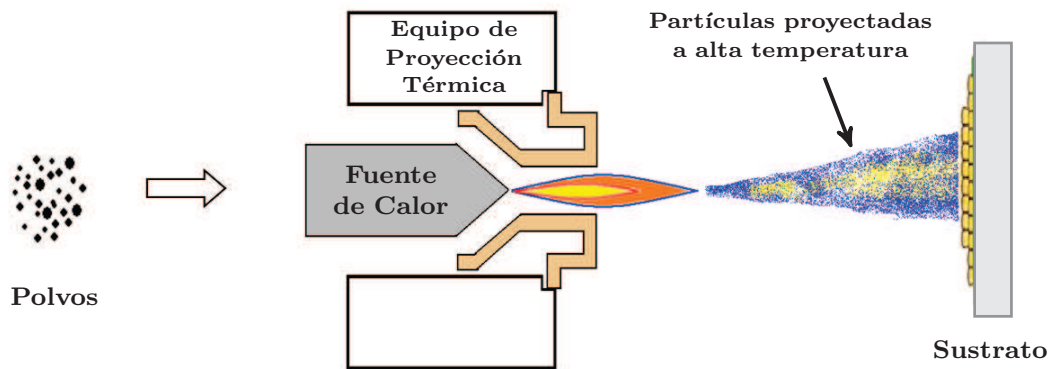


Figura 1.6. Esquema del proceso de elaboración de recubrimientos por proyección térmica [17]

- Antorcha por arco eléctrico utilizando dos hilos consumibles.
- Antorcha de plasma atmosférico o atmósfera controlada.
- Antorcha de arco transferido (PTA¹).

Cada una de éstas técnicas se diferencia por la energía utilizada para realizar el tratamiento del material a aplicar (ya sea en polvo o en hilo). La clasificación de las técnicas según la energía utilizada, se muestran en la Figura 1.7.

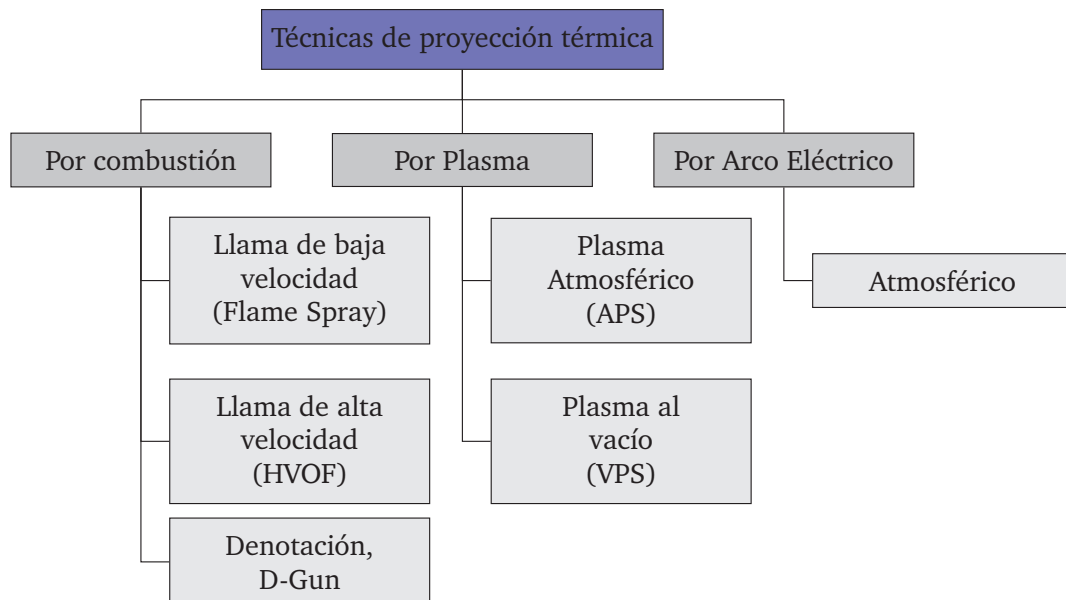


Figura 1.7. Clasificación general de los procesos de proyección térmica [18]

¹Por su siglas en ingles: "Plasma Transferred Arc"

1.2.2. Propiedades de los recubrimientos

Las propiedades finales de los recubrimientos dependen de numerosas variables que provienen tanto del proceso de proyección térmica utilizado como de la materia prima para su elaboración. Es importante conocer cuáles son los parámetros del proceso que tienen que ser utilizados para obtener propiedades determinadas porque las propiedades de los recubrimientos dependen fuertemente de la magnitud de la energía térmica y energía cinética, la interacción de esta energía con el material particulado y la interacción de las partículas con el sustrato utilizados en el proceso, entre otros. La influencia de los diferentes parámetros según la etapa en el proceso de proyección térmica y la influencia de éstos en las propiedades finales de los recubrimientos, se muestran en la Figura 1.8.

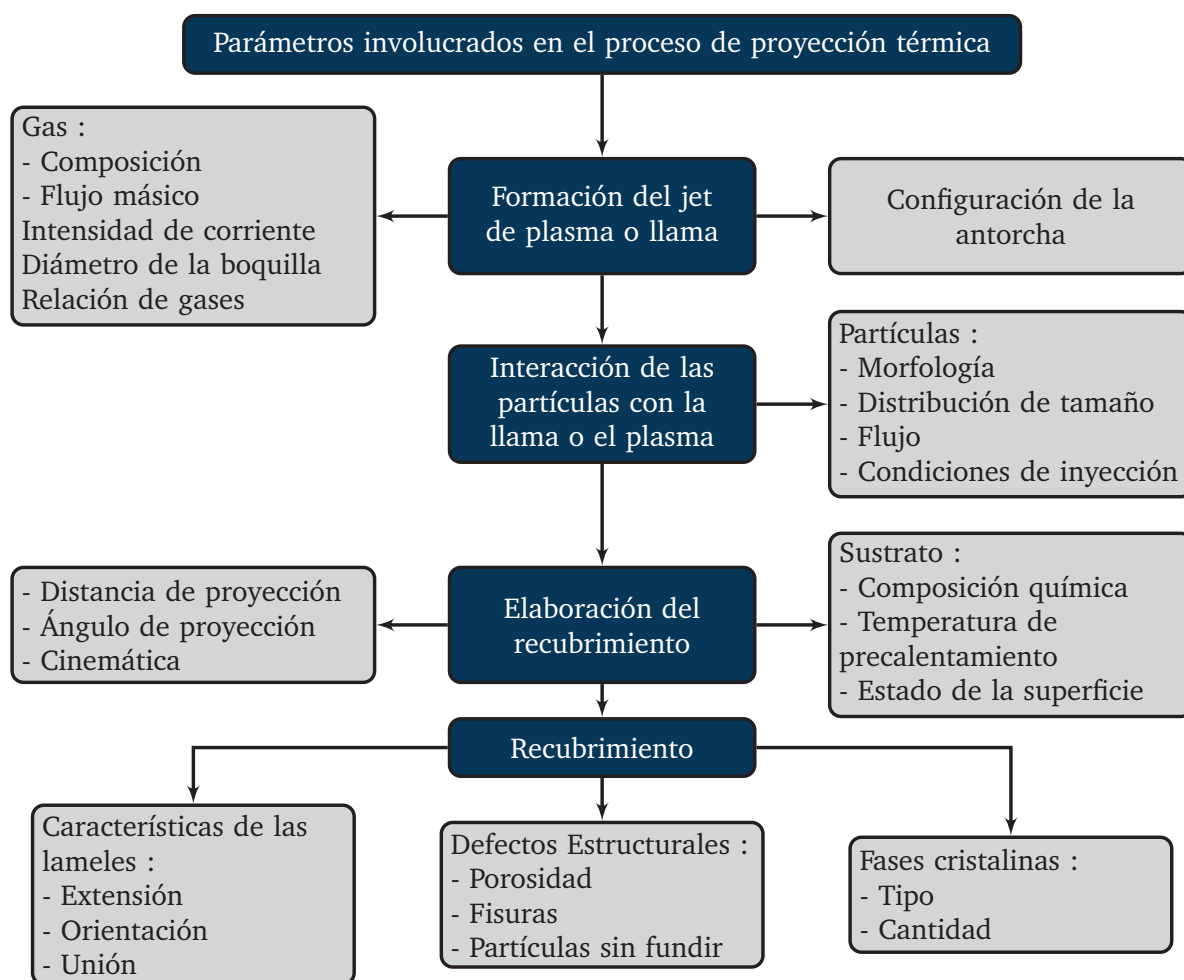


Figura 1.8. Interacción de los parámetros de proyección en las características del recubrimiento [19, 20]

Un deficiente control de estos parámetros en cada etapa del proceso conducirá a la aparición de defectos estructurales graves en el recubrimiento, tales como una excesiva porosidad, gran número de partículas sin fundir, microfisuras, disminución en la adherencia recubrimiento-sustrato y en algunos casos hasta su desprendimiento del sustrato.

1.2.3. Elaboración de recubrimientos por proyección térmica por plasma atmosférico

El proceso de proyección térmica por plasma por arco en corriente continua a presión atmosférica es conocido como proyección APS (por sus siglas en inglés). Una antorcha de plasma de arco consta de dos electrodos entre los que se genera un arco eléctrico: un ánodo de cobre electrolítico (a veces con tungsteno) que canaliza el gas de plasma a la salida de la boquilla y un cátodo de tungsteno dopado con óxido de torio (2% en peso de ThO_2), como se muestra en la Figura 1.9.

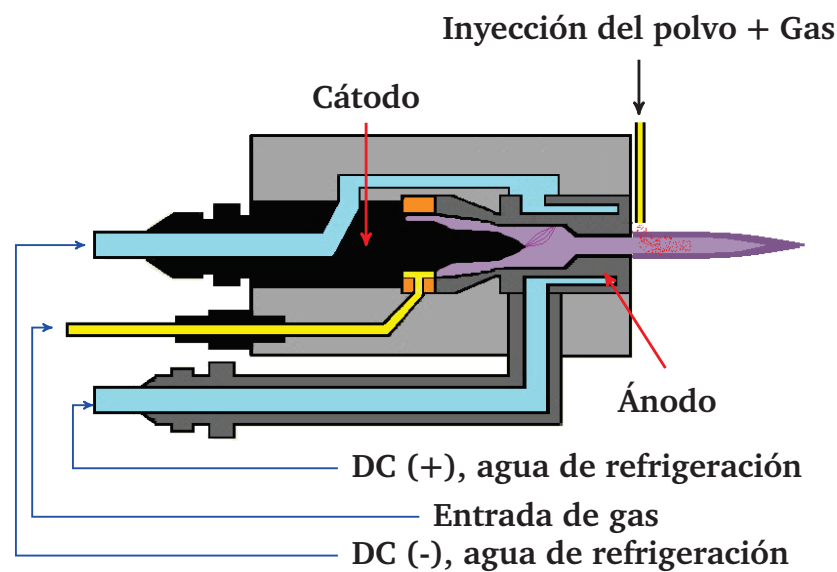


Figura 1.9. Esquema de las partes principales de una antorcha de plasma [17, 21, 22]

Dependiendo de las condiciones experimentales, el plasma generado puede alcanzar temperaturas de salida de la antorcha por encima de 10000 K. A tal temperatura, la densidad del plasma formado es aproximadamente 30 veces menor que la del gas inyectado. Esto genera una aceleración del chorro de gas (en el arco) con velocidades subsónicas pero que pueden tener un rango entre 500 – 2500 m/s a la salida de la boquilla [22, 23]. Para evitar un deterioro rápido de la boquilla, éstas se enfría mediante una circulación de agua a una presión entre 0,15 a 0,2 MPa. Esta circulación de agua permite la evacuación de la cantidad de calor disipada por el arco (hasta un 50% de la potencia disipada) a la superficie del ánodo principalmente [3].

Durante el proceso, la antorcha de plasma transforma la energía eléctrica de un generador de corriente en energía térmica desarrollada por el efecto Joule en el seno del gas que está en contacto con el arco eléctrico formado. El inicio de la antorcha se hace por una descarga de radiofrecuencia (algunos MHz) de alta tensión (5-10 kV), donde el arco eléctrico enseguida es sostenido por una baja tensión (<100 V) y una alta corriente (300 – 900 A) entre el ánodo y el cátodo [21]. La energía proporcionada por el arco es capaz de elevar la temperatura del gas inyectado gracias a la disociación de las moléculas e ionización de los átomos. La recombinación exotérmica de átomos o iones y electrones permite mantener, en la raíz del arco, una prolongación del plasma que se forma en la salida de la boquilla (Ver Figura 1.10).

Varias zonas dentro de la antorcha de plasma se desarrollan durante su funcionamiento como se muestra en la Figura 1.10 y las características de estas zonas son:

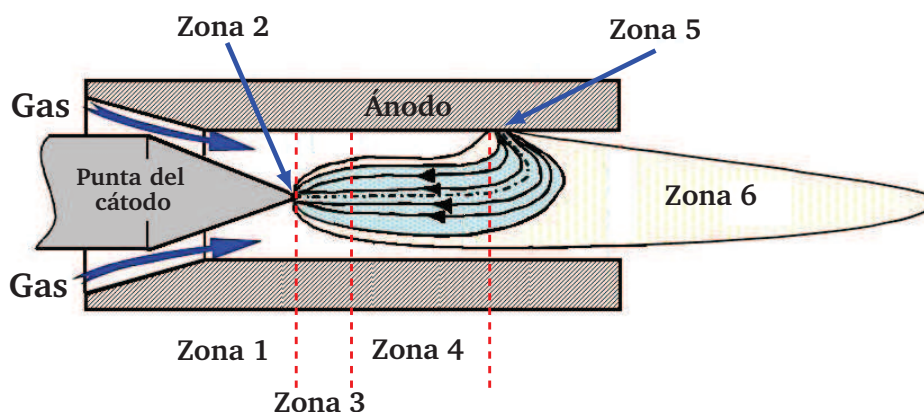


Figura 1.10. Esquema de la formación del arco dentro de la antorcha [21, 22]

- La **zona 1** corresponde a la inyección del gas que generalmente es: argón, hidrógeno, nitrógeno, helio o mezclas entre ellos y además corresponde a la forma de inyección de estos gases que dependiendo si es axial o radial, ya que ésto afectará el flujo y comportamiento del plasma. Normalmente para la proyección de la circona por APS, el gas de plasma usado es generado por una mezcla de Ar-H₂ (25 % de H₂ en volumen), que corresponde a un buen comportamiento entre sus propiedades térmicas (conductividad), la viscosidad y la cantidad de movimiento del plasma para el arrastre de las partículas. En efecto, el argón es un gas pesado que permite una buena transferencia de cantidad de movimiento entre las partículas y el plasma, como también le proporciona velocidad al jet de plasma [15, 24]. El hidrógeno, a su vez, mejora la transferencia de calor y aumenta su entalpía. También, es común elaborar recubrimientos de circona, adicionando helio generando un plasma ternario (Ar-He-H₂).

- La **zona 2** corresponde a la zona de emisión de los electrones en la punta del cátodo necesaria para el funcionamiento del arco eléctrico. Los electrones son emitidos desde la zona de unos pocos mm² y la densidad de corriente emitida puede ser calculada, dentro de una primera aproximación, por la ecuación de Richardson-Dushman (Ecuación 1.1).

$$J = A \cdot T^2 \cdot e \left(-\frac{e \cdot \Phi}{k \cdot T} \right) \quad (1.1)$$

donde J es la densidad de corriente (A/m²), A es una constante que depende del material utilizado (A/m² K²), e es la carga del electrón, Φ es el potencial de extracción del material (4,5 eV para el tungsteno puro y 2,5 eV para el tungsteno dopado con ThO₂ con 2% en masa), T la temperatura (K) y k es la constante de Boltzmann.

Con el fin de tener una alta densidad de corriente, la temperatura T debe ser grande (> 3500 K), lo que implica el uso de los materiales refractarios como el tungsteno. La zona catódica puede alcanzar temperaturas superiores a 3800 K y esto podría alcanzar la fusión del cátodo. Por esta la razón, el cátodo es fabricado con un material de tungsteno dopado con óxido de torio para disminuir el potencial de extracción (Φ). De hecho, el tungsteno dopado comparado con tungsteno puro reduce la temperatura en unos cientos grados Kelvin (para una misma densidad de corriente), lo que disminuye el tamaño de la zona de fusión y por lo tanto acorta la tasa de erosión del cátodo [15].

- La **zona 3** corresponde al inicio de la columna del arco caracterizada por un flujo laminar. Esta zona está delimitada por una capa isotérmica dentro de la cual ($T > 7500 - 8000$ K), la conductividad eléctrica del gas es lo suficientemente alta para permitir el paso de la corriente. La temperatura mínima requerida para el flujo de corriente depende de la naturaleza de los gases utilizados. El expansión de la columna del arco está influenciado por el modo de inyección del gas, la geometría del cátodo, el diámetro interior de la boquilla, la naturaleza y el flujo másico del plasma.
- La **zona 4** corresponde al desarrollo de la columna del arco. Esta zona, la turbulencia nace gradualmente en la periferia de la columna del arco, favoreciendo la mezcla entre el gas frío y el plasma que se está formando.
- La **zona 5** es donde se acopla el arco en el ánodo permitiendo completar el circuito eléctrico. El acoplamiento se produce cuando la capa fría que rodea la columna del arco es suficientemente calentada. La superficie de acople anódica que es pequeña (unas décimas de mm²) se produce por el calentamiento intenso que conduce a una fusión localizada, hasta incluso evaporación del material que constituye el ánodo. Incluso el agua

de refrigeración a presión que no se puede descargar fácilmente, la corriente impuesta localmente en el ánodo (pueden superar los 109 W/m^2). La integridad de la boquilla no se puede conservarse si el punto de unión se mueve continuamente (que se produce naturalmente).

- En la **zona 6** se encuentra en el flujo de plasma que va a extender hasta formar el dardo de plasma a la salida de la boquilla.

1.2.4. Proyección térmica por llama oxiacetilénica

En este método de proyección térmica, la llama utilizada para el calentamiento del material a aplicar es producida por una mezcla de oxígeno y un gas combustible que generalmente es acetileno, propano, propileno o metilacetileno propadieno, lo cual genera atmósferas carburantes, neutras y oxidantes [18, 25, 26]. Entonces en este proceso, la fuente de calor es producida por una reacción química de los gases y la utilización de ellos depende de su poder calorífico, la velocidad de propagación y la máxima temperatura que alcanza la llama. En la Tabla 1.3 se puede observar que la mezcla entre el acetileno y el oxígeno alcanza la más alta temperatura de combustión y ésta es una de las principales razones por la que es utilizada en el proceso de proyección térmica por llama.

Tabla 1.3. Máxima temperatura de las fuentes de calor [27]

| Fuente de calor | Temperatura aproximada de combustión estequiométrica (°C) |
|-----------------------------------|---|
| Propano-oxígeno | 2526 |
| Gas natural-oxígeno | 2538 |
| Hidrógeno-oxígeno | 2660 |
| Propileno-oxígeno | 2843 |
| Metilacetileno/propadieno-oxígeno | 2927 |
| Acetileno-oxígeno | 3087 |

El cambio en la temperatura de la llama puede ser obtenida con diferentes combustibles y la relación del combustible con con el oxígeno, donde teóricamente la mejor relación (en volumen) para generar una llama de alta temperatura entre el acetileno y el oxígeno es una relación de 1:1,5 respectivamente, como se puede observar en la Figura 1.11.

La buena eficiencia energética del acetileno se debe gracias a su entalpía de formación por mol (8.714 kJ/kg por C_2H_2) que es liberada por su descomposición durante la combustión con el oxígeno. La combustión total con el oxígeno es realizada en dos etapas. La primera

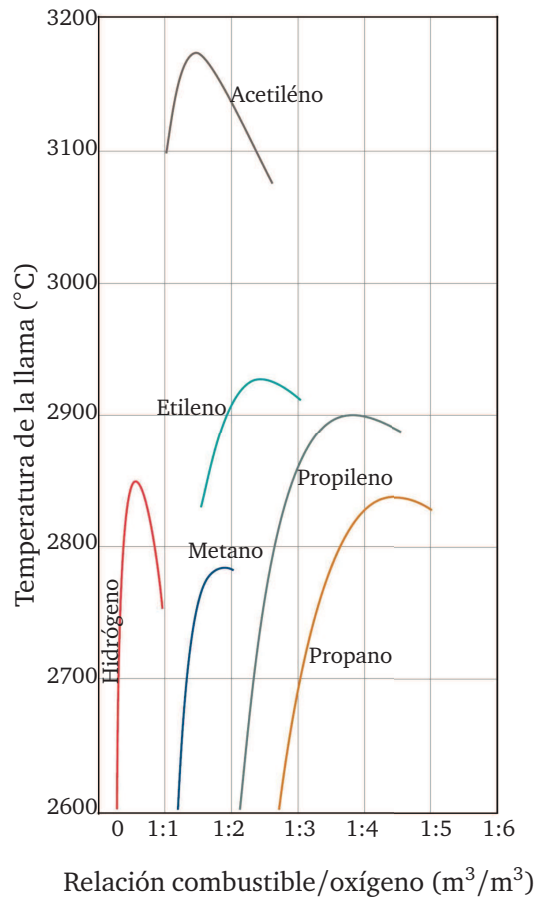
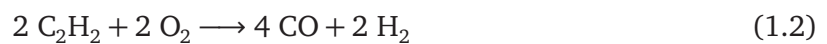


Figura 1.11. Temperatura de diferentes tipos de llama y su relación combustible–oxígeno [27].

reacción es incompleta y se produce entre las cantidades molares casi iguales entre el oxígeno y el acetileno formando el monóxido de carbono e hidrógeno como se muestra en la reacción de la Ecuación 1.2



Dado que la temperatura de ignición del acetileno en oxígeno es de 300 °C, es necesario tener una fuente de calor externa para iniciar la reacción. Normalmente se utiliza una chispa producida por un arco eléctrico o por fricción para iniciar la combustión. El resultado es una llama en la que se puede distinguir tres zonas (Figura 1.12):

- Una zona de mezcla de gases que tiene una forma de dardo cónico que se produce de una mezcla física entre el combustible y el oxígeno. En esta zona se desarrollan las reacciones iniciales de combustión.

- Un dardo de color azul producido por la reacción de combustión con una temperatura cercana a 3200 °C. Esta área se conoce como la zona primaria o llama primaria y se utiliza para el tratamiento de las partículas proyectadas, ya que presenta la temperatura más alta.
- La zona menos luminosa es comúnmente llamada “penacho” y es producida por la reacción del hidrógeno (H₂) con el oxígeno del aire alrededor de la llama primaria. En esta zona se produce una llama secundaria (o zona más fría) debido a la presencia de dióxido de carbono y vapor de agua, como se presenta en la reacción espontánea de la Ecuación 1.3 [26].

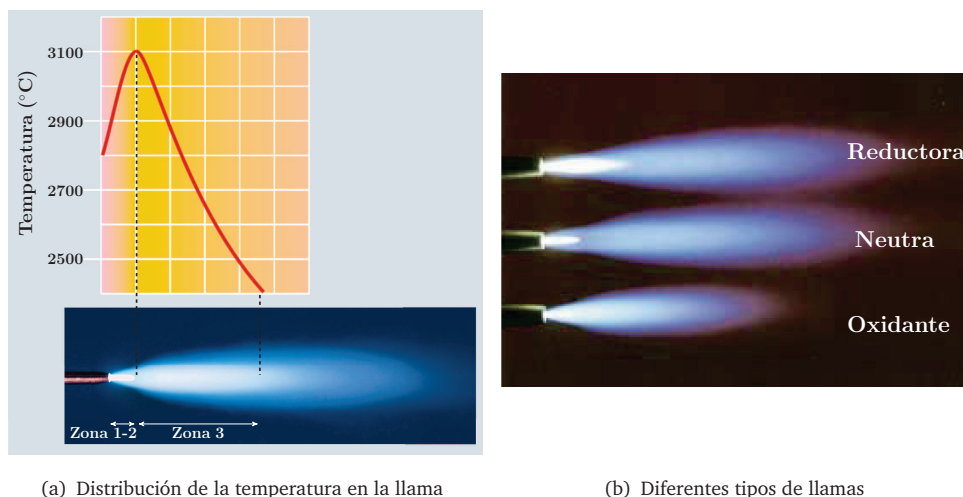
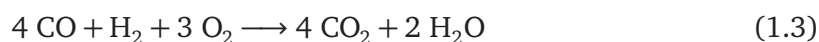
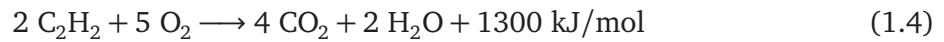


Figura 1.12. Distribución de la temperatura en la llama y sus tipos [27].

La temperatura de la llama disminuye cuando ésta se aleja de la boquilla de la antorcha debido a que la concentración de hidrógeno disponible para reaccionar con el oxígeno en el aire es más baja (véase Ecuación 1.3) y por lo tanto el calor producido por esta reacción es menor (Ver Figura 1.12(a)). Teniendo en cuenta la disipación de energía en esta zona de la llama (zona 3), las partículas pueden perder algo de la energía adquirida en la llama primaria. Por lo tanto, es importante limitar el tiempo de residencia de las partículas en esta zona.

La combustión total de la reacción se presenta en la Ecuación 1.4, donde 2.5 mol de oxígeno son necesarias para cada mol de acetileno. Sin embargo, para producir una llama neutra, es necesario suministrar a la antorcha cantidades equimolares de oxígeno y acetileno para producir una reacción primaria y entonces para que se produzca la reacción secundaria, la falta de oxígeno es tomada del aire que rodea la llama [18].



Es importante conocer que es posible cambiar la temperatura máxima de la llama mediante el cambio de las proporciones relativas de los gases introducidos a volumen constante, es decir, de acuerdo con la reacción química de la Ecuación 1.4. Por tanto, la entalpía puede ser diferente y puede generar cambios de temperatura en la llama. El oxígeno del aire ayuda a mantener la reacción y puede cambiar la estequiometría de la llama. En el caso de un exceso de oxígeno, genera una “llama oxidante” y la cantidad de energía liberada es mayor haciendo que la llama se vuelva más intensa y como consecuencia su temperatura se eleva ligeramente. El penacho y el dardo se acortan en la llama emitiendo un sonido más fuerte y este exceso hace que la llama sea más azul. De esta forma según Arcondéguy, esta llama es apta para la proyección de polvos cerámicos [26].

En la literatura (revistas de alto índice de impacto) hay pocos trabajos relacionados a la elaboración de recubrimientos cerámicos por proyección térmica por llama de baja velocidad (Flame spray) a partir de polvos, como los que se mencionan a continuación:

- En los trabajos de Habib *et al.* [28], Kusoglu *et al.* [29] y Vargas *et al.* [18, 30] se analizaron los recubrimientos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y sus propiedades tribológicas.
- Arcondéguy estudió los materiales silico-aluminosos para elaborar recubrimientos para la industria del vidrio [26, 31, 32].
- Cano *et al.* elaboraron recubrimientos de Mullita- ZrO_2 [33] y de CaZrO_3 [34, 35] para su uso como barreras térmicas.
- En un trabajo de Santa *et al.*, uno de los recubrimientos estudiados estaba compuesto por Cr_2O_3 y además se comparó su resistencia a la cavitación-erosión con la de otros recubrimientos metálicos (Ni) y cermets [36].

Haciendo énfasis en los recubrimientos elaborados por llama para aplicaciones a alta temperatura (tema de ésta tesis), Cano *et al.* estudió el efecto del tipo de la llama en la microestructura de recubrimientos de CaZrO_3 . La morfología de los recubrimientos fue estudiada en función de cuatro tipos de llama, la cual se diferenciaba básicamente por su temperatura como consecuencia de la variación de la relación de gases. La antorcha oxiacetilénica utilizada por Cano fue la Castolin 8000 de la casa comercial Eutectic-Castolin[®]. El primer tipo de llama utilizada fue neutra (punto 1 de la Figura 1.13) y según los autores corresponde a la llama de más alta temperatura. Las muestras en el punto 2 y 4 fueron producidas usando temperaturas de llama más bajas, disminuyendo el flujo de acetileno en la llama de la antorcha (Ver Figura 1.13). La

relación acetileno/oxígeno fue variada entre 0.5 y 1, produciendo una temperatura máxima en la llama entre 2850°C y 3100°C como se muestra en la Figura 1.13. Esta Figura representa la temperatura de la llama adiabática calculada por el software desarrollado por C. Depcik [34].

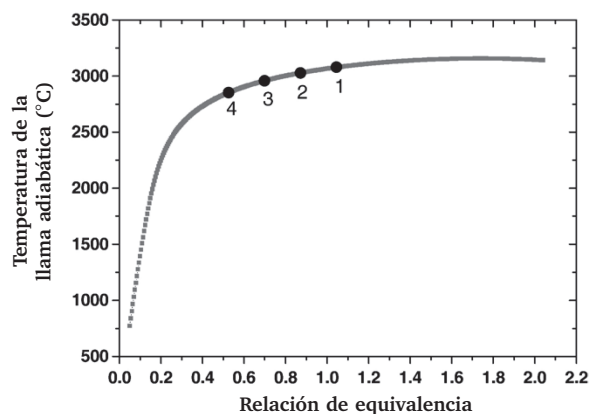


Figura 1.13. Temperatura de la llama adiabática en función de la relación de acetileno/oxígeno de la llama de combustión, calculada por Cano [34]

Cano *et al.* concluye que la llama neutra produce mejores características en la morfología de los recubrimientos de CaZrO_3 elaborados por llama oxiacetilénica, en términos de la porosidad y defectos (Ver Figura 1.14). Además los recubrimientos presentan una baja conductividad y difusividad térmica y por este motivo con catalogados como un buen candidato como recubrimiento utilizado para barreras térmica a moderadas temperaturas [34].

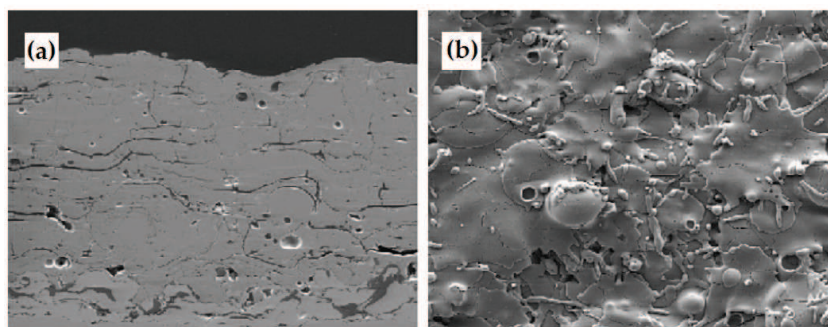


Figura 1.14. Recubrimiento de CaZrO_3 : (a) Sección transversal y (b) Superficie [34]

1.2.4.1. Funcionamiento de una antorcha de proyección térmica por llama

El funcionamiento de una antorcha de oxiacetilénica de una casa comercial (Castolin[®], Antorcha Terodyn 2000) se puede observar en la Figura 1.15. En el centro de la antorcha se transporta el

polvo mediante un gas de arrastre no combustible que lo conduce hasta la boquilla y luego a la llama.

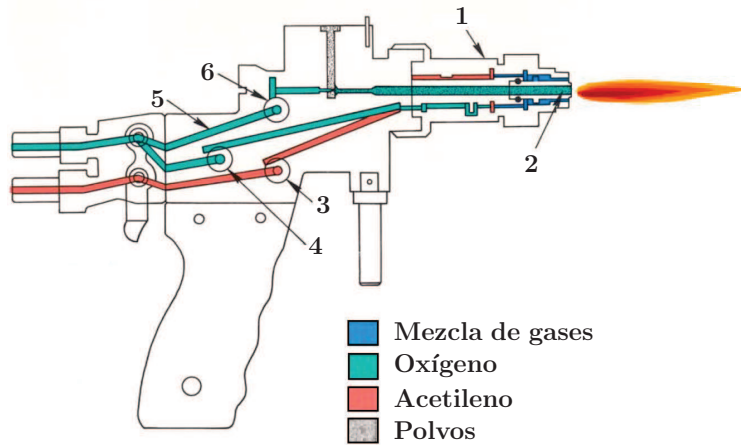


Figura 1.15. Antorcha de proyección térmica por llama oxiacetilénica. Partes: 1. Mezclador de gases, 2. Boquilla, 3. Válvula del combustible, 4. Válvula del oxígeno, 5. Gas de arrastre de los polvos y 6. Válvula del control del flujo de polvos. [37].

El gas más adecuado para el arrastre de los polvos y que presenta un carácter más inerte es el *argón*, el cual no modifica la estequiometría de la llama y además tiene una viscosidad (y coeficiente de resistencia) superior al del aire comprimido e incluso superior al nitrógeno (2.099×10^{-5} Pa s para el argón contra 1.716×10^{-5} Pa s para el aire comprimido y 1.675×10^{-5} Pa s para el nitrógeno, en condiciones estándar) [26].

Los dos gases reactivos (O_2 y C_2H_2) son inyectados separadamente y se mezclan en la boquilla y finalmente en su salida forman la combustión, como se ilustra en la Figura 1.15.

1.3. Recubrimientos nanoestructurados elaborados mediante proyección térmica

Los materiales nanoestructurados ofrecen una gran ventaja ya que pueden mejorar las propiedades, principalmente las físicas y mecánicas, que resultan de reducir los tamaños de grano del material a escalas de 100 a 1000 veces más bajas, comparados con los materiales actuales. Según la relación empírica de Hall-Petch, las propiedades mecánicas de un material generalmente mejoran cuando el tamaño de grano disminuye, por ejemplo en términos del esfuerzo de cedencia y de dureza, se puede expresar en la Ecuación 1.5 y Ecuación 1.6.

$$\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (1.5)$$

$$H = H_0 + k'd^{-1/2} \quad (1.6)$$

Donde σ_y y H corresponden al esfuerzo de cedencia y la dureza del material, respectivamente, y el subíndice 0 relaciona el esfuerzo de cedencia y la dureza con el tamaño de grano infinito del material; k y k' son constantes que representan el límite de grano como un obstáculo a la propagación de la deformación (para metales) o de las grietas (para cerámicos); y d es el tamaño de grano. Estas ecuaciones demuestran que cuando se reducen el tamaño de grano de niveles convencionales ($> 10 \mu\text{m}$ para metales y $> 1 - 2 \mu\text{m}$ para cerámicos) a niveles nanométricos ($< 1 \mu\text{m}$) la resistencia mecánica de los materiales pueden ser mejoradas [38].

Los recubrimientos elaborados por proyección térmica con estructuras a nivel nano y/o submicro-métrica están empezando a ser usados en la industria gracias a sus sobresalientes propiedades, como su alta resistencia al desgaste y mayor durabilidad en la aplicación como barreras térmicas cuando son comparados con los recubrimientos convencionales [38]. Actualmente, para obtener éstas estructuras nanométricas, se están utilizando los mismos equipos de proyección térmica pero usando una materia prima más elaborada (tamaños nanométricos).

Una de las principales dificultades en el procesamiento de partículas de tamaño nanométrico por proyección térmica es su inyección en el núcleo del flujo de alta entalpía del plasma o llama, ya que la fuerza de inyección de partículas tiene que ser del mismo orden que la impartida por el flujo de gas, como se describe en la Ecuación 1.7.

$$\text{Flujo del gas} = S \cdot \rho_g \cdot v_g^2 \quad (1.7)$$

donde S es la sección transversal de la partícula inyectada, ρ_g es la densidad del plasma y v_g es la velocidad del plasma. Por supuesto, los dos últimos términos de la ecuación pueden variar a lo largo de la trayectoria de las partículas en el chorro de plasma. La fuerza de arrastre de una partícula inyectada es proporcional a su masa (dependiente del cubo de su diámetro) y a la velocidad de flujo del gas de arrastre, la cual debe ser incrementada sustancialmente cuando el tamaño de partícula disminuye. Sin embargo, la velocidad del gas de arrastre puede interrumpir el chorro o jet de plasma cuando su flujo de másico es 1/5 veces superior al flujo de gas de formación del plasma. Por lo tanto, es prácticamente imposible inyectar partículas con tamaños $< 5 - 10 \mu\text{m}$ [39].

Hay cuatro posibilidades para solucionar este inconveniente de proyectar partículas nanométricas, las cuales han sido ampliamente descritas por Fauchais *et al.* [40, 41] y Pawlowski [42]. Estas cuatro técnicas consisten en proyectar:

1. Polvos de tamaño micrométrico fabricados a partir de la aglomeración de partículas de tamaño nanométrico y de esta forma pueden ser transportadas utilizando un sistema convencional de inyección a base de gas portador o de arrastre.
2. Una suspensión de partículas de tamaño nanométrico, reemplazado el gas portador por un líquido.
3. Aleaciones complejas (5 a 10 componentes) que tienen bajas velocidades de enfriamiento crítico para formar vidrio metálico que cuando son aplicadas por proyección térmica, éstas dan como resultado un recubrimiento con fases amorfas. Luego de un tratamiento térmico, abajo de su temperatura de cristalización y debido a que la velocidad de difusión es muy baja, se forman estructuras nanométricas.
4. Precursores en solución que reaccionan durante su entrada al plasma o llama para formar partículas de tamaño nanométrico.

A continuación se describen mejor las dos primeras técnicas mencionadas anteriormente, ya que son temas principales en la que está enmarcado ésta investigación.

1.3.1. Proyección térmica a partir de polvos micrométricos con partículas nanométricas aglomeradas

Las partículas que normalmente se utilizan en el proceso de proyección térmica convencional tiene una distribución de tamaño entre 10 y 100 μm , es decir son microscópicas. En el proceso de proyección térmica es necesario que las partículas nanométricas sean aglomeradas para poder utilizarlas con un distribuidor de polvos normal con fin de alimentar el polvo a la zona caliente de la antorcha [38]. Normalmente, la técnica que se utiliza para aglomerar las partículas nanométricas se conoce como *spray-drying* (aspersión-secado), la cual se realiza mediante la atomización de una suspensión con partículas finas dispersadas, un ligante y agua que luego durante su vuelo, las gotas son secadas mediante una corriente de gas caliente (normalmente aire), lo que hace se aglomeren y formen partículas de tamaño micrométrico. Al final del proceso, se debe realizar un tratamiento térmico ya que las partículas aglomeradas no exhiben una buena cohesión [41]. En la Figura 1.16a se puede observar una imagen de microscopio electrónico de barrido (MEB) de la morfología de una partícula de óxido de titanio (TiO_2) aglomerado, la cual tiene una forma de rosquilla y en su superficie (Ver Figura 1.16b) se puede observar la estructura nanométrica proveniente de la materia prima.

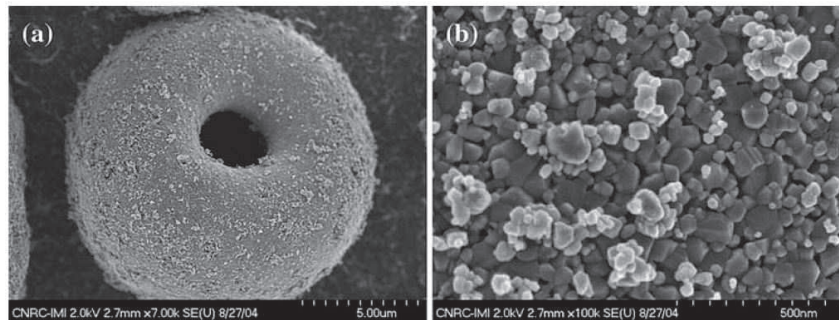


Figura 1.16. (a) Partícula de TiO_2 fabricada por aglomeración (b) Superficie de la partícula [38].

El proceso de proyección térmica está intrínsecamente asociado con la fusión de las partículas. En particular, los materiales cerámicos son extremadamente difícil de fundir para producir recubrimientos mediante proyección térmica y por tanto es necesario alcanzar un cierto grado de fusión para lograr un suficiente nivel de adhesión y cohesión entre las partículas cuando golpean el sustrato y al final formar el recubrimiento. Este es un desafío para los polvos de nanoestructurados porque si todas las partículas de polvo son totalmente fundidas en la proyección térmica, todo el carácter nanoestructural de las partículas de polvo desaparecerá, y por lo tanto el recubrimiento no exhibirá ninguna característica nanoestructural relacionada con la de la materia prima inicial. Si es logrado un cierto grado de fusión, la microestructura del recubrimiento estará formado por partículas de la materia prima semi-fundidas que se propagan a lo largo de la microestructura del recubrimiento y estarán rodeadas de partículas totalmente fundidas que actuarán como ligante, manteniendo así la integridad del revestimiento. Como estos recubrimientos están formados por una mezcla de splats o lamelles que están totalmente fundidas y otras que están en estado semi-fundido, algunos autores describen que estos recubrimientos exhiben una microestructura “*bimodal*” como se puede observar en la Figura 1.17(a). En la Figura 1.17(b) se muestra un ejemplo de la estructura bimodal de un recubrimiento de YSZ elaborado por APS, la cual en el centro preserva la estructura nanométrica proveniente del polvo de aglomerado (zona 2) y en la parte superior e inferior (zona 1) se observa la fusión total de las partícula durante la proyección térmica.

1.3.2. Proyección térmica a partir de suspensiones

Entre todos los tipos de proyección térmica, el proceso de proyección térmica por plasma a partir de suspensión (conocida como SPS¹) y por HVOF es relativamente nuevo y todavía se encuentre en desarrollo. Esta técnica permite proyectar polvos de tamaños a escalas submicrométricas y

¹Por su siglas en ingles: “Suspension Plasma Spraying”

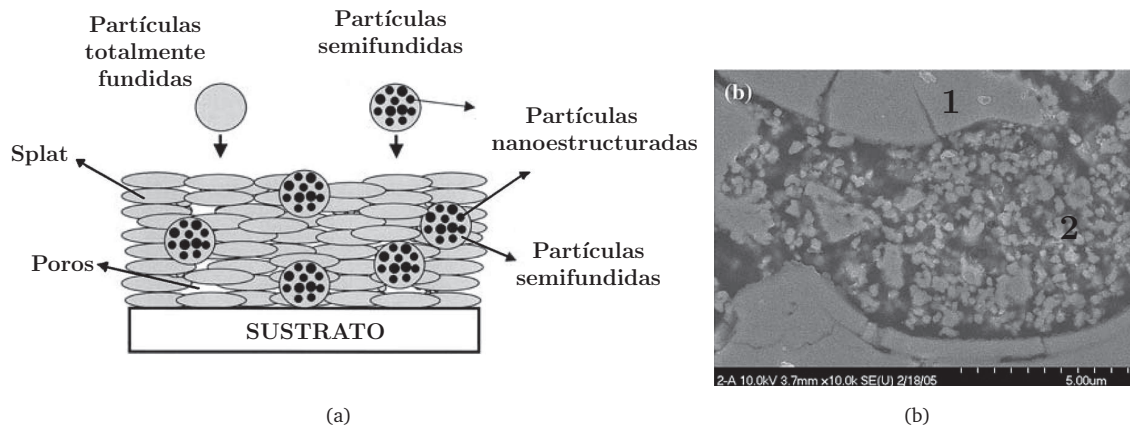


Figura 1.17. (a) Esquema de la sección transversal de la bimodal microestructura de un recubrimiento. (b) Recubrimientos de YSZ elaborados a partir de polvos nanoaglomerados que presentan un estructura bimodal (10.000X): 1. Micrométrica 2. Nanométrica. [38].

nanométricas. Al utilizar éste tipo de partículas ya es una ventaja importante en comparación con la proyección convencional por plasma y HVOF, debido a que éstas técnicas solo utilizan polvos de tamaño micrométrico [22]. Los pioneros en este campo fueron Gitzhofer y Bouyer de la Universidad de Sherbrooke (Canadá), ya que en 1997 presentaron una patente con respecto a la inyección de una suspensión en un plasma de Radio Frecuencia. Al mismo tiempo, Berndt y Karthikeyan de la Universidad de SUNY (Nueva York, EE.UU.) comenzaron a publicar los primeros resultados de sus investigaciones sobre la síntesis de un polvo de tamaño nanométrico y su utilización para la elaboración de recubrimientos por proyección térmica a partir suspensiones [22].

En los recubrimientos elaborados por ésta técnica, la suspensión es inyectada preferiblemente a la zona de alta temperatura del jet de plasma o llama, donde la aglomeración de las partículas (generalmente cerámicas y nanométricas) es controlada por acción mecánica (agitadores) o por acción química (mediante dispersantes o defloculantes). Posteriormente cuando la suspensión interactúa con el jet de plasma o llama, ésta se desintegra y forma pequeñas gotas para luego evaporarse dejando que las partículas nanométricas entren en contacto para luego fundirse o semifundirse (Ver Figura 1.18).

Finalmente la partículas nanométricas fundidas o semifundidas son proyectadas a una alta velocidad hacia el sustrato para formar el recubrimiento caracterizado por su bajo espesor (normalmente entre 20 – 70 μm) con respecto a los convencionales. Un esquema general del proceso a partir de suspensiones se puede ver en la Figura 1.19.

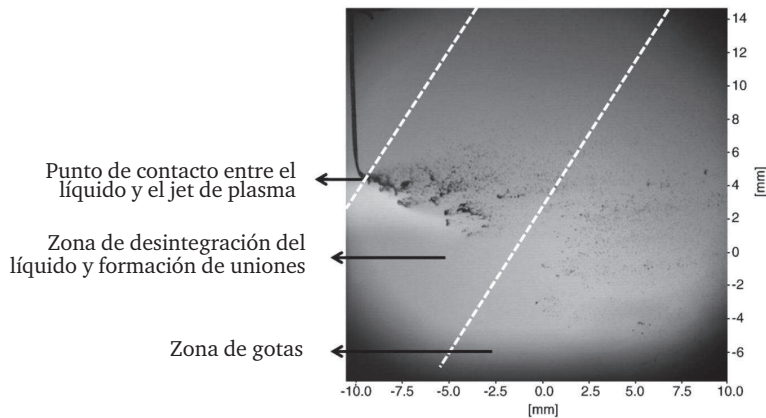


Figura 1.18. Interacción entre el líquido y el jet de plasma [43]

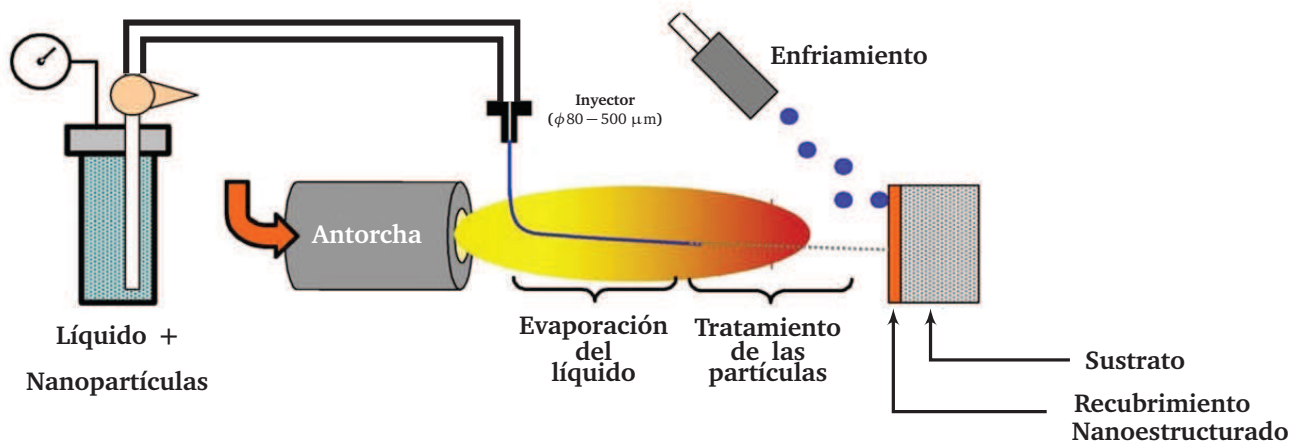


Figura 1.19. Esquema de proceso de proyección térmica a partir de una suspensión [44]

Entre los parámetros importantes que se deben tener en cuenta en la formulación de las suspensiones son el potencial zeta, el punto isoelectrico, la viscosidad y el control en la sedimentación de las partículas. Definitivamente las suspensiones juegan un rol muy importante en esta aplicación y ellas tienen que:

- Ser alimentadas por un sistema neumático o una bomba peristáltica por el tiempo del proceso.
- Ser transportadas sin interrupción a la antorcha.
- Ser inyectada a través de una boquilla calibrada o un atomizador.
- Durante la proyección, no deben enfriar intensamente del jet de plasma o llama.

Adicionalmente, algunas especificaciones que se deben tener en cuenta cuando se trabaja con suspensiones, son clasificadas en la Tabla 1.4.

Tabla 1.4. Especificaciones de las suspensiones para proyección térmica [43]

| Propiedad | Especificaciones | Observaciones |
|---------------------------------|--|---|
| Dispersión y estabilidad | La suspensión debe ser estable y las pequeñas partículas no se deben aglomerar. | La propiedad debe mantenerse durante el tiempo de almacenamiento y del procesamiento (varias horas) |
| Sedimentación | La fase sólida no debe caer en una forma gravitacional sobre el fondo del tanque de almacenamiento y durante el procesamiento. | Puede ser modificada por: el pH de la suspensión y el dispersante. |
| Viscosidad | Depende de la identidad en los sistemas de transporte y el inyector. Los valores de $\eta < 100$ mPa.s son citados en la literatura. | Puede ser modificada por: el contenido del porcentaje de sólidos y el tamaño de las partículas. |
| Interacción con el plasma/llama | El agua enfría el jet o llama y en cambio el alcohol calienta el sistema. | Puede ser modificada: elección de suspensión (agua, alcohol) y flujo de la suspensión. |

Durante la proyección térmica a partir de suspensiones, una gran cantidad de observaciones experimentales describen que el fenómeno de interacción de la suspensión durante la elaboración de los recubrimientos tiene los siguientes estados: rompimiento aerodinámico de la suspensión, evaporación del líquido, sinterización de los finos, fusión de los sólidos finos y sinterización de los aglomerados y finalmente, el impacto y apilamiento de las partículas sobre el sustrato lo que va a formar el recubrimiento, tal como se ilustra en la Figura 1.20.

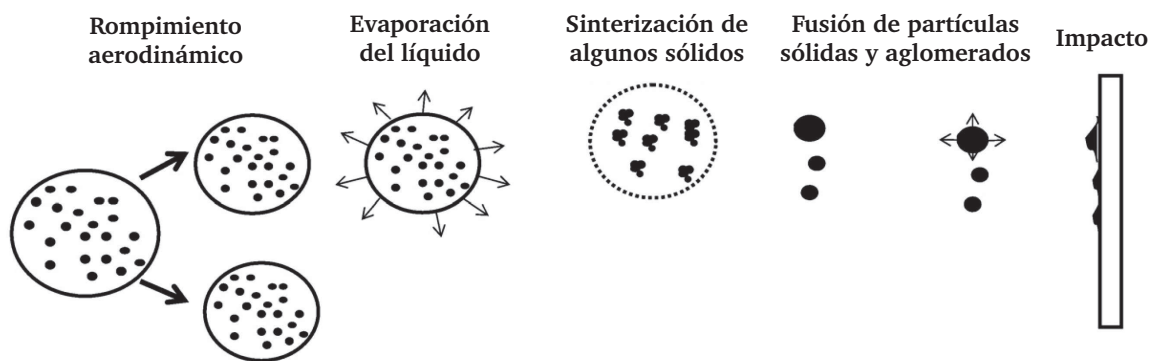


Figura 1.20. Evolución de las gotas de suspensión a alta temperatura dentro del plasma o la llama [43]

El transporte de las suspensiones se realiza por medio de un tanque presurizado o por medio de una bomba peristáltica. Los sistemas con un tanque presurizado permite controlar la velocidad de inyección mediante el control de la presión del gas. Por otro lado, el sistema con dos bombas peristálticas hacen posible elaborar recubrimientos con multicapas gracias al control de su rotación [42]. Actualmente, el líquido, sea una suspensión o una solución, puede ser inyectado por medio de una boquilla con un tamaño entre 0.05 - 1.2 mm de diámetro o por un sistema atomizador.

Por otro lado, la fragmentación experimentado por las gotas o inyección de un líquido ha sido ampliamente estudiado en el campo de la mecánica de fluidos, donde se explica muy bien el fenómeno de la interacción de un gas frío que impacta un chorro de un líquido. Estos resultados han sido tomados como una primera aproximación para la interacción del gas caliente (plasma o llama) con la suspensión que se va a utilizar para elaborar el recubrimiento. Cuando el líquido entra en el flujo de plasma o llama se somete a fuerzas de cizallamiento y su fragmentación depende del número adimensional Weber, We , el cual expresa la relación de las fuerzas de inercia y las fuerzas de tensión superficial ejercidas por el líquido, tal como se expresa en la Ecuación 1.8:

$$We = \frac{\text{Fuerza de inercia}}{\text{Fuerzas de tensión superficial}} = \frac{\rho_g \cdot v_r^2 \cdot d_l}{\sigma_l} \quad (1.8)$$

donde ρ_g es la densidad del gas, v_r es diferencia entre la velocidad relativa del gas y el líquido, d_l es el diámetro de la gota y σ_l es la tensión superficial del líquido [41]. El modo de fragmentación de las gotas de la suspensión tiene una fuerte influencia sobre la termocinética de las partículas debido a que determina en gran parte el tiempo de la fragmentación y el tamaño de las gotas residuales [45]. Así, dependiendo del valor de We , se puede identificar diferentes regímenes de la fragmentación o rompimiento aerodinámico del líquido, tal como se muestran en la Tabla 1.5.

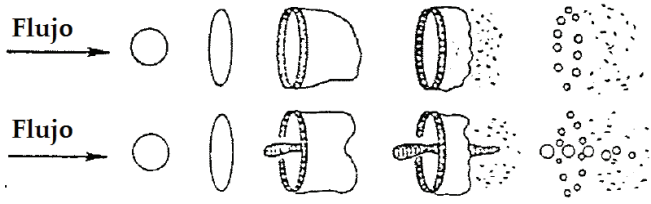


Un gota dentro de un flujo de plasma está sometida a dos fuerzas principales: la fuerza aerodinámica que permite la desintegración de la gota en el plasma y la fuerza de tensión superficial que se opone a la otra fuerza, tal como se muestra en la Ecuación 1.9:

$$\begin{aligned} \text{Fuerza aerodinámica: } F &= \frac{\pi}{8} C_D \rho v^2 \\ \text{Fuerza de tensión superficial: } F_g &= \pi D \sigma \end{aligned} \quad (1.9)$$

donde C_D es la fuerza de arrastre del plasma. Cuando la fragmentación del líquido es asumida como completa, la fuerza de tensión superficial es igual a la fuerza de arrastre del plasma y de esta manera se puede calcular el diámetro mínimo promedio d_{min} de un líquido dentro del plasma, tal como lo muestra la Ecuación 1.10:

$$d_{min} = \frac{8 \sigma_l}{C_D \rho v^2} \quad (1.10)$$

Tabla 1.5. Regímenes de la fragmentación del líquido [22, 41, 46]

| Régimen | Comportamiento |
|------------------|--|
| $10 < We < 100$ | <p>La fragmentación es típica como una “bolsa”. La gota entra en resonancia con el flujo. El tiempo de fragmentación es largo y el fenómeno es significativo. Cuando el valor de We se encuentra entre 50-100, dentro de la “bolsa” aparece un chorro de líquido en el centro.</p>  |
| $100 < We < 350$ | <p>La gota se aplana y filamentos de líquido se forman en sus orillas para luego desprenderse.</p>  |
| $We > 350$ | <p>La superficie de la gota sufre una formación en forma de olas. Cuando la amplitud de estas oscilaciones es lo suficientemente fuerte, la gota se rompe y hay una fragmentación catastrófica.</p>  |

Utilizando la anterior ecuación para un plasma de Ar-H₂, Fauchais *et al.* [47] encontraron que el etanol puro forma una gota con un diámetro mínimo de 3 μm, lo cual es una variable importante a tener en cuenta en el momento de elaborar los recubrimientos por SPS.

Es importante resaltar que en los jet de plasma o llama, cuando la fragmentación se produce en la periferia de chorro, las gotas se evaporan pero su contenido va a ser pobremente tratados ya que no alcanzan la zona de más alta temperatura. Por ejemplo, en las suspensiones, cuando las partículas sólidas contenidas dentro de las gotas y posteriormente éstas no se funden, van a crear aglomerados que van a quedar incrustados dentro de microestructura del recubrimiento. La velocidad de las gotas o de la inyección de líquido también juegan un papel importante en la penetración del líquido dentro del jet de plasma o llama, como se ilustra en la Figura 1.21 en un jet de plasma de Ar-He [41]. El cono de dispersión del líquido para una velocidad de inyección de 33.5 m/s está más cerca del eje central del plasma que la inyección realizada a 26.6 m/s (Ver Figura 1.21), ya que no está muy influenciado por los esfuerzo cortantes inducidos por el plasma, por lo tanto las partículas van a ser mejor tratadas a una velocidad de 33.5 m/s ya que ingresan a la zona de más alta temperatura. Además, comparando con otros tipos de plasma,

raramente el plasma formado por Ar-He es más estable que el formado por Ar-H₂ cuando se inyecta una suspensión.

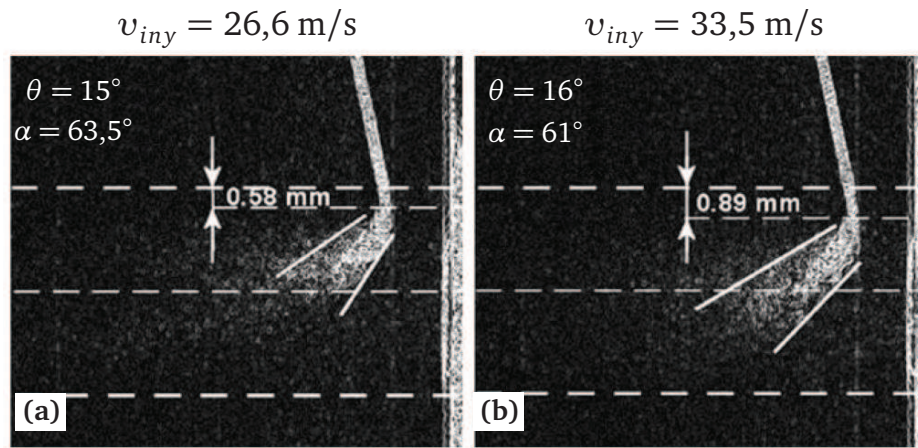


Figura 1.21. Evoluciones del ángulo de dispersión θ y el ángulo de desviación α de las gotas en el plasma DC (Ar-He: 30–30 l/min, Voltaje = 40 V, I = 700 A). Suspensión de etanol con 7% en peso de partículas, con una velocidad de inyección: a) 26.6 m/s, b) 33.5 m/s [41]

1.3.2.1. Ejemplos de trabajos de recubrimientos elaborados por SPS

En la Universidad de Limoges (Francia) se han realizado varias tesis con respecto al entendimiento de la elaboración de recubrimientos por ésta técnica [3, 11, 21–23, 45].

Romain Vert *et al.* [45] han estudiado la influencia de la rugosidad del sustrato en la elaboración de recubrimientos por SPS, concluyendo que la rugosidad afecta notablemente la arquitectura del recubrimiento y un alto valor es nefasto para la construcción de un recubrimiento homogéneo y su cohesión, como se muestra en la Figura 1.22. Un efecto de sombra es generada por los picos de rugosidad sobre los valles de la superficie produciendo variaciones en el espesor de la capa. Este efecto se incrementa cuando aumenta el espesor del recubrimiento y así provoca la pérdida total del recubrimiento.

También, Vert estudió la influencia del diámetro del inyector (150, 200 y 250 μm) en la construcción de los recubrimientos por SPS, concluyendo que no hay una diferencia notable entre ellos (Ver Figura 1.23). La cohesión de las partículas fundidas dentro de la microestructura del recubrimiento es similar siendo diferente la cantidad de material que impacta el sustrato (en función del diámetro del inyector), por lo que la energía del flujo de plasma es suficiente para tratar la suspensión inyectada: evaporación del agua o etanol y después la fusión de las partículas. Sin embargo, el espesor depositado en cada recubrimiento cambia debido a que el material tratado aumenta con las mismas pasadas de la antorcha.

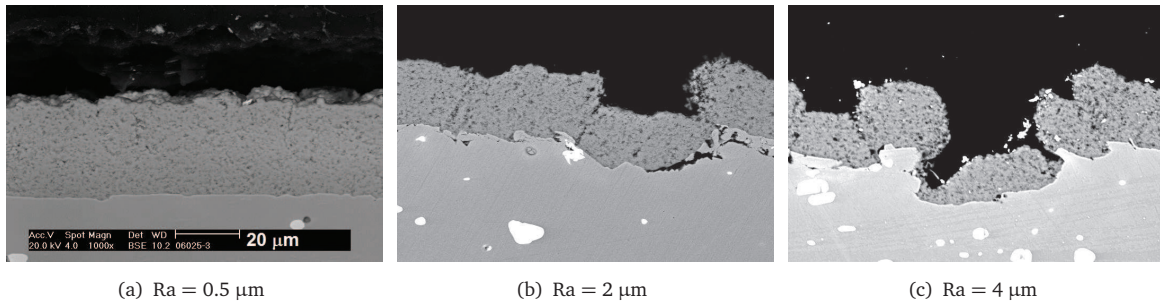


Figura 1.22. Influencia de la rugosidad del sustrato en la construcción de recubrimientos de SPS de circonita, 1000X [45]

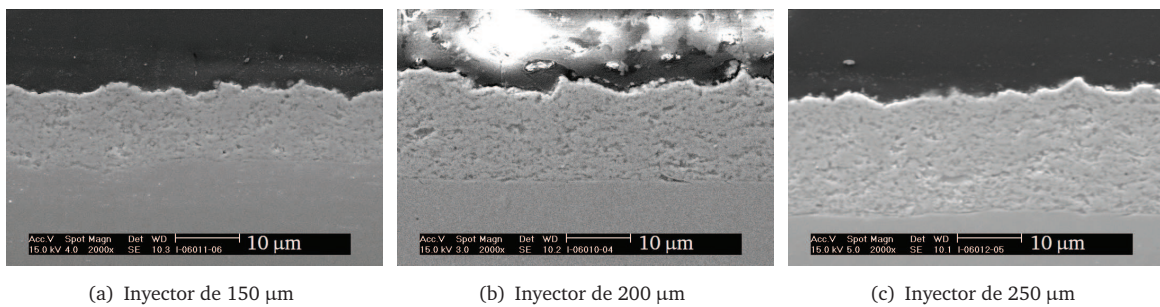


Figura 1.23. Influencia del diámetro del inyector en la construcción de recubrimientos SPS de circonita [45]

Darut *et al.* estudió los recubrimientos de YSZ para aplicaciones tribológicas y además les agregó partículas de SiC para mejorar su resistencia al desgaste [48]. En la Figura 1.24(a) se puede observar la sección transversal de uno de los recubrimientos de YSZ elaborados por Darut *et al.* y en la Figura 1.24(b) se muestra que la adición de partículas de SiC mejora su resistencia al desgaste.

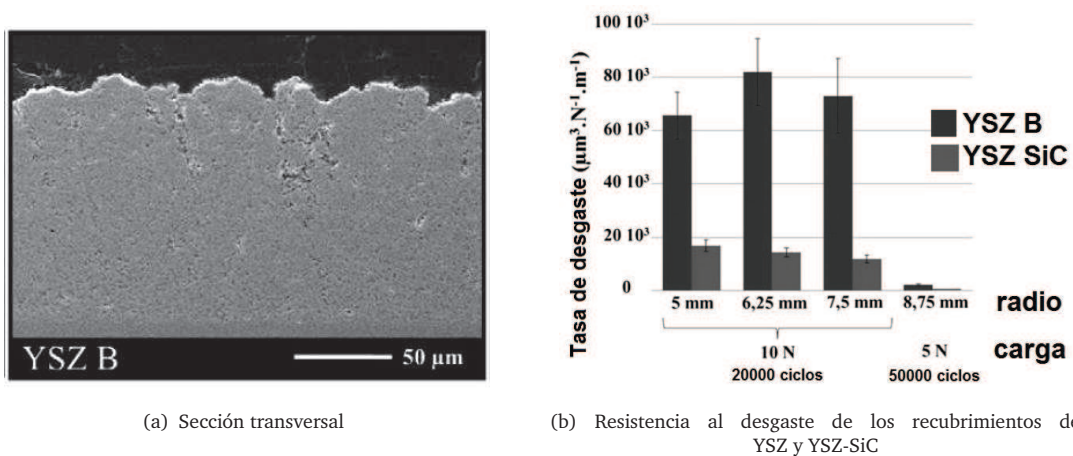


Figura 1.24. Recubrimientos de YSZ elaborados por SPS y su resistencia al desgaste [48]

1.4. Aplicaciones de los recubrimientos elaborados mediante proyección térmica a base de circonita

1.4.1. Recubrimientos como barreras térmicas

Los recubrimientos aplicados para proteger a los metales a alta temperatura son conocidos como “barreras térmicas”, los cuales se caracterizan principalmente por tener:

- Un alto punto de fusión con una baja conductividad térmica.
- Alta estabilidad térmica frente a las transformaciones de fase entre la temperatura de trabajo y temperatura ambiente.
- Resistencia a la fatiga térmica y al choque térmico.
- Buena adherencia al sustrato metálico la cual es mejorada mediante la aplicación de la capa de anclaje.
- Una buena relación de su coeficiente de dilatación térmica con la del sustrato.
- Facilidad de aplicación y baja velocidad de sinterización de su estructura porosa a la temperatura de trabajo. [49].

Los recubrimientos elaborados como barreras térmicas pueden ser elaborados por proyección térmica (especialmente por APS) y suelen estar compuestos de un sistema de capas, en el cual sobre el sustrato (metálico), se aplica una capa de anclaje o intermedia y después una capa superior cerámica, siendo la más utilizada la circonita estabilizada con itria (YSZ) principalmente por su reducida conductividad térmica ($0.8 - 1.5 \text{ W/m K}$) [50]. Generalmente el material utilizado para obtener la capa intermedia es principalmente una aleación a base de níquel, la cual le confiere al sistema resistencia a la corrosión y a alta temperatura. Los recubrimientos de circonita son muy utilizados en la industria aeronáutica para alabes de turbinas, boquillas y barreras de combustión, y piezas para el transporte de gases. También son utilizados en la industria automotriz en motores diesel [49] y en diferentes componentes de máquinas que están expuestas a altas temperaturas como partes de hornos, conductos de extracción de gases calientes, etc. En el caso de la aplicación de estos recubrimientos en los álabes de turbinas y en los motores diesel permite incrementar la temperatura de los gases inyectados entre 100 y 150 °C, lo que se traduce en un incremento del rendimiento termodinámico y a la disminución de la temperatura de trabajo de la aleación protegida, aumentando así su vida útil [49].

1.4.1.1. Capa de anclaje o “bond coat”

Generalmente la capa de anclaje de la capa cerámica es elaborada a partir de polvos micro-métricos y en los últimos años polvos nanoaglomerados, los cuales están compuestos por los elementos como níquel, cobalto, cromo, aluminio e itria y que comúnmente son denotados como MCrAlY, donde M es remplazado por Ni o Co o una unión entre ellos [51]. En la literatura hay una gran cantidad de estudios dedicados al comportamiento de las capas de anclaje bajo oxidación a alta temperatura como de su corrosión en caliente [52–57]. El diagrama sugerido por Mom es muy utilizado en la literatura (Ver Figura 1.25), el cual muestra la relación de la resistencia a la oxidación y corrosión de diferentes materiales usados como capas de anclaje [51].

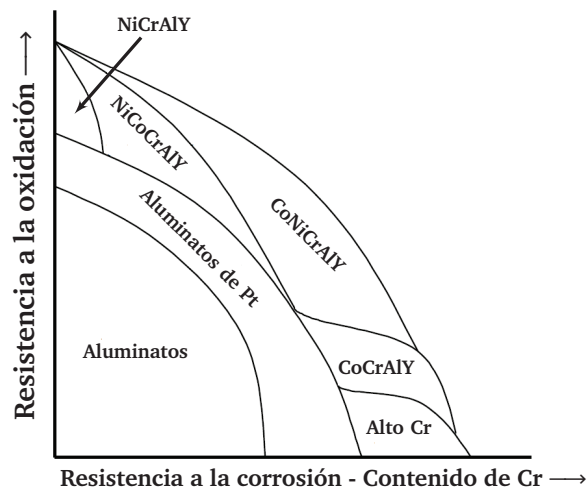


Figura 1.25. Relación entre la resistencia a la oxidación y la resistencia a la corrosión de materiales utilizados como bond coat [58]

La capa de anclaje o “bond coat” tiene dos funciones: proteger el sustrato metálico del ataque corrosivo de los gases calientes y además mejora la adherencia entre el sustrato y la capa cerámica [59]. La capa de anclaje es generalmente elaborada por las técnicas de plasma: atmosférico (APS), de baja presión (LPPS) o por vacío (VPS) y recientemente por HVOF.

Las aleaciones o recubrimientos elaborados a partir de la composición de la forma MCrAlY van a presentar sistemas de multifases. El cromo es usado para incrementar la resistencia a la corrosión del recubrimiento, especialmente contra la sulfidación. El aluminio forma una pequeña capa que crece lentamente, en forma de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ que aparece durante el servicio del TBC o durante la elaboración del recubrimiento cerámico y que se conoce con el nombre “óxido crecido térmicamente - TGO” [59, 60]. Es decir, en los sistema de los TBCs, esta capa TGO se presenta entre el recubrimiento cerámico y la capa de anclaje. Además, el TGO ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$) evita

la oxidación al interior de la capa de anclaje. Esta capa deseable de TGO, a veces es desarrollada entre 2 – 3 μm mediante procesos de tratamiento de térmico antes de aplicar la capa cerámica [59]. En algunos casos, cuando el TGO alcanza un espesor entre 8 – 10 μm durante condiciones de servicio, conduce a la delaminación del recubrimiento cerámico.

También, es importante que la capa de anclaje tenga un alto esfuerzo de fluencia a alta temperatura y un coeficiente de expansión térmica muy cercano al del sustrato, con el fin de minimizar los esfuerzos residuales generados durante los ciclos térmicos durante su servicio [61].

1.4.1.2. Falla en los recubrimientos utilizados como barreras térmicas

El principal obstáculo del uso de los recubrimientos como barreras térmicas es su tiempo de servicio. Generalmente la fallas ocurren por la delaminación del recubrimiento cerámico como resultado de la formación de grietas paralelas o adyacentes en la capa superior y a veces las fallas no tienen ninguna relación con las irregularidades (rugosidad) que se presentan entre el recubrimiento cerámico y la capa de anclaje o intermedia (Ver Figura 1.26). Aunque los mecanismos de falla en los TBCs todavía no se han comprendido completamente, la oxidación de la capa de anclaje y los esfuerzos térmicos son generalmente las principales causas de la falla en este tipo de recubrimientos [62].

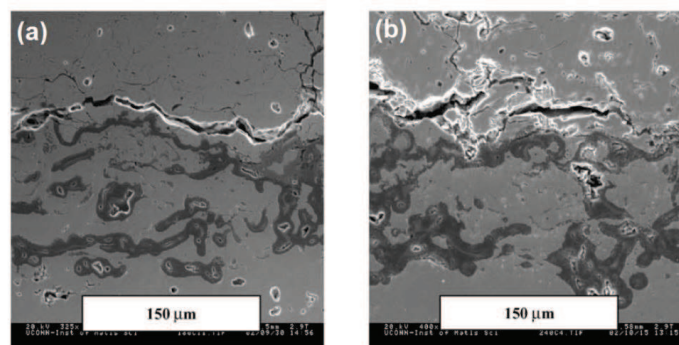


Figura 1.26. Sección transversal de un recubrimiento TBC con (a) 180 y (b) 240 ciclos térmicos realizados a 1151°C [62]

En la literatura hay un gran número de estudios sobre análisis de los esfuerzos y de la predicción de la vida útil en los recubrimientos utilizados como barreras térmicas [63–67].

El espesor del óxido crecido térmicamente (conocido como TGO) es muy difícil de medir ya que según Schlichting, encontró que el TGO no es uniforme en la interfase capa de anclaje/capa cerámica y además que ésta interfase presenta una alta ondulación que dificulta la medida

(Ver Figura 1.26) [68]. En este estudio después de realizar observaciones microestructurales se concluyen lo siguiente:

- Las interfases capa de anclaje/TGO y TGO/capa cerámica presentan una gran ondulación.
- El agrietamiento ocurre principalmente en las cresta de las ondulaciones de la capa de anclaje, como se muestra en la Figura 1.27.
- Durante el crecimiento del TGO, la separación entre el TGO y la capa de anclaje resulta de la delaminación del TGO en las crestas de la asperezas (Ver Figura 1.27).
- En las regiones ondulación, el agrietamiento se produce principalmente en la capa superior.
- Los modos de falla primaria en estos TBCs parecen estar asociados al agrietamiento de la interfase capa de anclaje/TGO, grietas en la capa superior y la vinculación de estos factores a la fractura del TGO.

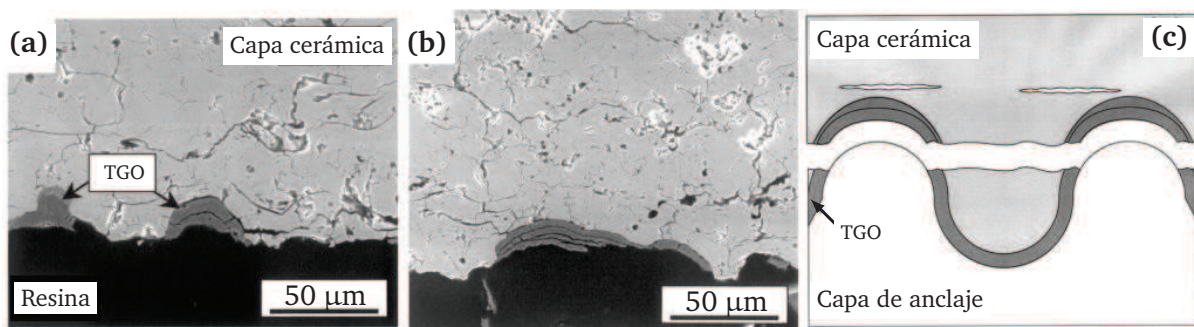
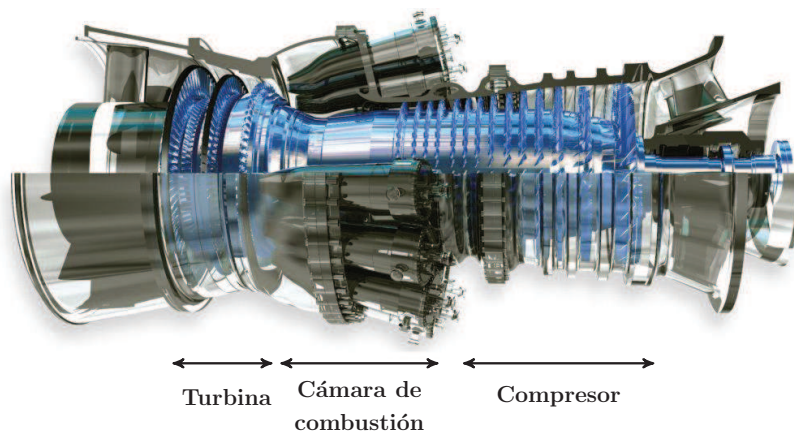


Figura 1.27. Sección transversal de la falla de un TBC (240 ciclos a 1121 °C): (a) y (b) Capa de anclaje oxidada (TGO) adherida a la capa cerámica (c) Esquema del posible modo de falla en los TBC elaborados por APS [68]

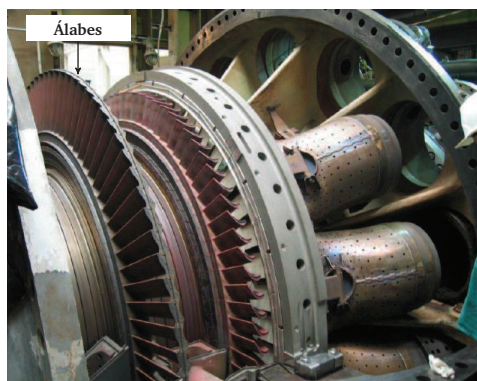
1.4.2. Las turbinas térmicas y los recubrimientos como barrera térmica

Una de las principales aplicaciones de las barreras térmica es en el campo de la turbinas térmicas en especial las turbinas a gas. Las turbinas a gas están compuestas de tres secciones como se muestra en la Figura 1.28(a). El aire se introduce y se comprime al pasar a través de los álabes del compresor y una vez comprimido pasa a la cámara de combustión donde se le añade combustible. De ésta manera la combustión produce un gas caliente, que aumenta la presión dentro de la cámara produciéndose una fuerte expansión del gas a su salida para luego pasar a la sección de la turbina (Ver Figura 1.28(a)). A medida que el gas pierde presión, gana velocidad dentro de la turbina y esta energía se aprovecha para que los álabes giren y al mismo tiempo se genere un trabajo mecánico sobre un eje que va acoplado a un generador eléctrico. Este generador mediante campos magnéticos convierte el movimiento mecánico en corriente

eléctrica mediante una bobina de cobre [61, 69]. En la Figura 1.28(b) se puede observar la parte de los álabes de la turbina y su cámara de combustión de una turbina a gas, donde sus partes están compuestas de materiales que tienen un recubrimiento cerámico que actúa como barreras térmicas [70].



(a) Partes de una turbina [71]



(b) Turbina a gas 7FA durante mantenimiento [61]



(c) Álabes [72]

Figura 1.28. Turbina a gas

1.4.2.1. Ambiente de trabajo de una turbina y los recubrimientos

Los componentes de las turbinas están expuestos en ambientes a altas temperaturas y también están sometidos a un amplio rango de esfuerzos mecánicos y térmicos, que adicionalmente se le suma el ambiente corrosivo y oxidante que pueden contener contaminantes tales como cloruros, sulfuros y partículas erosivas. El aluminio y el cromo que se presentan en la composición química en las aleaciones (aleaciones a base de níquel) de las turbinas son controlados a un nivel reducido (5-13% y 3.4 - 5% respectivamente) con el objetivo de obtener un buen

esfuerzo de fluencia a alta temperatura y una microestructura estable. Esta situación reduce la resistencia a la oxidación y corrosión del material. Por lo tanto, un recubrimiento cerámico apropiado es aplicado para proteger la superficie del componente a ambientes de oxidación y corrosión a alta temperatura [59]. En los sistemas de TBC, cuando las capas del recubrimiento del componentes de la turbina a gas son expuestos al oxígeno que contiene los gases a elevada temperatura, crea el óxido protector conocido como TGO, el cual ya fue expuesto en la anterior sección (Sección 1.4.1.1). El TGO sirve como barrera de difusión para que no se forme más óxidos al interior de la capa de anclaje. Algunas capas de TGO compuestas de Cr_2O_3 protegen a temperaturas superiores a 817°C mientras que la Al_2O_3 protege a todas las temperaturas superiores al punto de fusión de la aleación del álabe. Sin este tipo de óxidos protectores, el recubrimiento estará expuesto a una rápida degradación de su microestructura. Una escala de protección se puede mantener cuando Al, Si o Cr no bajan a un nivel crítico de 4-5 % en peso. Una rápida delaminación del TGO puede ser causada por la difusión de oxígeno al interior de la capa de anclaje. La presencia de impurezas en los gases calientes tales como los sulfuros pueden causar la ruptura y delaminación del TGO. La adición a la capa de anclaje de elementos como el itrio (Y) y hafnio (Hf) mejoran la adherencia del óxidos de aluminio o cromo, por consiguiente mejora la durabilidad del TGO y de la integridad de la capa.

La corrosión en caliente se presenta en las turbinas debido a la presencia de contaminantes en los gases tales como Na_2SO_4 , NaCl y V_2O_5 ya que combinados entre si forman una capa fundida, la cual destruye la protección generada por los óxidos de la superficie. La corrosión en caliente se presenta de dos tipos: la corrosión Tipo I que es la corrosión en caliente a alta temperatura y la corrosión Tipo II que es la corrosión en caliente a baja temperatura [59, 73]. La corrosión de Tipo II principalmente ocurre en el rango de temperaturas entre $650\text{-}800^\circ\text{C}$. Este tipo de corrosión se manifiesta en forma de “pitting” como resultado de la formación de una mezcla de $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CoSO}_4$ a bajas temperaturas ($<800^\circ\text{C}$). De manera similar, a temperaturas de 670°C , se presenta la formación del eutéctico de un compuesto de $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NiSO}_4$ proveniente de la reacción de los gases contaminantes con el níquel. Es necesario que se presente altas presiones parciales de SO_3 en la fase del gas, para que ocurra la reacción de corrosión a baja temperatura (Tipo II) en relación con la corrosión a alta temperatura (Tipo I). La naturaleza localizada del ataque químico está relacionado con la escala de la falla localizada como resultado del ataque de los cloruros, los ciclos térmicos o la erosión.

La corrosión Tipo I se presenta a temperaturas entre $850\text{-}950^\circ\text{C}$ [59, 74]. La corrosión a alta temperatura comienza con la condensación de sales de metales alcalinos fundidos sobre la superficie del componente de la turbina, donde ataca la capa protectora de óxido y avanza para agotar el cromo del recubrimiento. Con el agotamiento del cromo, la oxidación del recubrimiento

se acelera y la porosidad comienza a formarse [59, 73]. La presencia de cloruro de sodio elimina el período de incubación, que es otra manera de la corrosión a alta temperatura. El aspecto macroscópico de este tipo de corrosión se caracteriza por delaminación severa del revestimiento y por los cambios significativos de color (tono verde resultante de la formación de NiO) en la zona de ataque acelerado [75].

1.5. Comportamiento de recubrimientos a alta temperatura

Esta última parte del estado del arte está dedicada a los diferentes ensayos para caracterizar el comportamiento de recubrimientos a alta temperatura. Generalmente el ensayo más utilizado es el de choque térmico que es realizar un calentamiento de la muestra y luego someterla a un enfriamiento brusco en un medio como aire o agua. Otro ensayo que comúnmente se encuentra en la literatura para caracterizar el comportamiento de recubrimientos a alta temperatura, es mediante la oxidación isotérmica, es decir someter el recubrimiento durante un largo tiempo que normalmente para los recubrimientos elaborados por proyección térmica el tiempo de evaluación está entre 100 y 500 horas. Estos ensayos isotérmicos también son utilizados para estudiar el comportamiento a alta temperatura de los materiales de capa de anclaje o bond coat [76–79].

Una clasificación de los diferentes ensayos de choque térmico reportados en la literatura son mostrados en la Tabla 1.6. La clasificación fue realizada teniendo en cuenta el material del recubrimiento cerámico y de la capa de anclaje, la geometría de las muestras sometidas al choque térmico y las especificaciones de estos choques térmicos. Se puede observar en la tabla que los diferentes autores no siguen el mismo tipo de choque térmico, ni geometría de las muestras, ya que todavía no se ha desarrollado una norma técnica para este tipo de ensayo como si lo existe para los ensayos de adherencia y análisis de la porosidad de recubrimientos elaborados por proyección térmica.

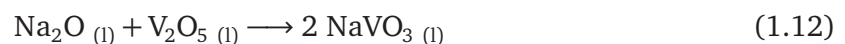
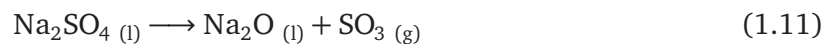
La mayoría de las investigaciones de estos tipos de ensayos son realizadas a recubrimientos elaborados por la técnica de proyección térmica por plasma (APS). También en la literatura se pueden encontrar estudios sobre choque térmico a recubrimientos elaborados por deposición física de vapor mediante haz de electrones (EB-PVD, Electron Beam - Physical Vapor Deposition), ya que esta técnica también es muy utilizada para elaborar TBC.

Por otra parte, los sistemas de TBCs basados en YSZ y en circona en presencia de sales fundidas a base de Na, S y V, generan problemas de corrosión en la TBCs debido a que estos elementos lo contienen algunos combustibles de turbinas a gas. El vanadio y el sodio son impurezas

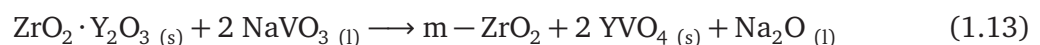
comunes que se presentan en bajas cantidades en combustibles del petróleo de bajo grado. Los residuos de las sales de sodio y vanadio que se forman de la condensación de los productos del combustible van a ser altamente corrosivos en materiales resistentes a alta temperatura. Muchos esfuerzos se han hecho para mejorar la estabilidad de las fases y la corrosión en caliente de recubrimientos tradicionales de YSZ [80, 81].

Con el fin de entender los mecanismos de corrosión en caliente, Ahmadi-Pidani *et al.* [81] describió una secuencia de reacciones que pueden ocurrir en ambientes en presencia de $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{V}_2\text{O}_5$ generando la degradación del recubrimiento. Las reacciones de las sales sobre el recubrimiento son descritas a continuación.

Primero, la sal de Na_2VO_3 se forma después de una reacción inicial de las sales (mezcla del Na_2SO_4 y el V_2O_5) a alta temperatura, como lo muestra la reacción de las Ecuaciones 1.11 y 1.12.



La sal fundida NaVO_3 puede fácilmente penetrar el recubrimiento a través de los poros abiertos e intercomunicados y las microgrietas que existen en la superficie del recubrimiento, ya que estos defectos son consecuencias comunes en el proceso de proyección térmica. Una vez que la sal de NaVO_3 penetra y reacciona con la Y_2O_3 , produce circona monoclinica, YVO_4 y Na_2O , tal como se muestra en la Ecuación 1.13



Es por esto que la transformación de las fases en el recubrimiento durante el fenómeno de la corrosión en caliente puede terminar en la delaminación de éste debido a la presencia o aumento de la fase de circona monoclinica, ya que ésta produce grandes volúmenes de contracción y dilatación durante su cambio.

Tabla 1.6. Ensayos para caracterizar el comportamiento a alta temperatura de diferentes recubrimientos

| Recubrimiento | Capa de anclaje/sustrato | Geometría de las muestras | Choque térmico | Temp. (°C) | Ref. |
|---|----------------------------|----------------------------|--|-------------------------|------------------------------------|
| ZrO ₂ -8%Y ₂ O ₃ ^a , ZrO ₂ -7%Y ₂ O ₃ ^b , APS | NiCoCrAlTaY 100% Ni | 60 mm, 30 mm, 0.2 mm | <i>Calentamiento:</i> 30 min en horno en atmósfera de aire. <i>Enfriamiento:</i> en agua (25 °C) durante 10 min. <i>Criterio de evaluación:</i> 50% de delaminación | 1150, 1200, 1250. | Lie <i>et al.</i> [82] |
| ZrO ₂ -7%Y ₂ O ₃ ^a , ZrO ₂ -8%Y ₂ O ₃ ^b , APS | NiCoCrAlY Inconel 738LC | Sin especificar | <i>Calentamiento:</i> horno eléctrico durante 5 min. <i>Enfriamiento:</i> en agua (20-25 °C) durante 10 min. <i>Criterio de evaluación:</i> 20% de delaminación. | 950 | H. Jamali <i>et al.</i> [83] |
| ZrO ₂ -7%Y ₂ O ₃ ^b , APS | NiCoCrAlY Hastelloy-X | φ = 25 mm, e=6mm | Dos clases de ciclos: <i>Calentamiento:</i> horno durante 5 min. <i>Enfriamiento:</i> en agua (20-30 °C). <i>Criterio de evaluación:</i> >20% de delaminación. Cada 5 ciclos la muestra fue pesada <i>Calentamiento:</i> horno durante 5 min. <i>Enfriamiento:</i> aire comprimido hasta temperatura ambiente. <i>Criterio de evaluación:</i> >10% de delaminación. | 1020 | Khan <i>et al.</i> [84] |
| ZrO ₂ -7%Y ₂ O ₃ ^b , APS | CoNiCrAlY AISI 316L | φ = 25 mm, e=10mm | Dos clases de ciclos: <i>Calentamiento:</i> horno durante 5 min. <i>Enfriamiento:</i> en agua (20-30 °C). <i>Criterio de evaluación:</i> >50% de delaminación. <i>Calentamiento:</i> horno durante 5 min. <i>Enfriamiento:</i> aire comprimido hasta temperatura ambiente durante 90 s. <i>Criterio de evaluación:</i> >50% de delaminación. | 1020 | Khan <i>et al.</i> [85] |

^a Nanoestructurado, ^b Convencional

Tabla 1.6. Ensayos para caracterizar el comportamiento a alta temperatura de diferentes recubrimientos (continuación)

| Recubrimiento | Capa de anclaje/sustrato | Geometría de las muestras | Choque térmico | Temp. (°C) | Ref. |
|---|-----------------------------------|----------------------------------|---|--------------|-----------------------------------|
| 8YSZ ^{a,b} , 8YSZ+La ₂ Zr ₂ O ₇ , APS | NiCrAlY Superalación GH4169 | $\phi = 20$ mm, e=6mm | <i>Calentamiento:</i> 5 min en horno. <i>Enfriamiento:</i> en agua (20 °C) durante 10 min. <i>Criterio de evaluación:</i> 20 % de desprendimiento del recubrimiento. | 1000 | Wang <i>et al.</i> [86] |
| 7% Y-PSZ , APS | NiCoCrAlY Hastelloy X | $\phi = 25.4$ mm, e=5, 6.35mm | <i>Calentamiento:</i> 60 min en horno. <i>Enfriamiento:</i> aire comprimido durante 10 min ($\approx 100^\circ\text{C}$). <i>Criterio de evaluación:</i> Sin precisar. | 1100 | Eriksson <i>et al.</i> [87] |
| ZrO ₂ -8%Y ₂ O ₃ , APS | NiCoCrAlY GH99 | $\phi = 35$ mm, e=5mm | <i>Calentamiento:</i> 60 min a T_{max} en un horno de radiación por infrarrojo con una velocidad de 3 °C/s durante la subida. <i>Enfriamiento:</i> en horno infrarrojo a una velocidad 3 °C/s hasta llegar a 20 °C y finalmente 5 min a la T_{min} . <i>Criterio de evaluación:</i> Tiempo final 1000 ciclos. | 1050 | Wei <i>et al.</i> [88] |
| ZrO ₂ -7%Y ₂ O ₃ , APS | CoNiCrAlY Acero 316L | $\phi = 25$ mm, e=10mm | Dos tipos: <i>Calentamiento:</i> 5 min en un horno. <i>Enfriamiento:</i> en agua (20 °C) durante 10 min. <i>Criterio de evaluación:</i> 50% de delaminación. <i>Calentamiento:</i> 50 min en un horno. <i>Enfriamiento:</i> 10 min de aire comprimido hasta temperatura ambiente. <i>Criterio de evaluación:</i> 30% de delaminación. | 1020 1100 | Khan <i>et al.</i> [89] |

^a Nanoestructurado, ^b Convencional

Tabla 1.6. Ensayos para caracterizar el comportamiento a alta temperatura de diferentes recubrimientos (continuación)

| Recubrimiento | Capa de anclaje/sustrato | Geometría de las muestras | Choque térmico | Temp. (°C) | Ref. |
|--|--|---------------------------|---|------------------------------|---|
| ZrO ₂ -3% mol ^{a,b} , APS | NiCrCoAlY Superaleación de Ni K403 | 40 mm 20 mm e=2 mm | <i>Calentamiento:</i> 30 min en horno. <i>Enfriamiento:</i> en agua durante 10 min. <i>Criterio de evaluación:</i> >5% de delaminación del área total. | 1000 1100 1200 1300 | Han <i>et al.</i> [90] |
| ZrO ₂ -7% Y ₂ O ₃ ^a , APS | CoNiCrAlY Acero inoxidable | 150 mm 25 mm e=3 mm | <i>Calentamiento:</i> 5 min en horno tubular. <i>Enfriamiento:</i> en agua. <i>Criterio de evaluación:</i> hasta la falla | 1020 | Di Girolamo <i>et al.</i> [91] |
| Al ₂ O ₃ - 13 wt.% TiO ₂ ^{a,b} , APS | NiCrAl Acero (0.45% C) | φ=25 mm e=5 mm | <i>Calentamiento:</i> 10 min en horno. <i>Enfriamiento:</i> en agua (20°C). <i>Criterio de evaluación:</i> Cuando la falla es visible el número de ciclos fue registrado | 650 850 | Wang <i>et al.</i> [92] |
| ZrO ₂ - 8 wt.% Y ₂ O ₃ ^{a,b} , APS | NiCrAlY Superaleación de Ni | 40 mm 40 mm e=4 mm | <i>Calentamiento:</i> 5 min en horno eléctrico. <i>Enfriamiento:</i> en agua hasta T _{ambiente} . <i>Criterio de evaluación:</i> Cuando ocurre agrietamiento o desprendimiento del recubrimiento. Ensayo isotérmico a 1200°C durante 110h | 1200 | Wang <i>et al.</i> [93] |
| Al ₂ O ₃ /TiO ₂ ^b , APS | Al/Ni Acero (0.26% C) | φ=20 mm e=5 mm | <i>Calentamiento:</i> 15 min. <i>Enfriamiento:</i> en agua hasta 25°C. <i>Criterio de evaluación:</i> >30% de desprendimiento del recubrimiento. | 800 1000 | Zhai <i>et al.</i> [94] |
| ZrO ₂ - 7 wt.% Y ₂ O ₃ ^a , SPPS | NiCoCrAlY Superaleación de Ni H230 | φ=20 mm e=5 mm | <i>Calentamiento:</i> 10 min de subida a la T _{max} y 40 min de sostenimiento. <i>Enfriamiento:</i> 10 min de aire comprimido. <i>Criterio de evaluación:</i> >30% de desprendimiento del recubrimiento. | 1121 | Gell <i>et al.</i> [95, 96] |

^a Nanoestructurado, ^b Convencional

Capítulo 2

Metodología Experimental y descripción de las técnicas utilizadas

Este capítulo tiene como objetivo describir los métodos de caracterización de la materia prima utilizada, los métodos de elaboración de los recubrimientos y la caracterización realizada en este estudio. La Figura 2.1 muestra la metodología experimental utilizada en esta tesis.

Antes de realizar la proyección térmica por plasma y por llama oxiacetilénica, los materiales de partida fueron caracterizados con el fin de tener un mayor conocimiento para escoger los parámetros de proyección. Estas dos técnicas de elaboración de recubrimientos fueron usadas gracias a los convenios de cooperación entre la Universidad de Limoges (Francia) y la Universidad de Antioquia (Colombia). Los recubrimientos elaborados por proyección térmica de llama oxiacetilénica fueron elaborados con apoyo del Grupo de Investigaciones Pirometalúrgicas y de materiales - GIPIMME - en la Universidad de Antioquia y los recubrimientos por plasma fueron desarrollados en la Universidad de Limoges en la Unidad Mixta de investigación “Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface - SPCTS” en el Centre Européen de la Céramique (CEC).

Los recubrimientos fueron caracterizados con énfasis en la caracterización de sus propiedades a alta temperatura (choque térmico y ensayos de oxidación) para sus futuras aplicaciones como barreras térmicas de acuerdo su exigencia.

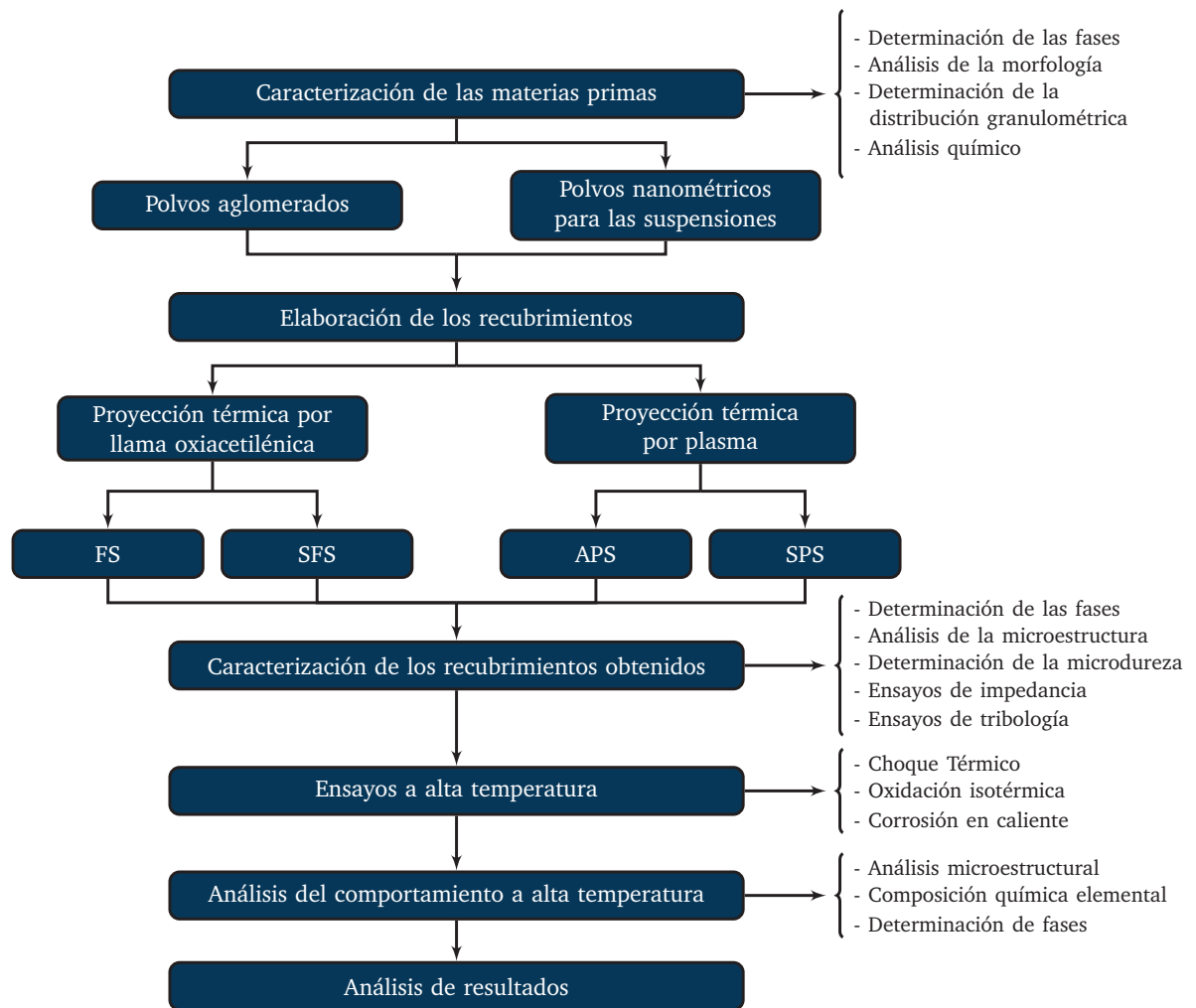


Figura 2.1. Metodología experimental

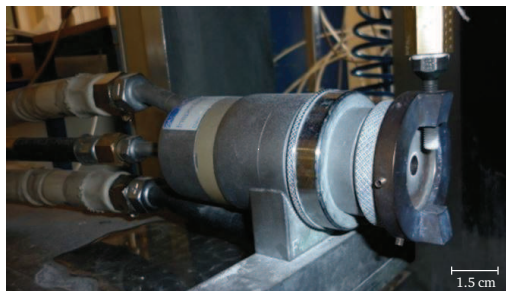
2.1. Equipos de proyección térmica

El objetivo de esta etapa fue realizar recubrimientos por las técnicas de combustión y plasma atmosférico utilizando como materia prima polvos y suspensiones por eso a continuación se describirá cada técnica utilizada en esta tesis.

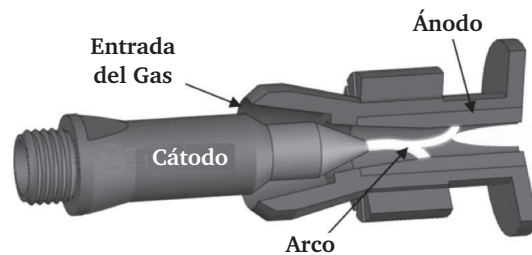
2.1.1. Equipo de proyección térmica por plasma atmosférico - APS

El equipo utilizado para elaborar los recubrimientos por proyección térmica por plasma APS a partir de polvos y suspensiones está compuesto de una antorcha convencional monocatódica tipo F4-MB de Sulzer-Metco® (Wolhen, Suiza), la cual se muestra en la Figura 2.2. La antorcha es

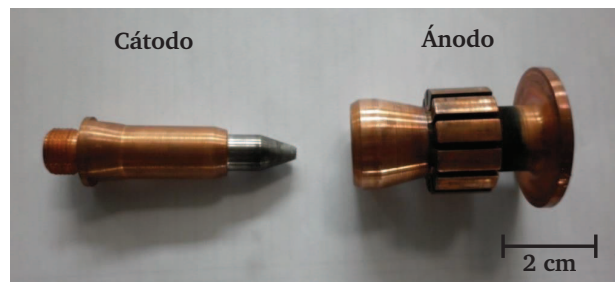
alimentada por corriente continua y está compuesta de un cátodo de tungsteno dopado con torio de un diámetro de 10 mm cuya extremidad cónica tiene un ángulo de 40° (Ver Figura 2.2b y c). El ánodo está compuesto de unas aletas que mejoran la refrigeración del sistema (Figura 2.2c) y también tiene un inserto de tungsteno en su interior que ayuda a disminuir su desgaste. Dos diámetros de salida del ánodo de 6 y 7 mm fueron utilizados en la proyección térmica por plasma.



(a) Antorcha de plasma F4-MB



(b) Esquema de la Antorcha



(c) Cátodo y ánodo de la antorcha

Figura 2.2. Antorcha Sulzer Metco F4-MB

La antorcha estaba fijada a un sistema con motores que permitía controlar los movimientos horizontal y verticalmente. El portamuestras podía girar en su propio eje y además contaba con un sistema de traslación perpendicular a la antorcha. Para la elaboración de los recubrimientos en este estudio, la antorcha quedaba estática durante la elaboración de los recubrimientos y el portamuestras realizaba el barrido y la rotación para recubrir la superficie de los sustratos. El funcionamiento de la antorcha era controlada por el sistema de la casa comercial Sulzer-Metco® denominado "Multicoat", el cual controla la ignición de la antorcha, inyección de gases, flujo de gases y el sistema de refrigeración de la antorcha mediante electroválvulas y PCLs. Para la refrigeración de la antorcha fue utilizada una circulación de agua a una presión de ≈ 2 MPa y un flujo ≈ 12 L/min. Un esquema general del sistema de Multicoat se puede observar en la Figura 2.3.

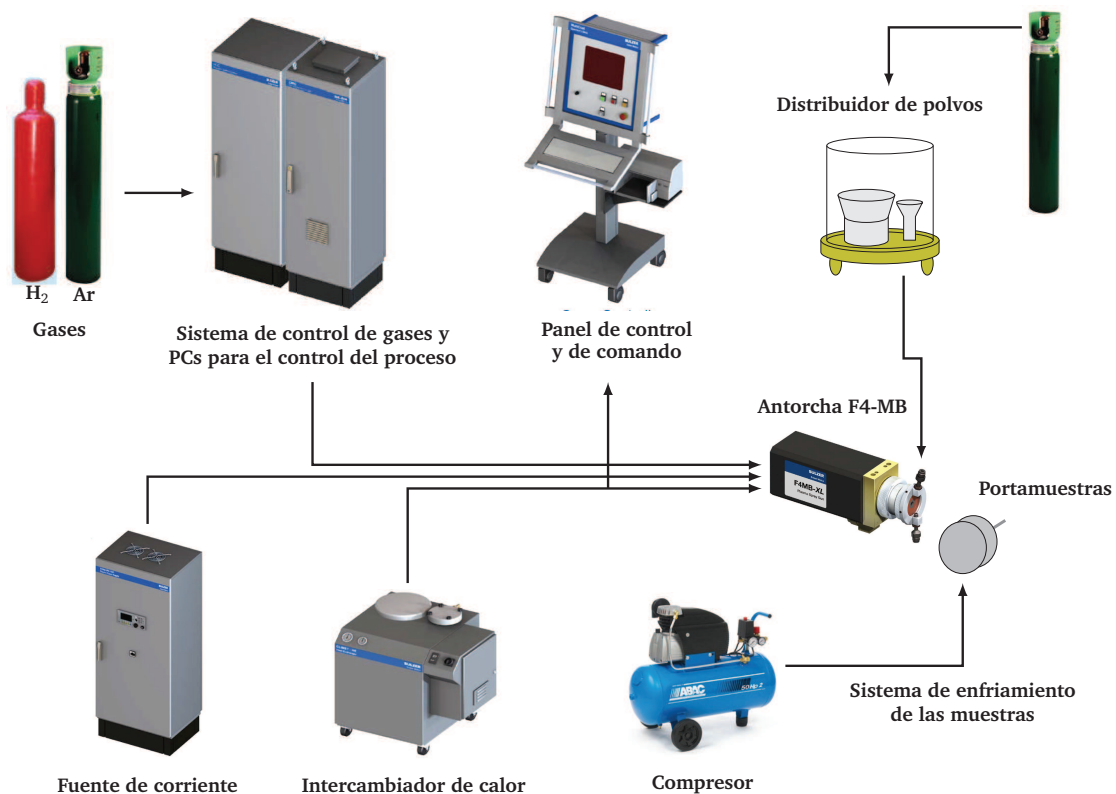


Figura 2.3. Esquema de sistema Multicoat-Sulzer

Los polvos eran introducidos al jet de plasma desde el exterior de la antorcha (Figura 2.3) con la ayuda de un inyector de 1.8 mm de diámetro interno alimentado por un distribuidor de polvos vibratorio. El inyector estaba situado a una distancia de 5.5 mm del eje del jet de plasma y a 3 mm de la salida de la boquilla de la antorcha. La trayectoria de las partículas dentro del jet de plasma dependía del flujo del gas de arrastre y de las características físicas de las partículas tales como su tamaño, forma y densidad.

La temperatura era controlada con un pirómetro óptico (infrarrojo) monocromático de la casa comercial RAYTEK[®] midiendo temperaturas entre 0 y 600°C. Un sistema de enfriamiento mediante aire comprimido fue utilizado para regular la temperatura de precalentamiento del sustrato y de los recubrimientos durante su elaboración. Este sistema estaba situado perpendicular a las muestras a una distancia entre 2 y 3 cm.

La Figura 2.4 muestra la elaboración de los recubrimientos por proyección térmica por plasma atmosférico a partir de polvos.

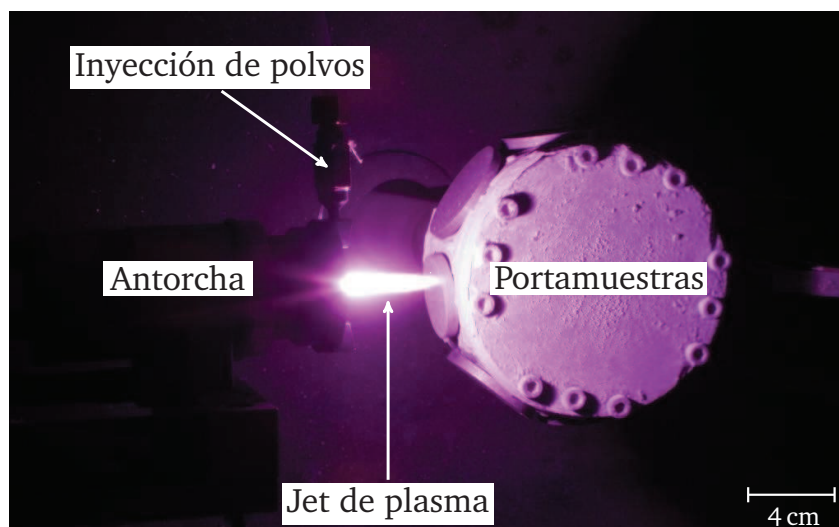


Figura 2.4. Elaboración de recubrimientos por APS

2.1.2. Equipo de proyección térmica por plasma atmosférico utilizado para elaborar recubrimientos a partir de una suspensión (SPS)

Para elaborar los recubrimientos por proyección térmica por plasma a partir de suspensiones, se utilizó la misma antorcha F4-MB descrita en la Sección 2.1.1 y un sistema de inyección de la suspensión elaborado por el laboratorio SPCTS de la Universidad de Limoges. Este sistema consiste de dos recipientes presurizados donde uno se almacena la suspensión previamente preparada y en el otro se almacena etanol para limpiar el sistema después de cada ensayo (Ver Figura 2.5). El inyector tenía un diámetro de $150\ \mu\text{m}$ y era ajustado manualmente de manera que la fragmentación de inyección de la suspensión se hiciera dentro del jet de plasma.

La suspensión fue preparada con etanol como solvente y un dispersante (Beycoastat C213) fue utilizado para evitar la aglomeración de las partículas.

La suspensión de YSZ utilizada en este estudio ha sido optimizada por Etchart-Salas [21] y Bacciochini [22]. El porcentaje de polvo utilizado para elaborar la suspensión fue de 20 % en peso de sólidos con un cantidad de dispersante de 2.1 % de la masa del polvo y como líquido fue utilizado etanol al 95 % e pureza mínima. Primero, dispersante fue diluido en etanol mediante agitación magnética y una ultrasonda de alta potencia. Luego, el polvo fue adicionado en pequeñas cantidades para evitar la formación de grumos. La suspensión fue conservada en agitación para evitar la sedimentación si ésta no era utilizada enseguida en la elaboración de los recubrimientos.

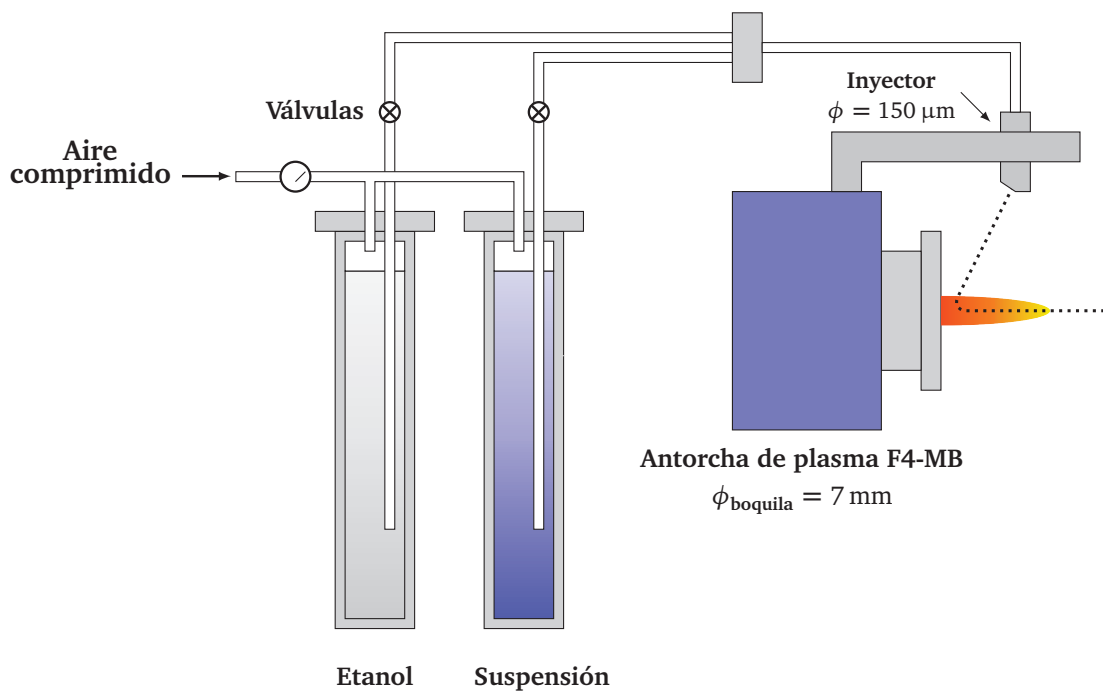


Figura 2.5. Esquema de SPS

Los sustratos utilizados para la elaboración de estos recubrimientos fueron pulidos hasta lograr un acabado espejo. Finalmente, un ejemplo de la elaboración de los recubrimientos se puede ver en la Figura 2.6.

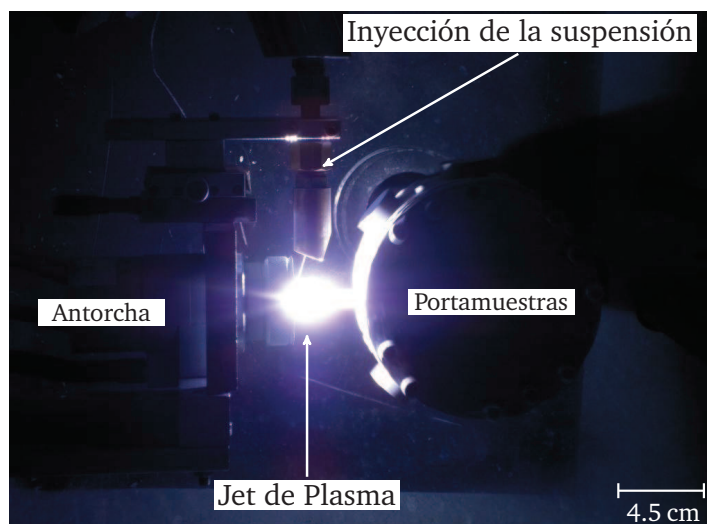
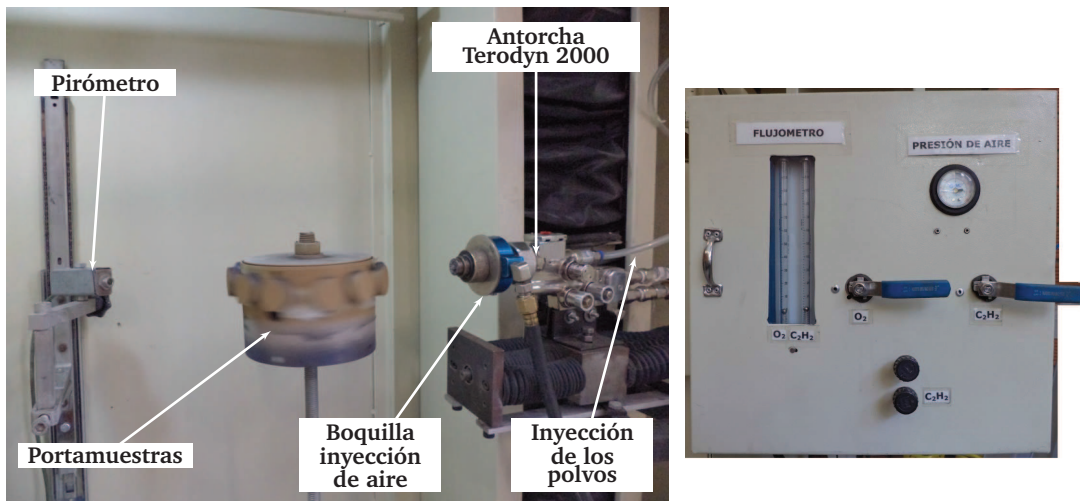


Figura 2.6. Elaboración de recubrimientos por plasma atmosférico a partir de una suspensión (SPS)

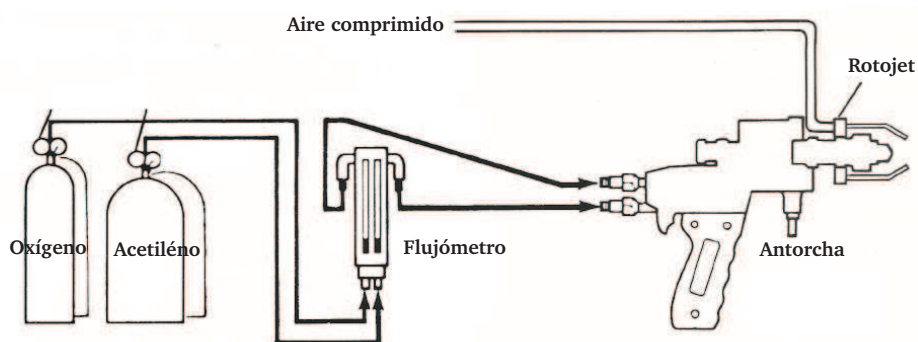
2.1.3. Equipo de proyección térmica por combustión de baja velocidad (FS) a partir de polvos

El equipo de proyección térmica por combustión utilizado para elaborar los recubrimientos a partir de polvos, está compuesto de una antorcha Terodyn 2000 de la casa comercial Eutectic-Castolin®, un sistema de control de gases, un pirómetro, un alimentador de polvos vibratorio y un portamuestras como se muestra en la Figura 2.7a. El sistema de control de gases estaba compuesto por flujómetros (uno para el oxígeno y otro para el acetileno, Ver Figura 2.7b), válvulas para el aire y un medidor de presión de aire para un sistema llamado “Roto-Jet” de la antorcha que ayuda a acelerar el flujo de las partículas en la llama.



(a) Equipo de proyección térmica por llama

(b) Sistema de control de gases



(c) Esquema de equipo de proyección por llama

Figura 2.7. Técnica de proyección térmica por combustión oxiacetilénica

Durante la investigación, los polvos fueron transportados mediante dos sistemas diferentes. El primero utilizaba un sistema Venturi que permitía el transporte de los polvos hacia el conducto

de oxígeno de la antorcha y luego gracias a éste gas, los polvos eran arrastrados hasta la llama (Ver Figura 1.15). El flujo de los polvos era controlado por la válvula “T” (llamado así por los fabricantes de la antorcha). El segundo sistema de inyección de polvos utilizado fue similar al utilizado en la antorcha de plasma, es decir, se utilizó un alimentador vibratorio que de acuerdo a una frecuencia dada, dejaba caer una cantidad de polvo a una cavidad y luego éstos eran arrastrados por el gas (N_2) a través de los conductos, para finalmente llevarlos a la llama (Ver Figura 2.7a y c). Un esquema general de la conexión de los gases, flujómetros y del sistema “Roto-Jet” se muestra en la Figura 2.7c.

La antorcha Terodyn 2000 estaba montada sobre un sistema mecánico que permitía un desplazamiento vertical constante y las muestras dispuestas sobre un portamuestras cilíndrico que giraba paralelo al movimiento vertical de la antorcha. Este movimiento vertical de la antorcha y la rotación de las muestras eran controlados por dos variadores Siemens® Micromaster 440, acoplado con un controlador lógico programable SIEMENS CPU 224xp y manejado por un software en Labview en un computador. La temperatura de los sustratos y de los recubrimientos en construcción fueron medidos por un pirómetro infrarrojo monocromático del fabricante RAYTEK®, el cual permite medir temperaturas entre 0-600°C.

Un ejemplo de la elaboración de los recubrimientos por combustión se muestra en la Figura 2.8.

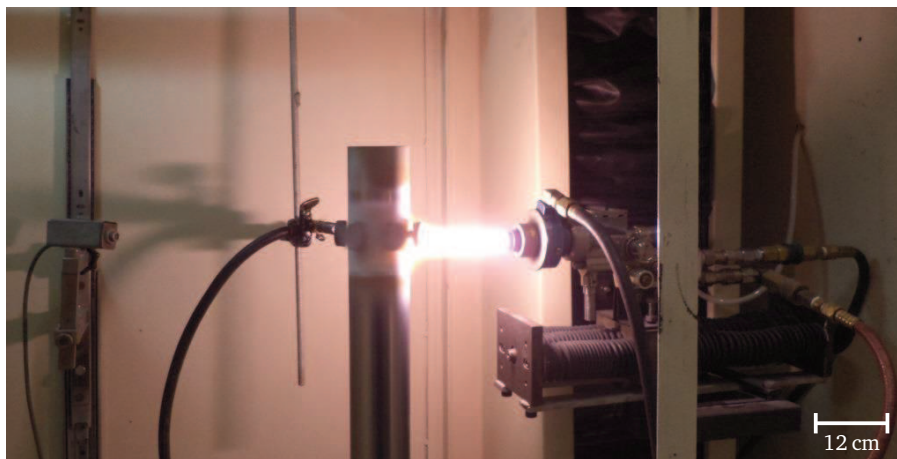


Figura 2.8. Elaboración de recubrimientos por combustión a partir de polvos

2.1.4. Equipo de proyección térmica por combustión de baja velocidad (SFS) para elaborar recubrimientos a partir de una suspensión

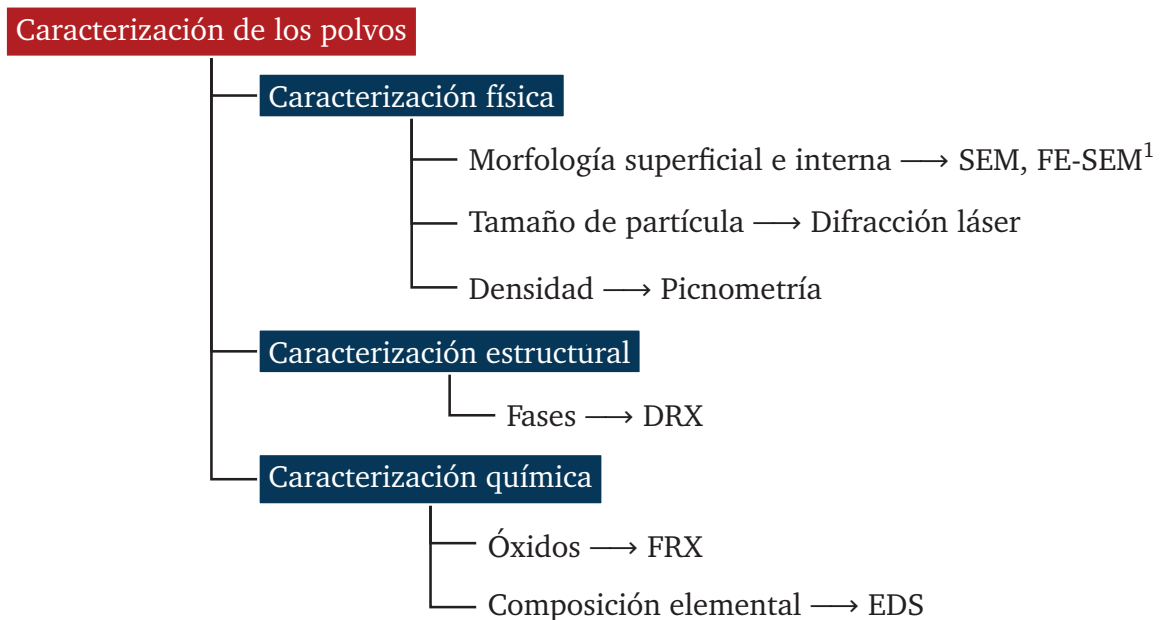
Para elaborar los recubrimientos por proyección térmica por combustión a partir de una suspensión, se utilizó la misma antorcha Terodyn 2000 y un sistema de inyección alimentado

por una bomba peristáltica. Dos sistemas de inyección fueron probados: uno externo y otro interno. Los sustratos para elaborar los recubrimientos por esta técnica fueron pulidos hasta logran un acabado espejo. Las suspensiones fueron preparadas de la misma forma que en la técnica de SPS.

2.2. Descripción de las técnicas de caracterización de las materias primas y de los recubrimientos

En esta sección se realizará una descripción de las diferentes técnicas utilizadas para caracterizar las materias primas y los recubrimientos obtenidos en este trabajo. También se realizará una breve descripción de la preparación de las muestras antes de ser llevadas y analizadas en cada técnica de caracterización.

Diferentes caracterizaciones de los polvos de partida (materia prima) se hicieron para conocer su influencia en la microestructura de los recubrimientos. La Figura 2.9 muestra un esquema de las diferentes técnicas de caracterización utilizadas para los polvos utilizados como material prima.



¹Por sus siglas en inglés : Field Emission Scanning Electron Microscopy

Figura 2.9. Caracterización de los polvos de partida

De la misma manera, un esquema general de las técnicas de caracterización de los recubrimientos obtenidos se muestra en la Figura 2.10. Todas éstas técnicas serán descritas posteriormente.

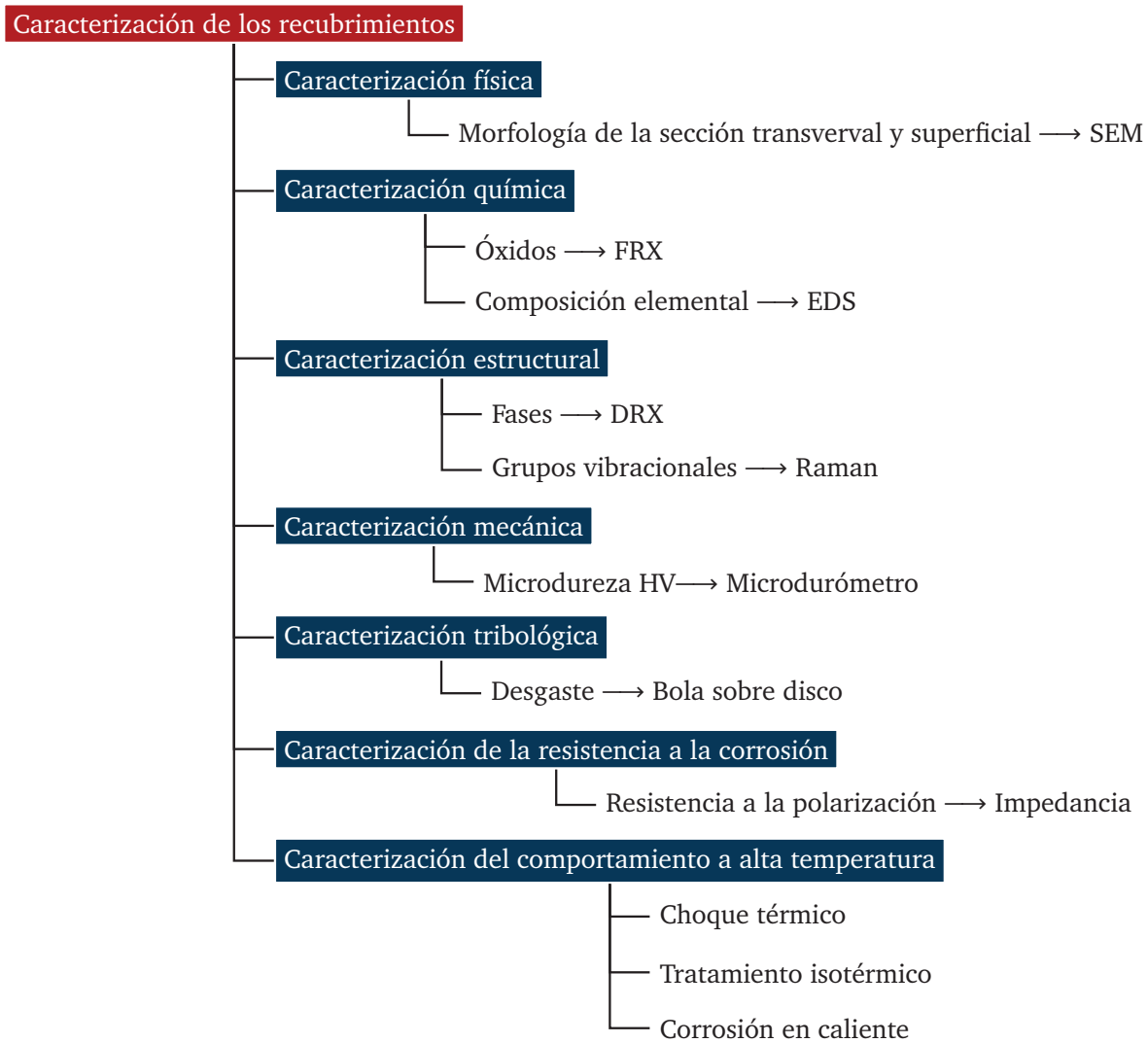


Figura 2.10. Esquema general de la caracterización de los recubrimientos obtenidos

2.2.1. Preparación de las muestras para las técnicas de caracterización

En la preparación de las muestras de la materia prima para analizar su morfología por MEB (Microscopía electrónica de barrido), los polvos micrométricos fueron adheridos a una cinta de carbono y luego fueron metalizados con una capa de Au o Au-Pt por sputtering, especialmente cuando éstos eran cerámicos. Para analizar su morfología interna, éstos fueron montados en

resina y luego pulidos hasta lograr un acabado espejo. El proceso de pulido de describirá más adelante.

Para los polvos nanométricos analizados por MEB o FE-SEM¹, las muestras fueron preparadas a partir de una suspensión de etanol con una baja cantidad de sólidos (<1 % en peso) y con un dispersante para evitar la aglomeración de las partículas. Antes de su utilización, esta suspensión era colocada en un baño de ultrasonido al menos 5 min. Luego una gota de la suspensión fue colocada sobre un portamuestras con un acabado espejo hasta la evaporación del solvente (etanol) para dejar expuesto el polvo nanométrico. Finalmente, este portamuestras era metalizado con una capa de Au-Pt por sputtering. Esta suspensión preparada también fue utilizada en otras técnicas de caracterización.

Por otro lado, la preparación de las muestras de los recubrimientos obtenidos para algunas caracterizaciones, la muestra fue pulida teniendo en cuenta la norma ASTM E1920-03 [97]. Antes de ser cortada, la muestra fue montada en resina (Buehler EpoxiCure[®] o Epothin[®]) y fue dejada endureciéndose durante aprox. 24 h, como lo indican los fabricantes. Después del corte en compresión del recubrimiento, se realizó un desbaste con papel lija de SiC de diferentes granos con una secuencia de P320, P600, P1000, P2000 y P4000. Por último, se realizó un pulido con una pasta de diamante de 1 μm y un lubricante líquido. La velocidad de rotación en la máquina de pulido fue entre 200-300 rpm acorde a lo estipulado en la norma [97] y de esta forma se minimizaba el desprendimiento de material del recubrimiento.

2.2.2. Caracterización morfológica, físico-química y estructural de los polvos y de los recubrimientos elaborados

La caracterización morfológica y microestructural de los polvos utilizados como material prima y de los recubrimientos obtenidos fueron realizadas mediante la técnica de MEB por medio de un microscopio de electrónica de la marca JEOL JSM-6490LV y un microscopio electrónico de barrido Philips XL-30. Ambos microscopios contaban con una sonda energía dispersiva que permitía realizar análisis semicuantitativos de los elementos presentes (EDS) en las diferentes zonas de interés de las partículas de los polvos y de los recubrimientos. También se utilizó un microscopio electrónico de barrido de alta resolución (FE-SEM) de marca JEOL 7400F para ver la morfología de los polvos que tenían tamaños nanométrico, los cuales fueron utilizados para elaborar las suspensiones y fabricar los polvos aglomerados micrométricos.

¹Por su siglas en inglés: Field Emission Scanning Electron Microscopy

La densidad de los polvos utilizados para elaborar los recubrimientos por plasma (APS), fue medida mediante la técnica de picnometría de helio, usando el equipo AccuPyc II 1340. Para los polvos aglomerados utilizados en los recubrimientos por proyección térmica por combustión, se utilizó un picnómetro siguiendo la norma ASTM D854 [98].

Para verificar la composición química se utilizó la técnica de FRX por longitud de onda dispersiva, utilizando un espectrómetro de OPTIM'X de Thermo Scientific®.

El tamaño de partícula se determinó mediante difracción láser. Las muestras utilizadas fueron preparadas por suspensión en agua o etanol. El equipo utilizado fue un MasterSizer 2000.

Las fases presentes en los polvos y en los recubrimientos fue determinada a partir de la identificación de las fases de los espectros obtenidos por la técnica de Difracción de Rayos X (DRX). Se utilizaron dos equipos: un difractómetro Siemens® D5000 con una fuente de cobre (Cu K- α de $\lambda=0.154$ nm) y un difractómetro marca Panalytical® referencia X'Pert PRO MPD con ánodo de Cu y filtro de Ni. Los picos de difracción fueron tomados entre un ángulo de 2θ entre 20° y 80° a una velocidad de barrido entre 0.02 y $0.013^\circ/\text{por paso}$. El software X'pert High score de Panalytical fue usado para determinar las fases de los difractogramas obtenidos.

La Tabla 2.1 muestra las fases más importantes utilizadas para su identificación en los espectros de los polvos y recubrimientos obtenidos mediante la técnica de DRX.

En algunos casos, para calcular la cantidad de la fase monoclinica ($m(\%)$) se utilizó la intensidad de los picos de los difractogramas obtenidos de los polvos y recubrimientos de circonita-itria y circonita-ceria, usando la Ecuación 2.1 [99–102] y la Ecuación 2.2 [81, 103], respectivamente.

$$m(\%) = \frac{m(11\bar{1}) + m(111)}{t(111) + m(11\bar{1}) + m(111)} \quad (2.1)$$

donde $m(\%)$ es la cantidad de la fase monoclinica en el espectro de $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$; $m(11\bar{1})$ y $m(111)$ es la intensidad de la fase monoclinica en el ángulo 2θ igual a 28.2° y 31.5° , respectivamente y $t(111)$ es la intensidad de la fase tetragonal en el ángulo 2θ igual a 30.1° .

$$m(\%) = \frac{m(\bar{1}11) + m(111)}{t(\bar{1}11) + m(\bar{1}11) + m(111)} \quad (2.2)$$

donde $m(\%)$ es la cantidad de la fase monoclinica en el espectro de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$; $m(\bar{1}11)$ y $m(111)$ es la intensidad de la fase monoclinica en el ángulo 2θ igual a 28.2° y 31.5° , respectivamente y $t(111)$ es la intensidad de la fase tetragonal en el ángulo 2θ igual a 29.95° .

Tabla 2.1. Descripción de las fases utilizadas para su identificación en los diferentes espectros de DRX y sus picos más importantes de acuerdo a su intensidad

| Fórmula química | Sistema cristalino | Código de patrón JCPDS | Pico en el ángulo de 2θ | (intensidad) |
|-----------------------------|--------------------|------------------------|--------------------------------|--------------|
| $Zr_{0.9}Y_{0.1}O_{1.95}$ | Tetragonal | 01-082-1241 | 30.1 | (100%), |
| | | | 50.1 | (31.2%), |
| | | | 59.8 | (20%), |
| | | | 50.4 | (17.4%), |
| | | | 59.4 | (10.4%) |
| $Zr_{0.82}Y_{0.18}O_{1.91}$ | Tetragonal | 01-082-1245 | 30.1 | (100%), |
| | | | 50.1 | (45.5%), |
| | | | 59.6 | (29.3%), |
| $(Zr_{0.88}Ce_{0.12})O_2$ | Tetragonal | 01-082-1398 | 34.9 | (21.4%) |
| | | | 29.95 | (100%), |
| | | | 49.7 | (31.8%), |
| | | | 59.6 | (21.7%), |
| ZrO_2 | Tetragonal | 01-079-1764 | 50.3 | (16.8%) |
| | | | 30.2 | (100%), |
| | | | 50.2 | (31.9%), |
| | | | 60.2 | (20.1%), |
| ZrO_2 | Monoclínica | 01-078-0047 | 50.7 | (17.1%) |
| | | | 28.2 | (100%), |
| | | | 31.5 | (63.0%), |
| CeO_2 | Cúbica | 01-078-0694 | 24.1 | (17.6%), |
| | | | 34.2 | (16.9%) |
| | | | 28.6 | (100%), |
| Al_2O_3 | Romboédrica | 01-080-0786 | 47.5 | (45.0%), |
| | | | 56.4 | (32.7%), |
| | | | 33.1 | (27.0%) |
| Al_2O_3 | Romboédrica | 01-080-0786 | 35.2 | (100%), |
| | | | 43.3 | (95.8%), |
| | | | 57.5 | (92.1%), |
| | | | 25.6 | (67.0%) |

Los espectros Raman de los polvos y recubrimientos fueron obtenidos mediante un espectrómetro Raman confocal marca Horiba® Jobin Yvon, usando un láser de diodo de 785 nm.

Para analizar los picos de la circona de los espectros Raman de los recubrimientos elaborados, el análisis se realizó teniendo en cuenta las intensidades y bandas de los picos de acuerdo a la Tabla 2.2, la cual fue tomada de literatura [104].

Tabla 2.2. Picos de Raman de las fases de circona [104]

| Frecuencia Raman (cm ⁻¹) | | |
|--------------------------------------|--------|-------------|
| Tetragonal | Cúbica | Monoclínica |
| 142 | 142 | 178 474 |
| 256 | 256 | 190 500 |
| 320 | 466 | 219 534 |
| 466 | 628 | 303 559 |
| 637 | | 331 615 |
| | | 345 638 |
| | | 379 |

Para el análisis de la porosidad de los recubrimientos, al menos 10 imágenes de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido fueron tomadas a la sección transversal pulida de cada recubrimiento. Luego fue utilizado el software *ImageJ* [105] para hallar la porosidad. El software transforma la imagen de color en blancos y negros, y finalmente mediante una herramienta se puede contar los píxeles negros que corresponden a la porosidad y defectos estructurales del recubrimiento. Las imágenes de microscopía óptica fueron tomadas a 500X.

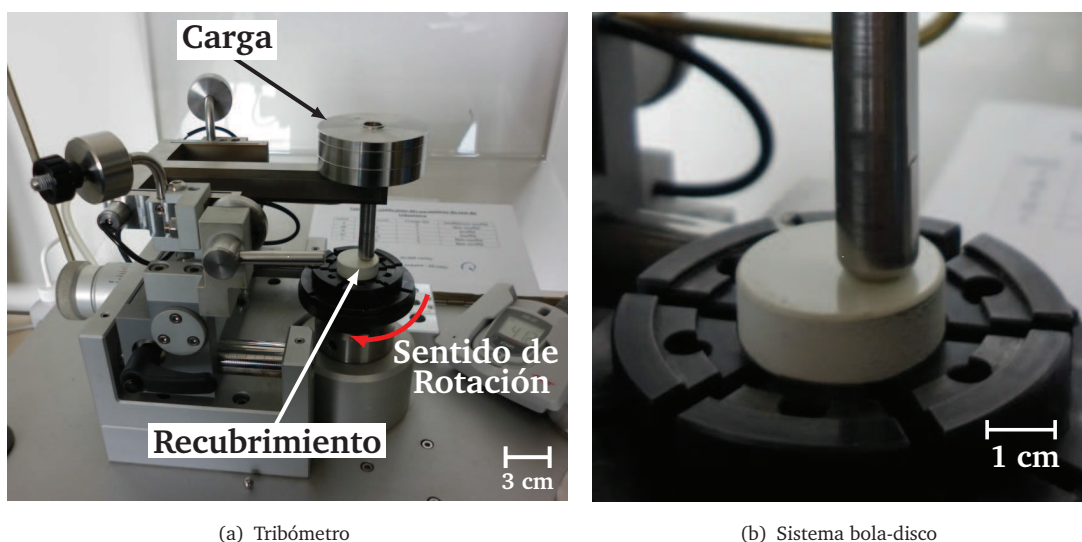
2.2.3. Caracterización mecánica, tribológica y de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos obtenidos

La microdureza de los recubrimientos realizada a la sección transversal pulida fue determinada por medio de indentaciones Vickers, producidas por un indentador en los equipos ZWICK® Roell (Alemania) y ZWICK® ZHVμ (Alemania) con un tiempo de sostenimiento de la carga de 15 s. Las cargas utilizadas para realizar los ensayos fue escogida de tal manera que se minimizara la influencia de la deformación elástica en las huellas. Al menos 20 indentaciones fueron realizadas para obtener el valor promedio de la microdureza según lo estipulado en la norma ASTM 1327 [106] y teniendo en cuenta las indentaciones aceptables por esta norma. Las diagonales de las indentaciones fueron analizadas por MEB y luego medidas con ayuda del software analizador de imágenes *ImageJ* [105]. La microdureza HV fue calculada utilizando la Ecuación 2.3.

$$HV = 1.8544 \frac{P}{d^2} \quad (2.3)$$

donde P es la carga [kgf] y d el promedio de las dos diagonales de la indentación [mm].

Por otro lado, los ensayos tribológicos fueron realizados usando un tribómetro en la configuración de bola - disco. El tribómetro pertenece a la casa comercial CSM Instruments® (Lausanne, Suiza) y es mostrado en la Figura 2.11a. El sistema bola - disco es mostrado específicamente en la Figura 2.11b. Los ensayos fueron realizados a temperatura ambiente en seco. La carga utilizada para todos los ensayos fue de 5 N.



(a) Tribómetro

(b) Sistema bola-disco

Figura 2.11. Tribómetro de tipo bola/disco

La bola utilizada estaba hecha en alúmina sinterizada con un diámetro de 6 mm y una dureza aproximada de 19 GPa. El disco estaba constituido por el sustrato y el recubrimiento pulido con una rugosidad promedio (R_a) menor a $0.3 \mu\text{m}$. Para todos los ensayos, se utilizó una velocidad de rotación lineal de 10 cm/s.

Con el fin de comparar la tasa de desgaste de los recubrimientos, el número de ciclos fue fijo para cada técnica de proyección (APS, SPS, FS) y es mostrado en los resultados ya que fue diferente para cada técnica. El número de ciclos y el radio de rotación determinaba la distancia total de recorrido del ensayo. Un sensor montado sobre el brazo del soporte de la bola medía las fuerzas resultantes de fricción entre la bola y el disco giratorio. El software de adquisición *TRIBOX* calculaba entonces el desarrollo de la fuerza tangencial y deducía el coeficiente de fricción (f) en función del tiempo, obtenido por la relación de la fuerza tangencial (F_T) y la fuerza normal (F_N) o carga, como se muestra en la Ecuación 2.4.

$$f = \frac{F_T}{F_N} \quad (2.4)$$

La tasa de desgaste (T.D.) fue calculada utilizando la Ecuación 2.5.

$$\text{T.D.} = \frac{\text{Volumen de desgaste}}{\text{Carga} \times \text{distancia recorrida}} = \frac{A_d 2 \pi r_f}{P 2 \pi r_f N_c 1000} = \frac{A_d}{P N_c 1000} \quad (2.5)$$

donde T.D. es la tasa de desgaste [mm³/Nm], A_d es el área del perfil de la huella dejada en el ensayo de desgaste [μm²], r_f es radio de huella de fricción de la bola contra la muestra [mm], P es la carga normal aplicada [N] y N_c es el número de ciclos efectuados en el ensayo.

Al menos 10 medidas de los perfiles de la huella de desgaste fueron realizados en cada pista de desgaste para determinar la tasa de desgaste (T.D.). Los perfiles de la huella de desgaste fueron medidos con un rugosímetro Surtronic 25 (Taylor-Hobson, Inglaterra) equipado con una punta de 5 μm² y mediante su software permitía calcular el área del perfil de la huella dejada por el ensayo de desgaste (Ver Figura 2.12).

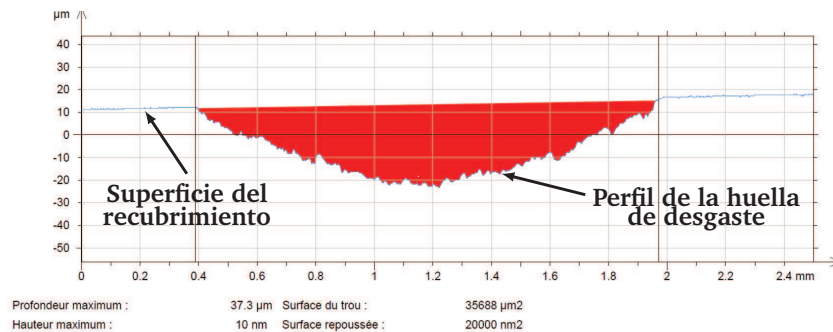


Figura 2.12. Perfil medido a la huella de desgaste

Para evaluar la resistencia a la corrosión fue usada la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (Figura 2.13), la cual se utilizó para realizar medidas a diferentes tiempos (7 horas, 1 día, 7 días, 14 días y 21 días) de exposición de la superficie del recubrimiento a un ambiente salino. La celda electroquímica utilizada estaba compuesta por la superficie del recubrimiento que hace las veces de electrodo de trabajo, de un contra-electrodo de grafito, un electrodo de referencia de Calomel y como electrólito se usó una solución acuosa con 3.5 % en peso de NaCl (Ver Figura 2.13b y c). El voltaje aplicado fue de 10 mV con una frecuencia entre 0.01 y 100.000 Hz. La celda electroquímica fue encerrada en una celda de Faraday para evitar los efectos de señales eléctricas externas. El área de la exposición del recubrimiento al electrólito fue de 1.34 cm².

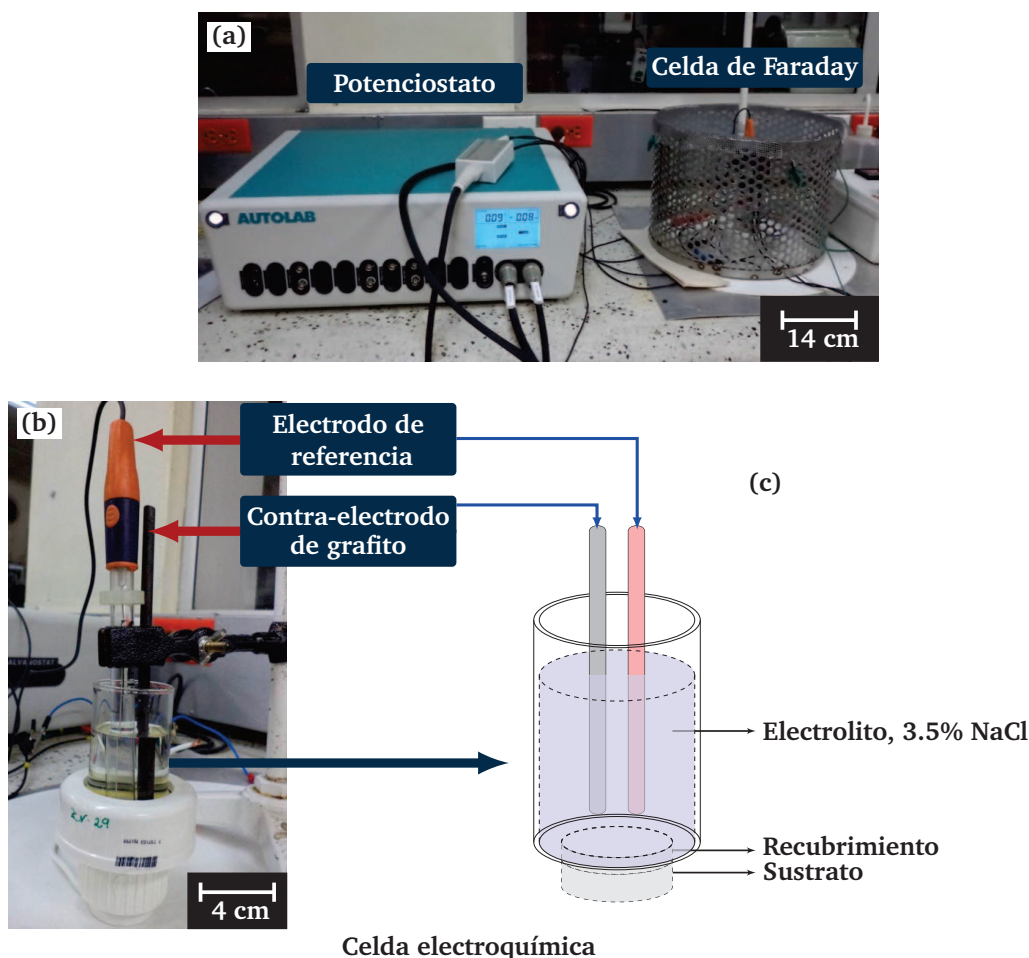


Figura 2.13. Ensayo de corrosión compuesto de: (a) Potenciostato y celda de Faraday (b) Celda electroquímica y (c) Esquema de su montaje

2.2.4. Caracterización del comportamiento a alta temperatura de los recubrimientos obtenidos

En los ensayos de choque térmico, un horno eléctrico de la casa comercial Lindberg (Alemania) fue usado para llevar las muestras a la temperatura deseada. Las muestras de recubrimiento sometidas a choque térmico estaban recubiertas por un solo lado. Cuando la temperatura del horno alcanzaba los 1020°C, las muestras fueron introducidas (Ver Figura 2.14a) y fueron dejadas durante 5 minutos para luego ser inmediatamente sumergidas dentro del agua a temperatura ambiente, como se muestra en la Figura 2.14b. En seguida, las muestras fueron secadas y examinadas visualmente antes de comenzar un nuevo ciclo térmico. Las muestras fueron pesadas cada 5 ciclos para determinar su pérdida o ganancia de peso.

La resistencia al choque térmico fue determinada por el número de ciclos térmicos que proporcionó un desprendimiento en la superficie del recubrimiento mayor a $\approx 30\%$. Este tipo de ensayo de choque térmico también ha sido utilizado por otros investigadores [82–88, 90–96].

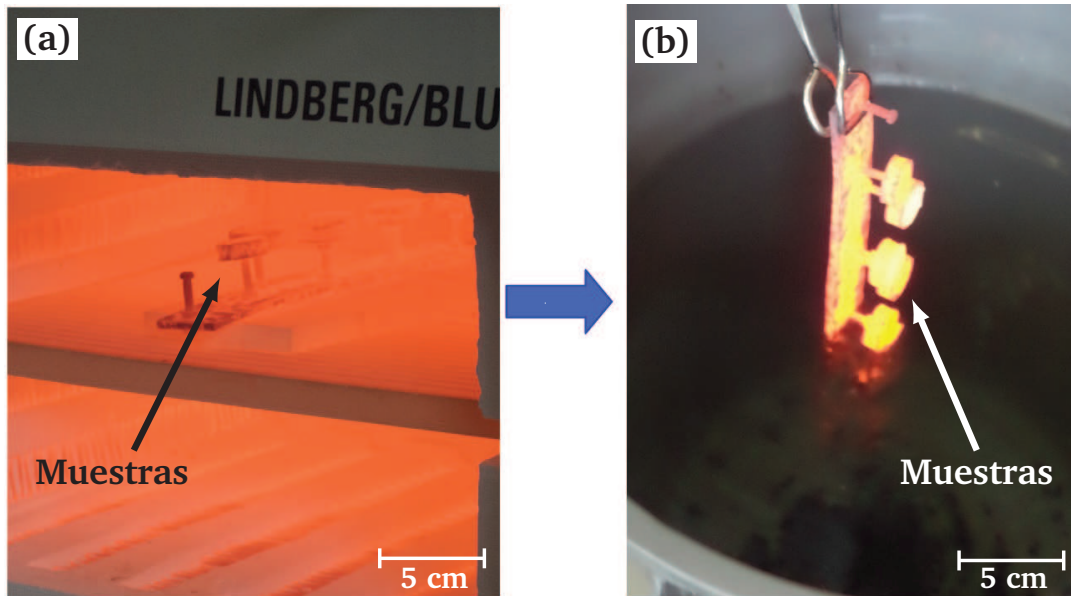


Figura 2.14. Evaluación de la resistencia al choque térmico: (a) Muestras en el horno a una temperatura de 1020°C (b) Enfriamiento de las muestras dentro del agua

El tratamiento de oxidación isotérmico fue realizado a 1050°C durante un tiempo de 100 h y 200 h para los recubrimientos elaborados por APS y un tiempo de 200 h para los recubrimientos elaborados por SPS. Un tratamiento menos drástico fue utilizado para los recubrimientos elaborados por combustión, el cual consistía en dejar las muestras a una temperatura de 850°C durante 50 h. La rampa de calentamiento para los tratamientos fue de 4°C/min y el horno se mantuvo a una velocidad de enfriamiento de $\approx 4^\circ\text{C}/\text{min}$. La oxidación isotérmica de las muestras después del ensayo fue evaluada mediante las técnicas de MEB, EDS y DRX del recubrimiento cerámico y de su capa de anclaje.

Por otra parte, con el fin de evaluar la corrosión a alta temperatura de los recubrimientos, una mezcla de polvos de 55% en peso de V_2O_5 (Alfa-Aesar[®], 99.6% min, -10 Malla, US) y 45% en peso de Na_2SO_4 (Carlo Erba[®] Ref. 4330007, Francia) fue seleccionada como sal corrosiva, teniendo en cuenta la bibliografía consultada [80, 81, 107–112]. Para cada superficie de recubrimiento fue pesado la cantidad de cada sal (≈ 42 mg para el V_2O_5 y ≈ 34.4 mg para el Na_2SO_4) y luego éstas fueron mezcladas. Luego, la mezcla corrosiva fue colocada sobre la superficie del recubrimiento en una concentración entre 25 – 30 mg/cm² dejando ≈ 3 mm del borde de cada muestra, como se muestra en la Figura 2.15. Las muestras fueron colocadas en un horno (Ver Figura 2.16) a una temperatura de 1050°C durante 40 h. Este tiempo y la

temperatura fue similar a la utilizada por otros investigadores [80]. La rampa de subida del horno fue de 4°C/min asegurando la reacción de los dos polvos. Luego del tratamiento de corrosión en caliente, las muestras fueron enfriadas en el horno para su posterior análisis por MEB, EDS y DRX.



Figura 2.15. Disposición de la mezcla de sal corrosiva sobre la superficie del recubrimiento

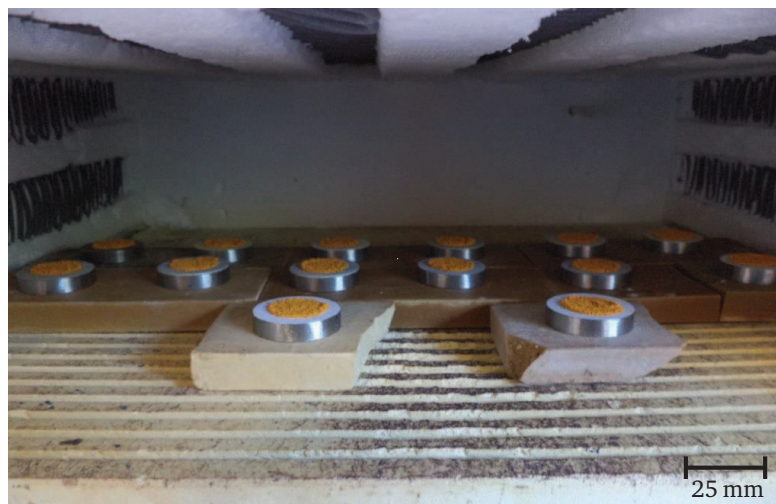


Figura 2.16. Muestras con la mezcla corrosiva en el horno antes del ensayo de corrosión en caliente

Resultados

Caracterización de la materia prima

La caracterización de la materia prima se han dividido en cuatro partes: la primera referente a los sustratos, la segunda referente a los polvos micrométricos para elaborar la capa de anclaje (“bond coat”), la tercera referente a los *polvos micrométricos* utilizados directamente en el proceso de combustión (FS) y en el proceso de plasma atmosférico (APS) y la cuarta parte hace referencia a la caracterización de los *polvos nanométricos* utilizados para elaborar las suspensiones y fabricar recubrimientos por plasma atmosférico (SPS) y combustión (SFS) a partir de suspensiones. Además, estos polvos nanométricos también fueron usados para aglomerarlos y formar partículas micrométricas para ser utilizadas en el proceso de FS.

Los diferentes polvos utilizados para elaborar los recubrimientos en esta tesis y algunas mezclas entre ellos son mostrados en la Figura 3.1.

Los recubrimientos que se han realizado a partir de polvos micrométricos (FS y APS), en general se basaron en tres composiciones de polvos de material cerámicos como lo son: circona-alúmina, circona-itria y circona-ceria. Los recubrimientos fueron comparados en cuanto a su técnica de elaboración (FS y APS) y posteriormente su resistencia al choque térmico. Los recubrimientos utilizados como barreras térmicas utilizan una capa de anclaje que normalmente está compuesta por una aleación a base de níquel que le proporciona al sistema la resistencia a la corrosión y además mejora la adherencia entre el sustrato y la capa cerámica. Como se puede ver en la Figura 3.1, para los recubrimientos por FS se elaboró una capa de anclaje a partir de polvos de Ni-Al-Mo y para el caso de los recubrimientos elaborados por plasma por las técnicas de APS y SPS se utilizaron polvos de NiCrAlCo-Y₂O₃.

Materia prima utilizada en la tesis :

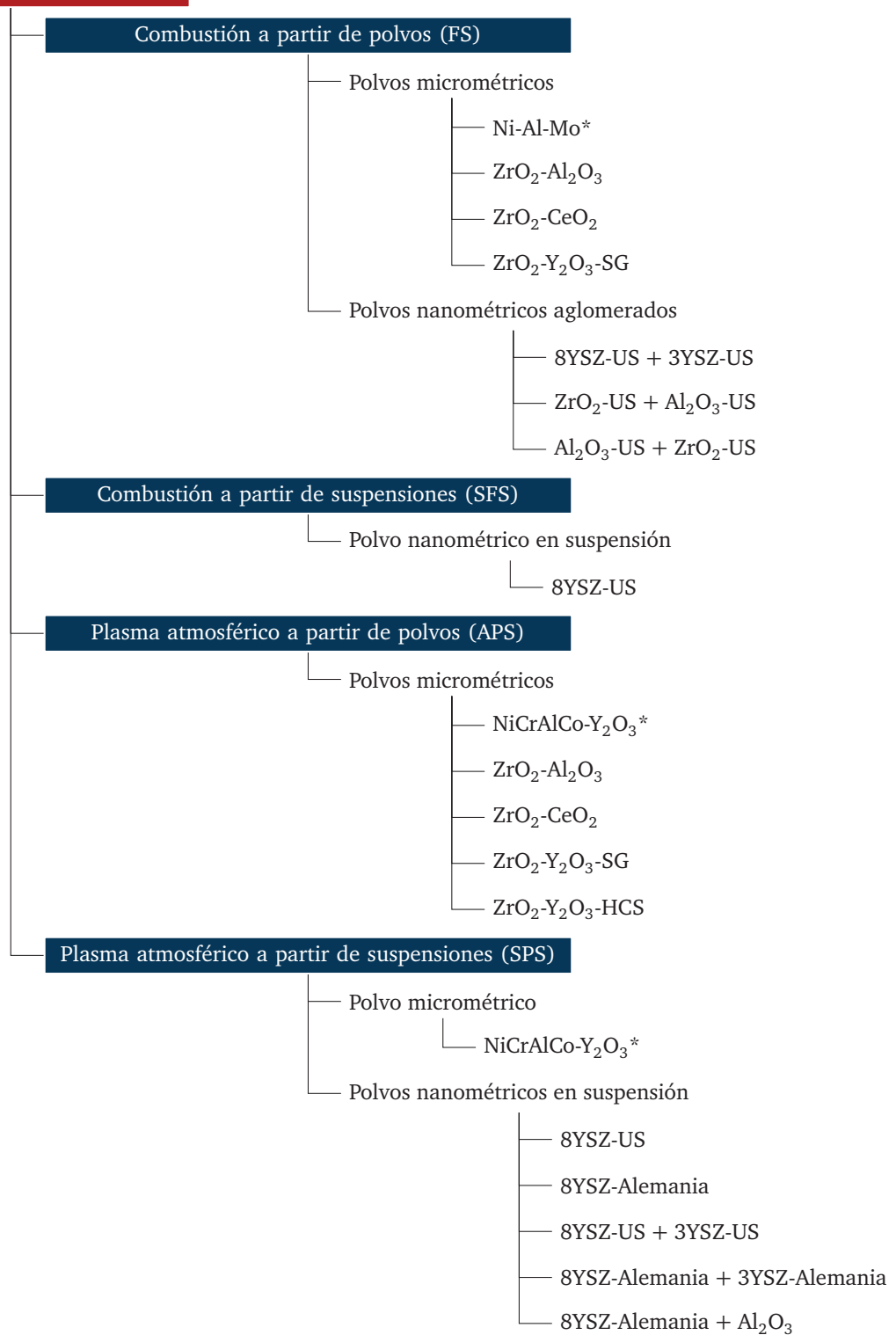


Figura 3.1. Polvos utilizados como materia prima en función de la técnica empleada

* Polvos utilizados para elaborar la capa de anclaje

A continuación se presenta la descripción y caracterización de los sustratos para luego mostrar la caracterización de los polvos micrométricos usados para elaborar la capa de anclaje.

3.1. Preparación y caracterización de los sustratos

Tres tipos de sustratos han sido utilizados para realizar los recubrimientos: un acero de bajo carbono, un acero inoxidable y una superaleación de níquel.

El acero de bajo carbono utilizado era de tipo AISI/SAE 12L15, el cual es muy sensible a la oxidación por su bajo contenido de carbono (0.051 %) y contiene una gran cantidad de plomo (0.25 %) que permite una excelente maquinabilidad.

El acero inoxidable usado era de tipo AISI/SAE 304L, el cual generalmente es utilizado en procesos industriales a alta temperatura y equipos expuestos ambientes corrosivos.

La composición química de estos dos materiales fue verificada por la técnica de espectrometría de emisión óptica (EEO) con un equipo marca Shimadzu, modelo OES 5500. Las composiciones químicas se muestran en la Tabla 3.1 para el acero AISI/SAE 12L15 y en la Tabla 3.2 para el acero inoxidable 304L.

Tabla 3.1. Composición química del sustrato de acero de bajo carbono AISI/SAE 12L15

| C | Si | Mn | S | P | Ni | Cr |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|
| 0.051 | 0.009 | 1.205 | 0.118 | 0.004 | 0.069 | 0.028 |
| Mo | Cu | Pb | Sn | Ti | V | Fe |
| 0.013 | 0.117 | 0.246 | 0.005 | 0.002 | 0.005 | Balance |

Tabla 3.2. Composición química del sustrato de acero inoxidable AISI/SAE 304L

| C | Ni | Cr | P | S | Mn | Mo |
|-------|--------|-------|-------|-------|---------|-------|
| 0.024 | 18.492 | 8.117 | 0.026 | 0.035 | 1.855 | 0.228 |
| Cu | Al | Si | Ti | V | Fe | |
| 0.263 | 0.004 | 0.596 | 0.009 | 0.052 | Balance | |

El tercer tipo de sustrato utilizado fue una superaleación de níquel conocida con el nombre de Inconel 718, la cual fue suministrada por Megamex (Texas, US) y cumplía con la norma ASTM B637 [113]. Esta aleación de níquel-cromo-molibdeno está diseñada para soportar una amplia gama de ambientes corrosivos severos. Esta aleación también muestra alto esfuerzo a la tracción y propiedades excelentes al creep a alta temperatura. Su rango de trabajo se encuentra desde temperaturas criogénicas (aprox. -45°C) hasta unos 650°C . Una de sus características más especiales, se debe a que gracias a la adición de niobio (Nb) permite endurecer por envejecimiento la aleación y junto con el molibdeno (Mo) ayuda a endurecer la matriz dándole gran resistencia sin tratamiento térmico [114]. Esta superaleación es utilizada en muchas industrias como la aeroespacial, procesos químicos, construcción naval, equipos de control para la contaminación, reactores nucleares y en especial en partes de turbinas a gas.

La Tabla 3.3 muestra la composición química del Inconel 718 verificada por la técnica de Fluorescencia de Rayos X (FRX) con el espectrómetro marca Thermo modelo OPTIM'x.

Tabla 3.3. Composición química del sustrato Inconel 718

| Ni | Cr | Fe | Nb | Mo | Al |
|--------|--------|--------|-------|-------|-------|
| 52.370 | 18.310 | 18.740 | 5.210 | 3.060 | 0.898 |
| Ti | Cu | Si | Mn | Va | |
| 0.860 | 0.093 | 0.046 | 0.036 | 0.022 | |

Debido a que los sustratos van a estar sometidos a alta temperatura, en la Tabla 3.4 se muestra una comparación de los coeficientes de dilatación térmica de los materiales utilizados.

Tabla 3.4. Coeficientes de dilatación térmica de los sustratos utilizados

| Sustrato | Conductividad térmica ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) |
|-------------|--|
| Acero 12L15 | 11.5 a 20°C , 13.9 a 500°C |
| Acero 304L | 16.9 entre $0-100^{\circ}\text{C}$, 18.7 a 650°C |
| Inconel 718 | 13 entre $20-100^{\circ}\text{C}$ |

En la Tabla 3.5 se muestra las dimensiones de los sustratos utilizados para elaborar los recubrimientos.

Tabla 3.5. Dimensiones de los sustratos utilizados para elaborar los recubrimientos

| Sustrato | Diámetro (mm) | Espesor (mm) | Tipo de rosca métrica (SI) | Profundidad de la rosca (mm) |
|-------------|---------------|--------------|----------------------------|------------------------------|
| Acero 12L15 | 25.4 | 9 | M4 | ≈ 7 |
| Acero 304L | 25.4 | 9 | M4 | ≈ 7 |
| Inconel 718 | 25.4 | 5 | M5 | ≈ 4.5 |

Todos los sustratos fueron preparados superficialmente mediante un chorro abrasivo de corindón generando una rugosidad promedio (R_a) entre 5 – 7 μm . Los parámetros operativos del proceso de chorro abrasivo de los sustratos son mostrados en la Tabla 3.6. Luego del proceso de chorro abrasivo, los sustratos fueron limpiados en etanol dentro de un baño de ultrasonido durante un tiempo entre 5 y 10 minutos, con el fin de quitar todas las trazas de grasa y residuos de partículas de corindón que pudieran haber quedado del chorro abrasivo.

Los sustratos con este tratamiento superficial fueron utilizados para elaborar la capa de anclaje (*Bond coat*, en inglés), la cual estaba compuesta a base de níquel y ésta mejoraba la adherencia entre el sustrato y la capa cerámica.

Tabla 3.6. Parámetros operativos del proceso de chorro abrasivo

| Parámetro | Especificación |
|--|---------------------------|
| Abrasivo | Corindón |
| Diámetro de partículas (μm) | ≈ 800 (Malla Tyler N° 20) |
| Diámetro de la boquilla salida del equipo (mm) | 8 |
| Presión de salida | ≈ 0.6 MPa (87 psi) |
| Distancia entre la boquilla y el sustrato (mm) | ≈ 100 |

Algunos sustratos de acero AISI/SAE 12L15 y 304L fueron pulidos hasta un acabado espejo para poder realizar ajustes en los parámetros de proyección térmica por SPS y SFS. Según la bibliografía consultada (Sección 1.3.2.1), la baja rugosidad de la superficie de los sustratos en la técnica de SPS permitía obtener una capa cerámica más homogénea comparada con la obtenida sobre sustratos con un acabado de chorro abrasivo. Ésto puede ser explicado que debido al tamaño de las partículas que van a impactar el sustrato en el proceso SPS, son más pequeñas (del orden de 100 nm a 1 μm) que en el proceso APS, la rugosidad promedio del sustrato (R_a) debe ser menor a 0.1 μm [115] para obtener un recubrimiento homogéneo.

3.2. Caracterización de los polvos micrométricos para elaborar la capa de anclaje

Dos tipos de polvos fueron utilizados para elaborar la capa de anclaje: el primero fue el polvo de NiCrAlCo-Y₂O₃ y el segundo fue un polvo de Ni-Al-Mo. En el proceso de FS se utilizó el polvo de Ni-Al-Mo debido a que no se obtuvieron buenos resultados en cuanto a la homogeneidad de la capa de anclaje realizada con el polvo de NiCrAlCo-Y₂O₃. Para los procesos de APS y SPS se utilizó el polvo de NiCrAlCo-Y₂O₃ para realizar la capa de anclaje. La caracterización de estos dos polvos será descrita a continuación.

3.2.1. Polvo de Níquel-Cromo-Aluminio-Cobalto-Ytria (NiCrAlCo-Y₂O₃)

El polvo utilizado para elaborar la capa de anclaje en las técnicas de APS y SPS pertenece a la casa comercial Sulzer-metco® con referencia de Metco 461 NS. El polvo está compuesto de NiCrAlCo-Y₂O₃ y fue fabricado por revestimiento mecánico (Mechanically clad, en inglés). Este tipo de polvo ha sido utilizado por otros investigadores para elaborar capas de anclaje en TBCs [116–119] y puede ser utilizado producir capas de anclaje para aplicaciones en ambientes resistentes a la oxidación y corrosión a alta temperatura [120].

El polvo a base de níquel presentan una morfología irregular como se muestra en la Figura 3.2a y c. También, la Figura 3.2b presenta un espectro de energía dispersiva (EDS) realizado a la zona brillante de la partícula del punto 1 de la Figura 3.2a, el cual demuestra que la zona analizada está compuesta elementalmente de níquel y cromo principalmente. El níquel en la capa de anclaje forma una serie de fases de alto punto de fusión, tales como Ni- γ , Ni₃Al- γ' y una fase resistente a la corrosión como el compuesto NiAl- β . El cromo no sólo mejora la resistencia a la corrosión en caliente, sino también aumenta la actividad y la difusividad del aluminio en la capa de anclaje. También reduce eficazmente la difusión del oxígeno en la aleación mediante la reducción de la actividad del oxígeno en la capa de óxido en la interfase [72].

Ademas, se realizó otro análisis de EDS a la otra zona importante del material (punto 2 de la Figura 3.2c) donde demuestra que las zonas oscuras de la partícula son ricas en aluminio. El aluminio ayuda a la protección de la oxidación del sistema durante su aplicación por proyección térmica y además tiene un gran efecto en la resistencia a la oxidación en el desempeño de la capa de anclaje [72]. El aluminio también forma la fase estable Al₂O₃- α , la cual es un óxido protector que crece lentamente.

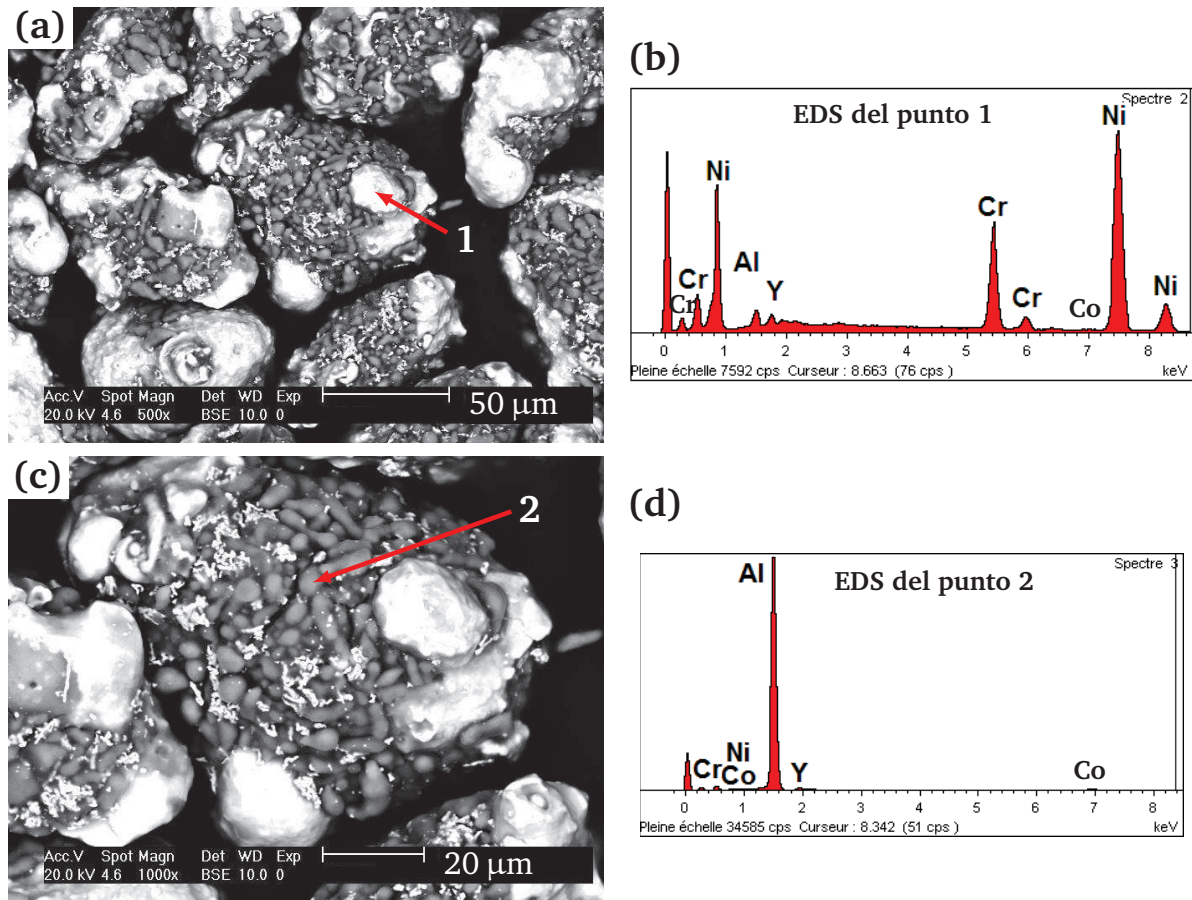


Figura 3.2. Polvo de NiCrAlCo-Y₂O₃: (a) Morfología de las partículas, 500X (b) EDS realizado al punto 1, (c) Morfología de las partículas, 1000X (d) EDS realizado al punto 2

En la Figura 3.3a se puede observar una micrografía del interior de una partícula de níquel, donde se aprecia que ésta tiene una composición elemental rica en níquel y cromo según el espectro de la Figura 3.3b. Según los análisis de MEB, en resumen las partículas de este polvo están compuestas en el interior de una aleación rica en níquel y cromo y en la superficie de una capa rica de aluminio.

Teniendo en cuenta los análisis realizados por MEB, se realizaron los análisis de identificación de las fases en el polvo de NiCrAlCo-Y₂O₃. El espectro de difracción de rayos X muestra que los picos corresponden a las fases de níquel con estructura cúbica (Ni-γ), cromo con estructura cristalina cúbica, cobalto con estructura cristalina cúbica y aluminio con estructura cristalina hexagonal, tal como se puede observar en la Figura 3.4. En cuanto a la Itria (Y₂O₃), ésta no aparece en dicho espectro debido a la pequeña cantidad que se presenta en el polvo. El pico de mayor intensidad en el espectro de difracción de rayos X para el polvo se encuentra en la posición de 2θ igual a 44.18°, el cual puede corresponder a una solución sólida de NiCr

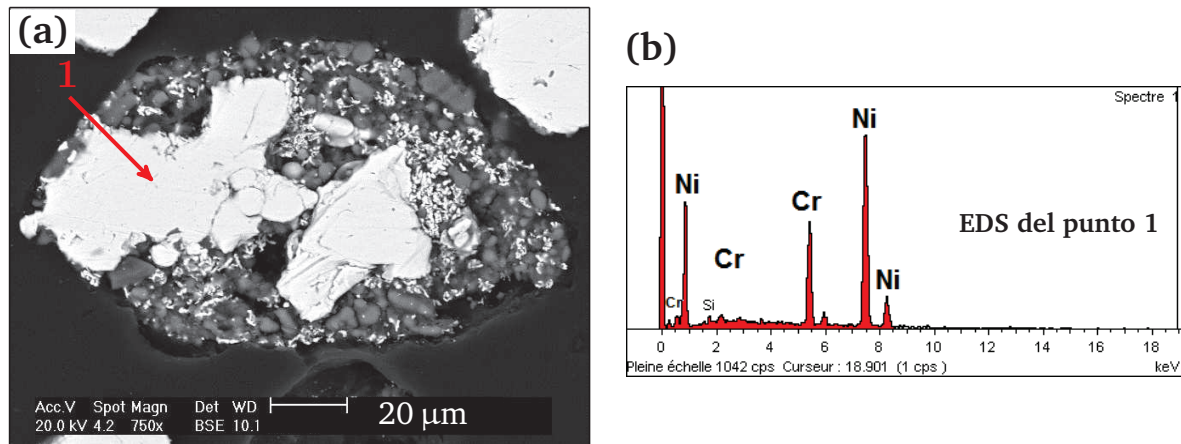


Figura 3.3. Análisis del interior de una partícula del polvo de NiCrAlCo-Y₂O₃: (a) Interior de una partícula, 750X (b) EDS realizado al punto 1

similar al análisis de DRX realizado por Petrović *et al.* en recubrimientos de NiCr [121]. Esta fase está muy relacionada con el EDS realizado al interior de la partícula como se muestra en la Figura 3.3.

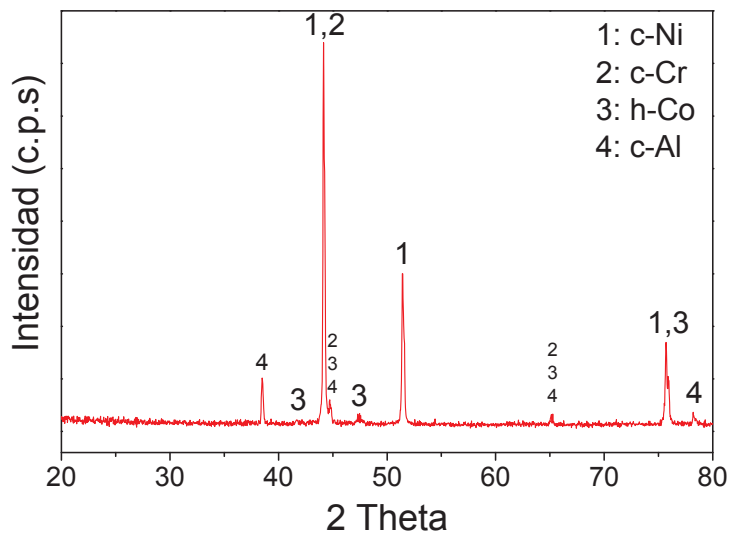


Figura 3.4. Espectro de DRX del polvo de NiCrAlCo-Y₂O₃

En la Figura 3.5 se muestra la curva granulométrica del polvo realizada por difracción láser. Se puede apreciar en la curva, que el polvo tiene un tamaño de partícula promedio de (d_{50}) de 78 μm , que corresponde a un tamaño similar al mostrado en la Figura 3.2a. Además, las partículas del polvo se encuentran en un rango entre 7 μm (correspondiente al d_{10}) y 123 μm (correspondiente al d_{90}).

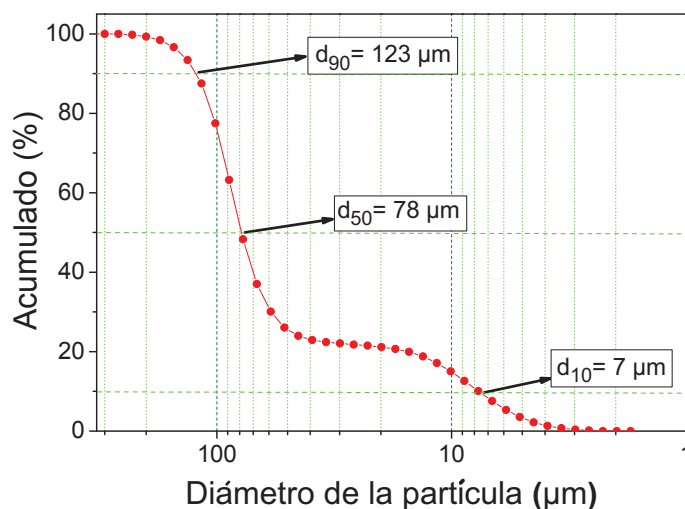


Figura 3.5. Distribución granulométrica del polvo de NiCrAlCo-Y₂O₃

En la Tabla 3.7 se muestra los análisis de la Fluorescencia de rayos X (FRX) , donde se puede observar que el polvo tiene una cantidad apreciable de aluminio, el cual pudo haberse incrementado ya que todas la partículas están recubiertas con una capa que tiene gran porcentaje de éste elemento, como se confirmó en los análisis de EDS realizados anteriormente (Ver Figura 3.2). Se puede corroborar que en el polvo existe la presencia de otros elementos como el Ni, Cr, Al, Co, entre los más importantes.

Tabla 3.7. FRX del polvo de NiCrAlCo-Y₂O₃

| Elementos | Porcentaje en peso (%) |
|-----------|------------------------|
| Níquel | 40.91 |
| Aluminio | 38.52 |
| Cromo | 12.49 |
| Cobalto | 5.79 |
| Silicio | 0.82 |
| Itrio | 0.73 |
| Otros | 0.74 |

3.2.2. Polvo de Níquel-Aluminio-Molibdeno (Ni-Al-Mo)

El polvo utilizado para elaborar la capa de anclaje en la técnica de proyección por combustión (FS) pertenece a la casa comercial Eutectic-Castolin[®] con una referencia de Proxon 21021. Según el análisis realizado por FRX, el polvo está compuesto principalmente de níquel y con porcentajes representativos de aluminio y molibdeno, tal como se muestra en la Tabla 3.8. Este polvo es

utilizado generalmente en reparaciones de material en piezas y como capa de anclaje. Además tiene buena resistencia a la corrosión y se puede maquinar una vez realizado el recubrimiento, cuando no se utiliza como capa anclaje. Cuando el recubrimiento es utilizado como capa de anclaje, el aluminio protege al sustrato frente a la oxidación a alta temperatura puesto que forma capas de óxidos que impiden la entrada de oxígeno en la estructura esencialmente al sustrato. Por otro lado, el aumento o crecimiento de estos óxidos frágiles en la intercara capa cerámica y capa de anclaje, provoca la delaminación de las capas que forman el sistema y por lo tanto, compromete la degradación de la barrera térmica. Como se mencionó en el capítulo 1, la vida útil de estos recubrimientos durante su comportamiento en servicio, depende en gran medida de la evolución de estas capas conocidas como “óxidos crecidos térmicamente” (“Thermally Grown Oxide”, TGO) [50, 122]. Además la capa de anclaje cumple el objetivo de sufrir una oxidación previa a la del sustrato y alargar su resistencia en estos ambientes.

Tabla 3.8. FRX del polvo de Ni-Al-Mo

| Elementos | Porcentaje en peso (%) |
|-----------|------------------------|
| Níquel | 88.89 |
| Aluminio | 4.81 |
| Molibdeno | 5.75 |
| Hierro | 0.19 |
| Silicio | 0.07 |
| Cobre | 0.09 |
| Otros | 0.20 |

El polvo de Ni-Al-Mo presenta una morfología irregular como se muestra en la Figura 3.6a y b. De acuerdo a análisis realizados a las micrografías, los polvos tienen un tamaño de partícula entre 15 μm y 150 μm . El tamaño promedio de las partículas tomado de las imágenes MEB, es aproximadamente 50 μm . La Figura 3.6c muestra un espectro de EDS realizado a la zona 1 de la partícula del polvo (Ver Figura 3.6b), donde se muestra que la partícula está compuesta principalmente por los elemento de níquel y aluminio. El molibdeno que presenta el polvo según análisis de FRX, aparece en una pequeña cantidad en los resultados del espectro de EDS debido a que presenta interferencia con el oro utilizado para recubrir la muestra antes del análisis de MEB. El molibdeno y el oro tienen una energía L- α similares: 2.39 keV y 2.12 keV, respectivamente y por esto hace difícil su cuantificación en dicho ensayo.

El espectro de difracción de rayos X del polvo de Ni-Al-Mo se muestran en la Figura 3.7. El polvo presenta dos tipos de fases: una fase tetragonal de un compuesto intermetálico en forma de Ni_3Al , y la otra fase corresponde al níquel metálico con una fase cúbica. El compuesto Ni_3Al

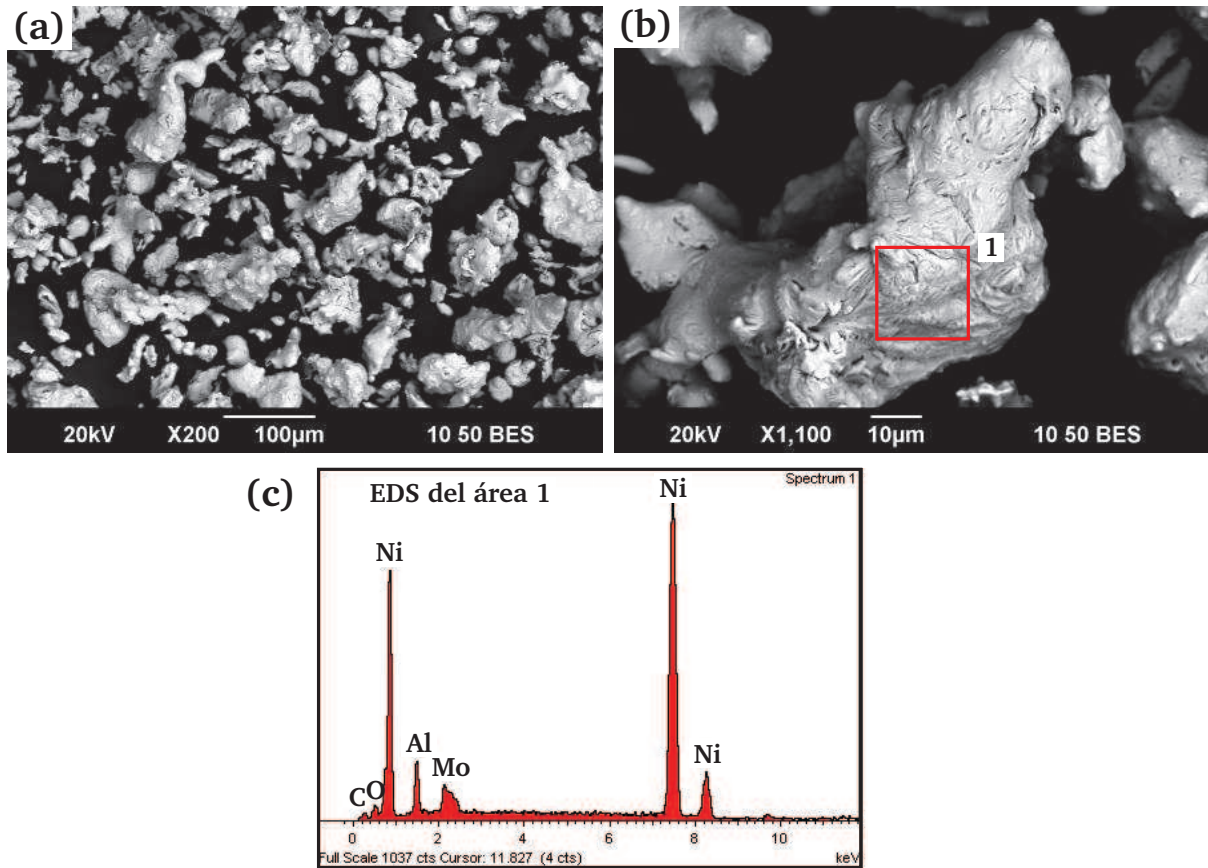


Figura 3.6. Morfología del polvo de Ni-Al-Mo (a) Partículas (b) Magnificación de una partícula del polvo, 1100X y (c) Espectro de EDS realizado al área 1 presentado en la partícula

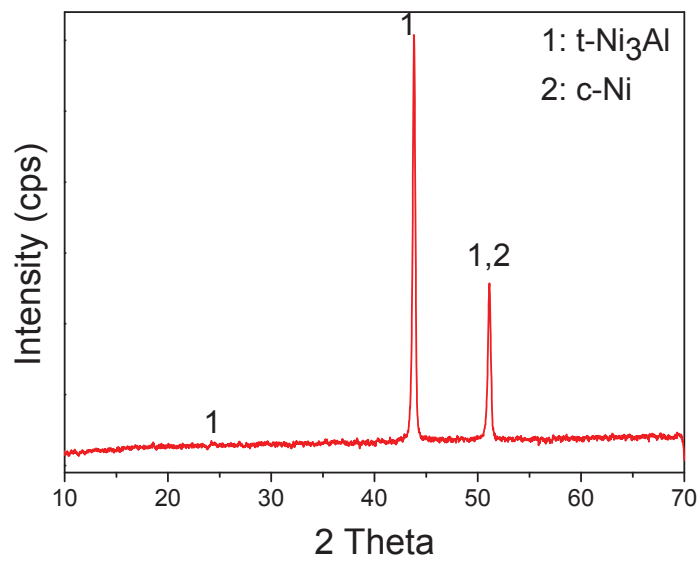


Figura 3.7. Espectro de DRX del polvo de Ni-Al-Mo

tiene características únicas para combinar su alta conductividad (28.85 W/m.K) con su alta resistencia a alta temperatura. Los compuestos intermetálicos ordenados como los presentados en este polvo, son generalmente conocidos por poseer una alta resistencia a temperaturas elevadas debido a la difusividad atómica relativamente baja y la movilidad de sus dislocaciones. El Ni_3Al es un compuesto intermetálico que ha atraído mucha atención debido a sus excelentes propiedades mecánicas a altas temperaturas. Su punto de fusión es de 1385°C.

3.3. Caracterización de los polvos micrométricos para elaborar la capa de cerámica

Los polvos micrométricos utilizados para elaborar la capa cerámica por las técnicas de APS y FS estaban compuestos de circona-alúmina, circona-ceria y circona-itria. Entre estas composiciones, fueron usados dos tipos de polvos de circona-itria: $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SG}$ y $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HCS}$. Los cuatro tipos de polvos serán descritos a continuación.

3.3.1. Polvo de circona estabilizado con itria ($\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SG}$)

El polvo de circona-itria utilizado en la tesis pertenece a la casa comercial Saint-Gobain® (SG) el cual tiene como referencia #204F. La composición química del polvo fue verificada por FRX, tal como se muestra en la Tabla 3.9. En esta Tabla se puede resaltar que este polvo tiene una cantidad de 7% en peso de Y_2O_3 lo cual corresponde a un polvo de ZrO_2 parcialmente estabilizado con Y_2O_3 según al diagrama de la Figura 1.2 y lo explicado en la Sección 1.1.3. La composición del polvo también corresponde a la relación de ZrO_2 - 4.5% en mol de Y_2O_3 (4.5YSZ). Además, los resultados muestran que el polvo contiene 1.44% en peso de óxido de Hafnio (HfO_2), el cual es un compuesto proveniente de su proceso de fabricación.

Tabla 3.9. FRX del polvo de circona-itria-SG

| Compuesto | Porcentaje en peso (%) |
|-------------------------|------------------------|
| ZrO_2 | 90.57 |
| Y_2O_3 | 7.04 |
| HfO_2 | 1.44 |
| SiO_2 | 0.20 |
| Al_2O_3 | 0.08 |
| Otros | 0.68 |

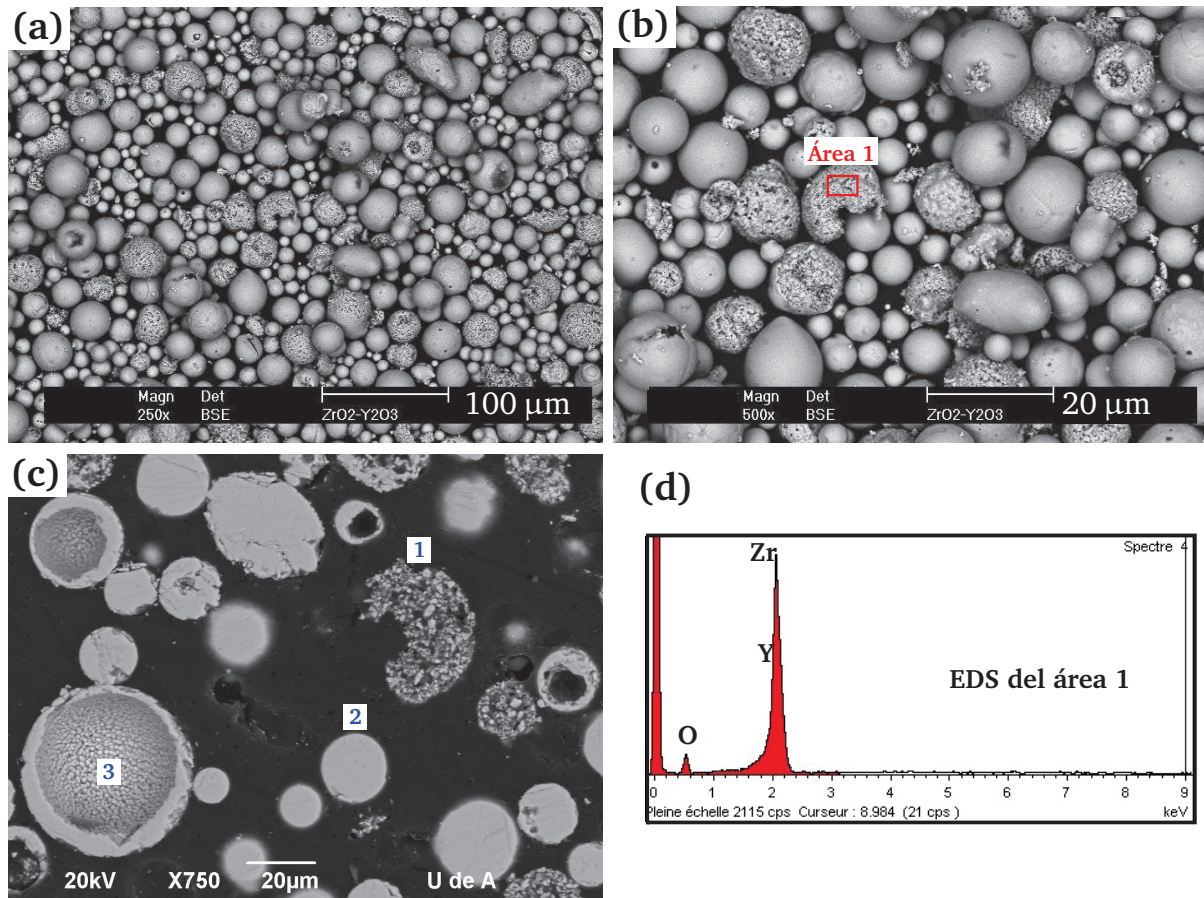


Figura 3.8. Morfología del polvo de circona-itra-SG: (a) Partículas, 250X (b) Superficie de las partículas, 500X (c) Interior de las partículas, 750X (d) Espectro de EDS realizado al área 1 de la partícula

De acuerdo a los análisis por MEB (Ver Figura 3.8), este material corresponde a un polvo aglomerado. En la Figura 3.8b y c, se muestran respectivamente la superficie y el interior de los tres tipos de partículas presentados en el polvo. Como se ilustra en la Figura 3.8c se muestra que la partícula 1 tiene forma irregular y que en su interior presenta partículas submicrométricas aglomeradas. La partícula 2 es totalmente esférica y en su interior es densa y compacta. Finalmente, la partícula 3 presenta una morfología hueca en su interior y presenta a su vez aglomerados en esta fina corteza. Las partículas con una morfología hueca y totalmente sólida en su interior presentan una superficie lisa en su parte exterior como se puede ver en la Figura 3.8b. También el polvo presenta partículas fracturadas. A pesar de la diferencia de los pesos moleculares entre la circona (ZrO_2) y la itria (Y_2O_3), según análisis en las micrografías de MEB con el detector de electrones electro-dispersados (BSE¹) no se aprecian diferencias en la composición elemental del polvo, por lo que se puede establecer que éste presenta una mezcla de óxidos entre el circonio (Zr) y el itrio (Y).

¹Por sus siglas en inglés: Back-scattered electrons

De acuerdo a análisis de EDS realizados, el polvo presenta en la mayoría de las partículas la presencia de elementos de Zr, Y y O, correspondientes a los óxido que lo componen. De ésta forma, un análisis mediante EDS es mostrado en la Figura 3.8d realizado al área 1 de la Figura 3.8b. En algunos casos de los análisis de EDS, no se detectó la presencia de itrio (Y) y además en algunos casos se detectó la presencia de Hafnio (Hf) por los cual se debió en ambos casos a la baja concentración de estos elementos en el polvo como se mostró en los análisis de FRX.

El espectro de difracción de rayos X del polvo de circona-itra-SG es mostrado en la Figura 3.9. El polvo presenta una estructura cristalina tetragonal compuesta de la fase $Zr_{0.9}Y_{0.1}O_{1.95}$, la cual es una mezcla entre el óxido de circonio y el óxido de itrio. Esta fase es llamada por algunos autores [123] como circona en forma de tetragonal metaestable o *no transformable*, la cual es representada como t' . El polvo también presenta la fase monoclinica de la circona ($m-ZrO_2$), la cual se encuentra en una pequeña cantidad, de acuerdo a las intensidades presentadas en el espectro de DRX en los ángulos de 2θ de 28.2° y de 31.5° principalmente. De acuerdo a la Ecuación 2.1 presentada en la metodología para calcular la cantidad de la fase monoclinica, el polvo presenta una cantidad aproximadamente de 10% de ésta fase y en consecuencia el 90% representa a la estructura cristalina tetragonal de la mezcla del óxido de Zr e Y.

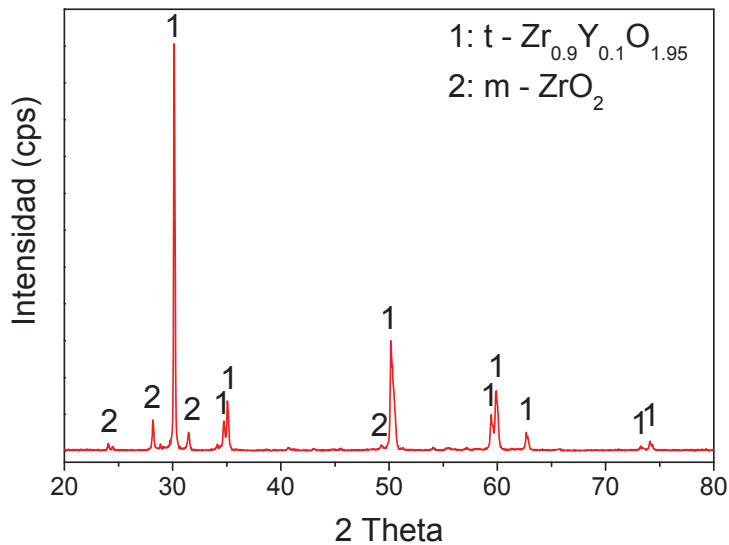


Figura 3.9. DRX del polvo de circona-itra-SG

La distribución granulométrica del polvo de circona-itra-SG se muestra en la Figura 3.10, donde se presenta que el polvo tiene un tamaño de partícula promedio (d_{50}) de $28 \mu m$ y se encuentra en un rango entre $18 \mu m(d_{10})$ y $39 \mu m(d_{90})$.

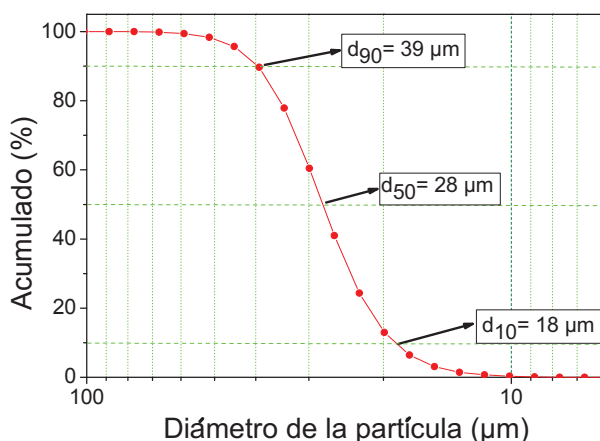


Figura 3.10. Distribución granulométrica del polvo de circona-itra-SG

3.3.2. Polvo de circona estabilizada con itria ($\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HCS}$)

Otro polvo de circona-itra fue utilizado para elaborar la capa cerámica. El polvo pertenece a la casa comercial H.C. Starck[®] (HCS) con la referencia de Amperit 827.423. Los resultados de la composición química del polvo de $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HCS}$ realizada por FRX son mostrados en la Tabla 3.10. En esta Tabla se puede resaltar que el polvo presenta una cantidad de aproximadamente de 7% en peso de Y_2O_3 , lo cual corresponde a un polvo de ZrO_2 parcialmente estabilizado con Y_2O_3 según al diagrama de la Figura 1.2 y de manera similar que el polvo de Saint Gobain. La composición química del polvo también corresponde a la relación de $\text{ZrO}_2\text{-4.5\%}$ en mol de Y_2O_3 (4.5YSZ). Además, los resultados muestran que el polvo también contiene 1.41% en peso de óxido de hafnio (HfO_2), el cual es un compuesto proveniente de su proceso de fabricación.

Tabla 3.10. FRX del polvo de circona-itra-HCS

| Compuesto | Porcentaje en peso (%) |
|------------------------|------------------------|
| ZrO_2 | 90.75 |
| Y_2O_3 | 6.85 |
| HfO_2 | 1.41 |
| SiO_2 | 0.43 |
| Otros | 0.56 |

De acuerdo a los análisis por MEB (Ver Figura 3.11), este material corresponde a un polvo aglomerado y además poseen una forma regularmente esférica. Según el fabricante, este polvo generalmente es fabricado a partir de una suspensión de polvos finos junto con un aglutinante orgánico y líquido (generalmente agua), donde después se atomizan a través de un

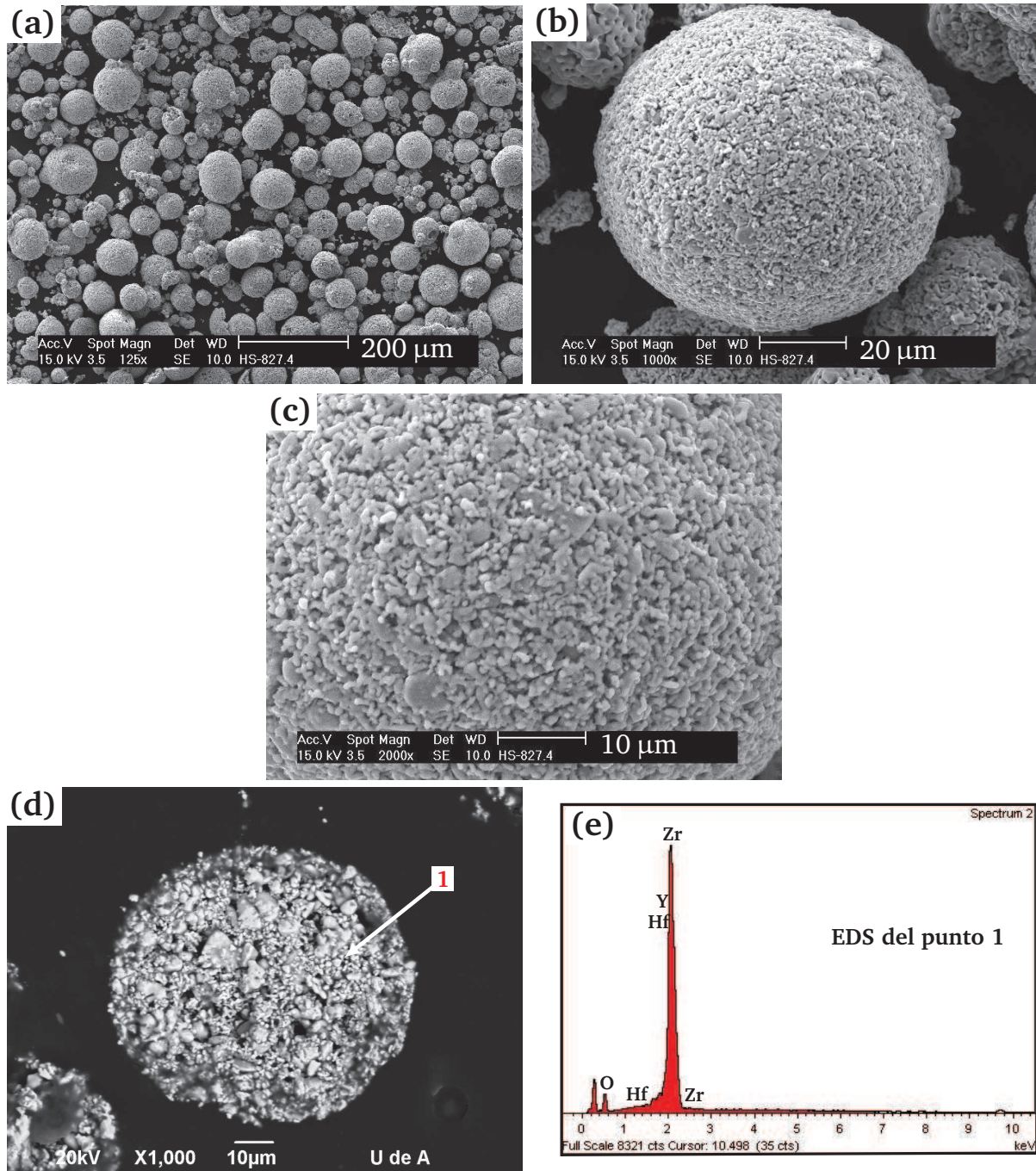


Figura 3.11. Morfología del polvo de circonia-iteria-HfO₂: (a) Partículas del polvo, 125X (b) Magnificación de una partícula, 1000X (c) Superficie de la partícula, 2000X (d) Interior de una partícula, 1000X (e) Espectro de EDS realizado al punto 1 del interior de la partícula

disco o por medio de una boquilla en una cámara. Luego las gotas (aglomerados de polvo + aglutinante + líquido) se secan y forman las partículas sólidas. Después de éste proceso, las partículas generalmente son sinterizadas. La superficie de una partícula del polvo mostrada en la Figura 3.11c presenta diferentes tamaños de partículas aglomeradas (aproximadamente $< 4 \mu\text{m}$). A su vez, el interior de la partícula mostrada en la Figura 3.11d corrobora la presencia una estructura aglomerada y el espectro de EDS (Ver Figura 3.11e) corrobora la composición elemental de este polvo basada en los elementos de Zr, Y, Hf y O. De acuerdo a diferentes espectros de EDS realizados al interior de las partículas y al análisis de las imágenes de BSE-SEM de la Figura 3.11d, los resultados muestran que este polvo no presenta cambios elementales en su interior, es decir, no presenta otro compuesto o fase en su interior sino únicamente presenta una mezcla entre un óxido de Zr e Y que forman una sola fase.

El espectro de difracción de rayos X del polvo de circona-itra-HCS es mostrado en la Figura 3.12. El polvo presenta una estructura cristalina tetragonal compuesta de la fase $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}$, la cual es una mezcla entre el óxido de circonio y el óxido de itrio. El polvo también presenta la fase monoclinica de la circona (m-ZrO_2), la cual se encuentra en una cantidad apreciable de acuerdo a las intensidades presentadas en el espectro de DRX en los ángulos de 2θ igual a 28.2° y 31.5° principalmente, en relación con la fase tetragonal que se presenta en el ángulo de 2θ igual a 30.13° . De acuerdo a la Ecuación 2.1 presentada en el capítulo 2, el polvo presenta una cantidad aproximadamente de 40% de m-ZrO_2 y en consecuencia el polvo contiene 60% representada en la estructura cristalina tetragonal de la mezcla de óxidos de Zr e Y (fase t - $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}$). A comparación con el polvo de Saint Gobain, el polvo de H.C. Starck contiene una mayor cantidad de fase circona con estructura cristalina en forma *monoclinica*.

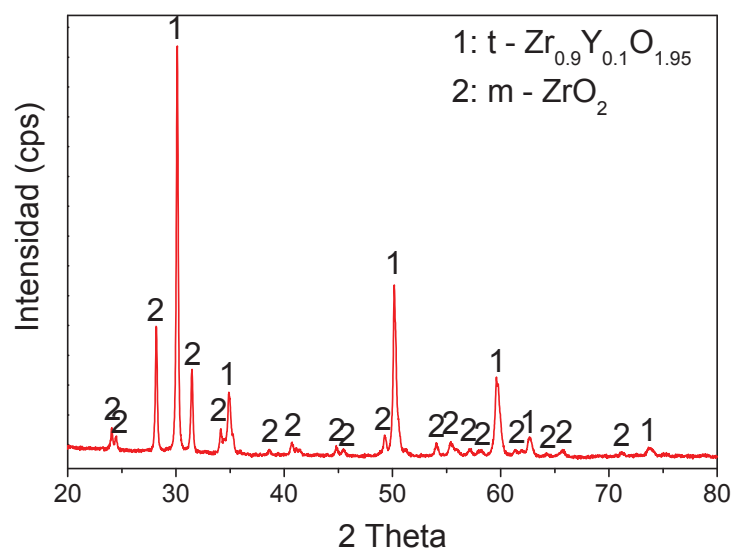


Figura 3.12. DRX del polvo de circona-itra-HCS

La distribución granulométrica del polvo de circonia-iterbia-HCS se muestra en la Figura 3.13, donde se presenta que el polvo tiene un tamaño de partícula promedio (d_{50}) de $41 \mu\text{m}$ y se encuentra en un rango entre $15 \mu\text{m}(d_{10})$ y $90 \mu\text{m}(d_{90})$.

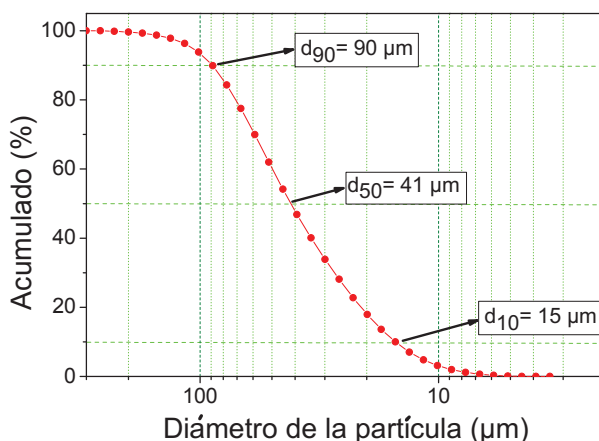


Figura 3.13. Distribución granulométrica del polvo de circonia-iterbia-HCS

3.3.3. Polvo de circonia-alúmina ($\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$)

El polvo cerámico utilizado pertenece a la casa comercial Eutectic-Castolin[®] con una referencia de Metaceram 25088. La composición química de este polvo cerámico fue verificada mediante FRX, como lo muestran los resultados de la Tabla 3.11. El polvo tiene aproximadamente 0.94% en peso de HfO_2 el cual permite ayudar a la estabilización de la fase de la circonia-tetragonal a temperatura ambiente en el momento de elaborar los recubrimientos. De acuerdo a estos resultados de FRX, en todo el proyecto el polvo se nombrará con una composición de $\text{ZrO}_2\text{-36%}$ en peso de Al_2O_3 .

Tabla 3.11. FRX del polvo de circonia-alúmina

| Compuesto | Porcentaje en peso (%) |
|-------------------------|------------------------|
| ZrO_2 | 59.72 |
| Al_2O_3 | 35.70 |
| HfO_2 | 0.94 |
| MgO | 0.35 |
| SiO_2 | 0.30 |
| Y_2O_3 | 0.25 |

La distribución granulométrica del polvo de circonia-alúmina se muestra en la Figura 3.14. Dicha Figura muestra que el polvo tiene un tamaño de partícula promedio (d_{50}) de $50 \mu\text{m}$ y

se encuentra en un rango entre $15\ \mu\text{m}$ (d_{10}) y $94\ \mu\text{m}$ (d_{90}). El análisis de granulometría fue realizado en una suspensión de etanol, ya que el polvo preparado en una suspensión en agua hacía que se desintegrara el aglomerado y éste no proporcionaba una lectura verdadera de la granulometría.

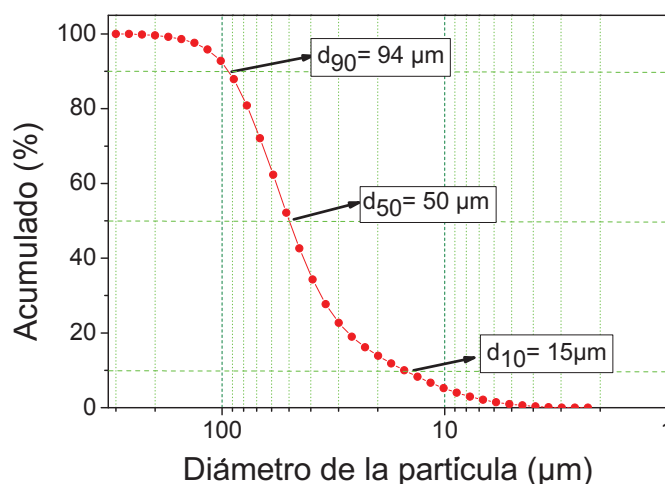


Figura 3.14. Distribución granulométrica del polvo de circona-alúmina

En la Figura 3.15 se presentan micrografías por MEB del polvo de ZrO_2 -36% en peso de Al_2O_3 , el cual es caracterizado por una morfología regularmente esférica y tiene un tamaño de partícula entre 10 y $105\ \mu\text{m}$ según imágenes de MEB y estos resultados son muy coherentes con el análisis granulométrico. La Figura 3.15a muestra que el polvo también contiene *partículas libres* de morfología irregular y compuestas de elementos de Zr y O (partículas blancas) según análisis de EDS realizados. El origen de estas partículas se pudo deber a que no fueron aglomeradas en el proceso de su fabricación.

La Figura 3.15c muestra que la superficie de la partícula aglomerada presenta partículas nanométricas ricas en Zr y O (partículas blancas) y partículas de tonalidades grises compuestas principalmente de Al y O, según EDS realizados. La Figura 3.15d muestra la sección transversal de una partícula aglomerada de circona-alúmina, la cual está compuesta en su interior por aglomerados ricos en elementos como Zr y O (gránulos blancos) y aglomerados ricos en elementos como Al y O (gránulos de tonalidades gris oscuro), como se muestra en los EDS de la Figura 3.15e. Por consiguiente, las partículas blancas dentro de los aglomerados están asociados a la ZrO_2 y tienen un tamaño menor a $32\ \mu\text{m}$ con formas angulares e irregulares, mientras que las partículas de tonalidades grises oscuras dentro de los aglomerados están asociadas a la alúmina y tienen un tamaño menor a $10\ \mu\text{m}$ con forma de hojuelas.

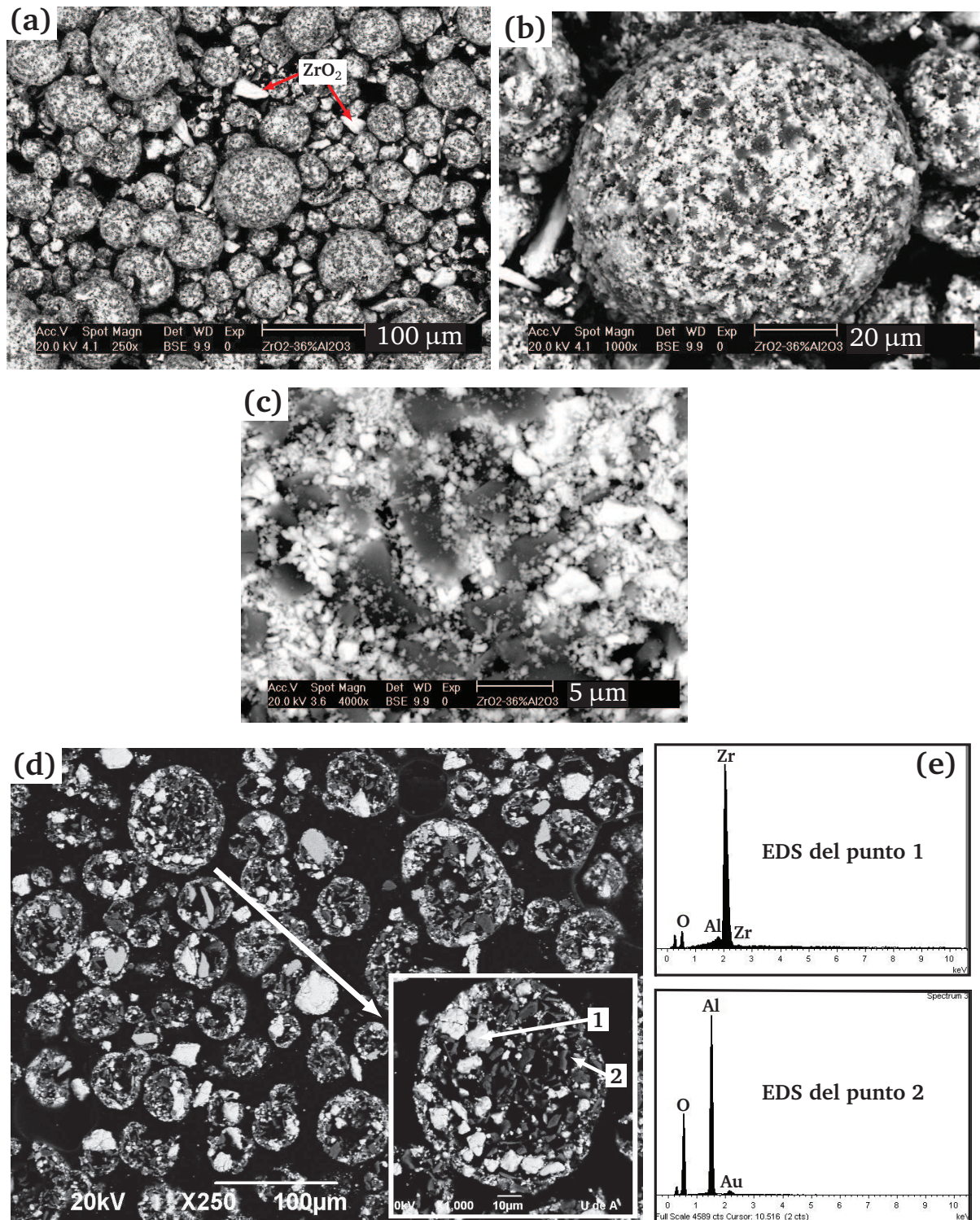


Figura 3.15. Morfología del polvo de circona-alúmina: (a) Partículas (b) Superficie de una partícula aglomerada del polvo (c) Magnificación a 4000x de la superficie de la partícula (d) Sección transversal de las partículas del polvo y (e) Espectros de EDS realizados al interior de la partícula

La sección transversal y la morfología de las partículas demuestran que el polvo tiene características microestructurales que representan a polvos que han sido aglomerados y luego sinterizados.

El espectro de difracción de rayos X del polvo de circona-alúmina es mostrado en la Figura 3.16. Este espectro muestra los dos picos característicos de la fase circona monoclinica ($m\text{-ZrO}_2$) y también presenta la fase de alúmina romboedra ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Además, este polvo no presenta ninguna cantidad de la fase circona tetragonal a diferencia con los otros polvos.

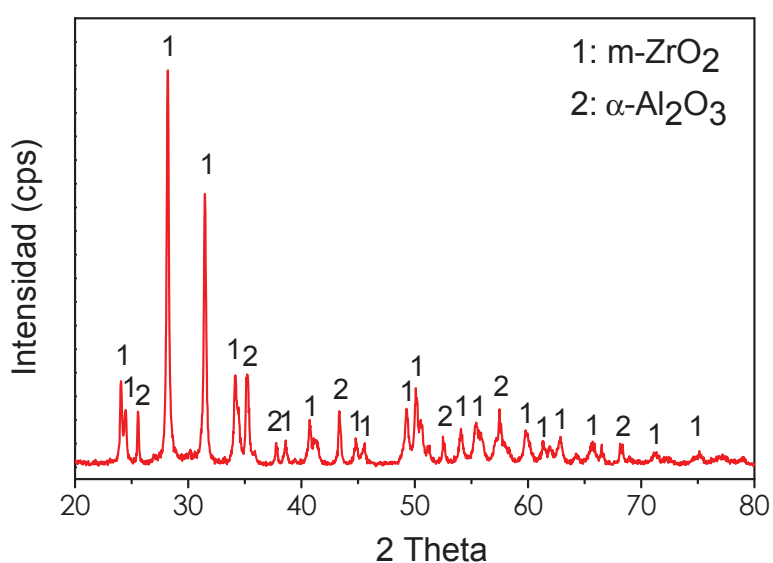


Figura 3.16. DRX de los polvos de circona-alúmina

3.3.4. Polvo de circona-ceria ($\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$)

El polvo de circona-ceria utilizado para realizar los recubrimientos pertenece a la casa comercial Saint Gobain® y tiene como referencia #222. La composición química de este polvo cerámico fue verificada mediante FRX, como lo muestran los resultados de la Tabla 3.12. En la Tabla se puede observar que el polvo tiene aproximadamente 1% en peso de HfO_2 similar a lo encontrado en los análisis de los polvos anteriores. De acuerdo a estos resultados de FRX, la composición química del polvo se presentará como ZrO_2 - 17% en peso de CeO_2 .

La distribución granulométrica del polvo de circona-ceria se muestra en la Figura 3.17. Dicha Figura muestra que el polvo tiene un tamaño de partícula promedio (d_{50}) de $67\ \mu\text{m}$ y se encuentra en un rango entre $38\ \mu\text{m}$ (d_{10}) y $103\ \mu\text{m}$ (d_{90}). Estos resultados de la granulometría

Tabla 3.12. FRX de los polvos de circona-ceria

| Compuesto | Porcentaje en peso (%) |
|-------------------------------|------------------------|
| ZrO ₂ | 81.31 |
| CeO ₂ | 17.01 |
| HfO ₂ | 1.08 |
| SiO ₂ | 0.14 |
| Y ₂ O ₃ | 0.14 |
| Otros | 0.32 |

son coherentes con los tamaños encontrados en los análisis de MEB del polvo que se presentan a continuación.

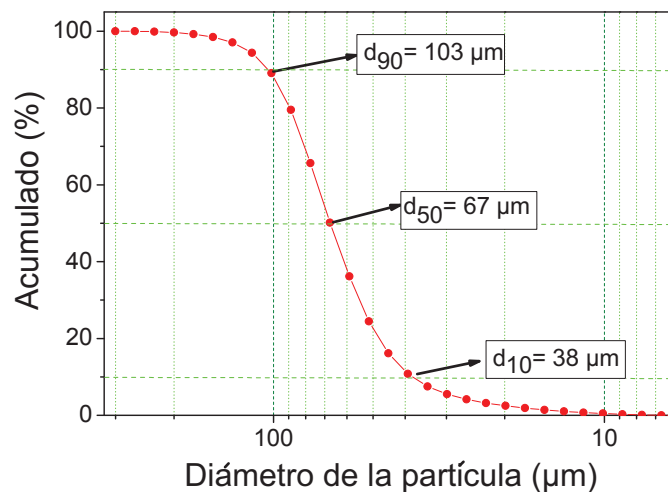


Figura 3.17. Distribución granulométrica del polvo de circona-ceria

La morfología microestructural analizada por microscopia electrónica de barrido (MEB) del polvo de ZrO₂-17% en peso de CeO₂ se muestra en la Figura 3.18. El polvo se encuentra conformado por dos tipos de partículas de acuerdo a la morfología de su superficie, como se puede ver en la Figura 3.18a. El primer tipo de partículas tienen una superficie casi lisa (Ver Figura 3.18b) y el segundo tipo de partículas que tiene un aspecto rugoso en su superficie (Ver Figura 3.18c).

Por otro lado, al analizar el interior de las partículas del polvo, éstas también tienen dos tipos de partículas (Ver Figura 3.18d). El primer tipo posee en su interior partículas ultra-finas aglomeradas con un tamaño menor a 1 µm (Ver Figura 3.18d parte derecha-superior) y el otro tipo son partículas huecas con un espesor variable entre 8 y 23 µm (Figura 3.18d parte derecha-inferior). Correlacionando las micrografías de este polvo, se puede determinar que las

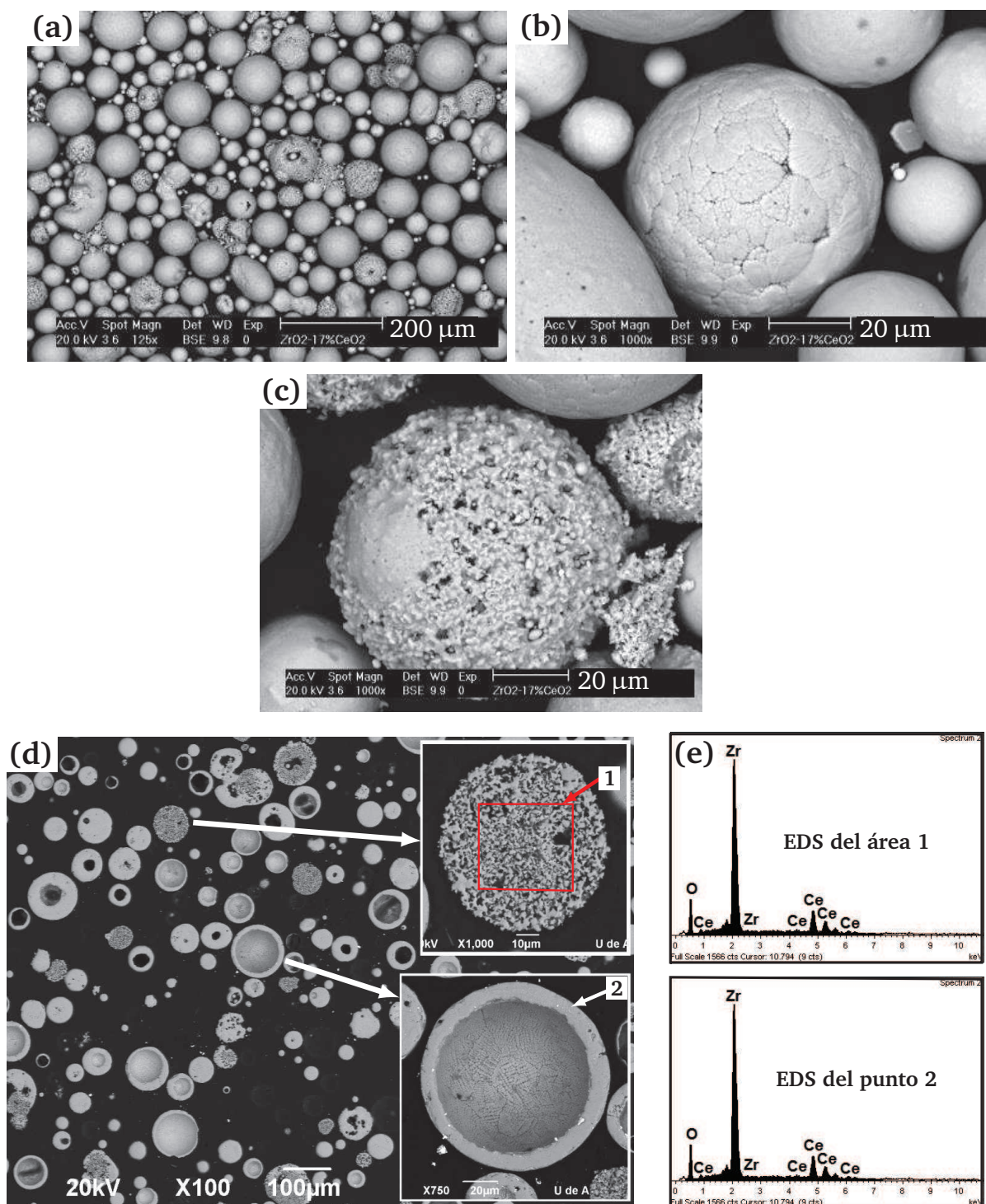


Figura 3.18. Morfología del polvo de circonia-ceria: (a) Partículas (b) Superficie casi lisa del primer tipo de partícula (c) Superficie rugosa de segundo tipo de partícula (d) Sección transversal de las partículas del polvo y ampliaciones de los dos tipos de partículas presentadas (e) Espectros de EDS realizados al interior de las partículas

partículas con una superficie casi lisa generalmente son huecas en su interior y que algunas son totalmente sólidas. En cambio, las partículas de aspecto rugoso en su superficie corresponden a partículas aglomeradas. Los análisis de EDS realizados a los dos tipos de partículas (Ver Figura 3.18d) demuestra que no hay ninguna diferencia en su composición química elemental, ya que presentan picos similares y composiciones elementales muy próximas. Además el polvo no presenta zonas separadas de composición de elementos de Zr, O sino que siempre se encuentran composiciones elementales donde se presentan conjuntamente Zr, Ce y O.

El espectro de difracción de rayos X de los polvos de circona-ceria es mostrado en la Figura 3.19. El espectro muestra que el pico más representativo del polvo pertenece a la estructura cristalina tetragonal de un óxido de circona-ceria ($Zr_{0.88}Ce_{0.12}O_2$) en el ángulo de 2θ igual a 29.95° . El espectro también presenta en una pequeña intensidad de los dos picos característicos de la fase circona monoclinica ($m-ZrO_2$) y picos con muy pequeñas intensidades de la fase cúbica de óxido de cerio (CeO_2).

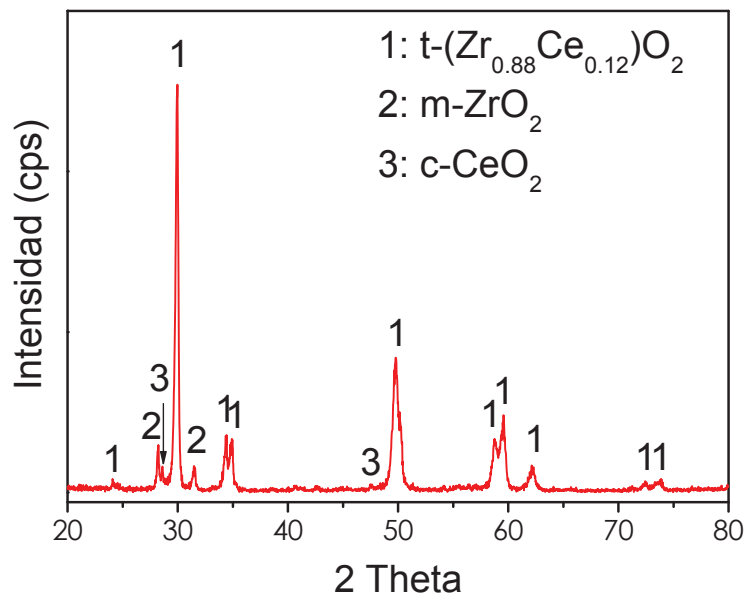


Figura 3.19. DRX de polvos de circona-ceria

La Tabla 3.13 muestra un resumen de las principales características de los polvos micrométricos utilizados para elaborar la capa cerámica y la capa de anclaje.

Tabla 3.13. Resumen de las principales características de los polvos micrométricos utilizados

| Polvo | Fabricante | Tamaño de partícula, d_{50} (μm) | Morfología de las partículas | Fases |
|--|-------------------|---|--|--|
| Circona-itra-SG | Saint-Gobain | 28 | Esférica, interior: aglomerada y hueca | t-Zr _{0,9} Y _{0,1} O _{1,95} , m-ZrO ₂ (10%) |
| Circona-itra-HCS | H. C. Stack | 41 | Esférica y aglomerada | t-Zr _{0,9} Y _{0,1} O _{1,95} , m-ZrO ₂ (40%) |
| Circona-ceria | Saint Gobain | 67 | Esférica, interior: aglomerada y hueca | t-Zr _{0,88} Ce _{0,12} O ₂ , m-ZrO ₂ , c-CeO ₂ |
| Circona-alúmina | Eutectic-Castolin | 50 | Esférica y aglomerada | m-ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ - α |
| NiCrAlCo-Y ₂ O ₃ | Metco | 78 | Irregular, interior de Ni,Cr y exterior Al | c-Ni, c-Cr, h-Co, c-Al |
| Ni-Al-Mo | Eutectic-Castolin | 70 | Irregular | t-Ni ₃ Al, c-Ni |

3.4. Caracterización de los polvos nanométricos

Los polvos nanométricos descritos a continuación fueron fabricados por dos casa comerciales: US Research Nanomaterials, Inc (Houston,Texas) [124] y UCM Advanced Ceramics GmbH (Laufenburg, Alemania). Los polvos fueron utilizados como materia prima para la elaboración de los recubrimientos por SPS y SFS y además éstos polvos fueron aglomerados para obtener polvos micrométricos (10 – 100 μm) y de esta manera utilizarlos en el proceso de proyección térmica por combustión (FS), buscando así abordar el primer objetivo de esta tesis doctoral.

La Tabla 3.14 muestra los códigos utilizados para los polvos nanométricos, donde para designar los fabricados por US Research Nanomaterials se utilizará la sigla “US” después de su composición química, y de la misma manera para designar los fabricados por UCM Advanced ceramics GmbH se utilizará la palabra “Alemania”.

Tabla 3.14. Códigos de los polvos nanométricos

| Código del polvo | Composición química | Fabricante |
|-------------------------------------|--|---------------------------|
| 8YSZ - US | ZrO ₂ - 8 % en mol de Y ₂ O ₃ | US Research Nanomaterials |
| 8YSZ - Alemania | ZrO ₂ - 8 % en mol de Y ₂ O ₃ | UCM Advanced Ceramics |
| 3YSZ - US | ZrO ₂ - 3 % en mol de Y ₂ O ₃ | US Research Nanomaterials |
| 3YSZ - Alemania | ZrO ₂ - 3 % en mol de Y ₂ O ₃ | UCM Advanced Ceramics |
| ZrO ₂ - US | 100 % ZrO ₂ | US Research Nanomaterials |
| Al ₂ O ₃ - US | 100 % Al ₂ O ₃ | US Research Nanomaterials |

3.4.1. Polvo de circona estabilizada con 8 % en mol de itria (8YSZ-US)

La morfología del polvo de circona estabilizada con 8 % de mol de itria fabricada por la casa comercial US Research Nanomaterials se muestra en la Figura 3.20. Estas micrografías fueron obtenidas por la técnica de microscopía electrónica de emisión de campo (conocida en inglés como FE-SEM: Field Emission Scanning Electron Microscopy), la cual permite mayor resolución que un microscopio electrónico de barrido convencional. La micrografía de la Figura 3.20a muestra una magnificación de 30.000 aumentos, donde se aprecia que las partículas del polvo nanométrico (8YSZ-US) se encuentran ligeramente aglomeradas. Además se puede observar que el tamaño de las partículas del polvo 8YSZ-US es de aproximadamente 100 – 150 nm. En la Figura 3.20b parece que la partícula más grande de la micrografía (Ver flecha roja) estuviera a su vez compuesta por partículas más pequeñas, pero quizás este efecto es causado por el recubrimiento de Au-Pt (metalización).

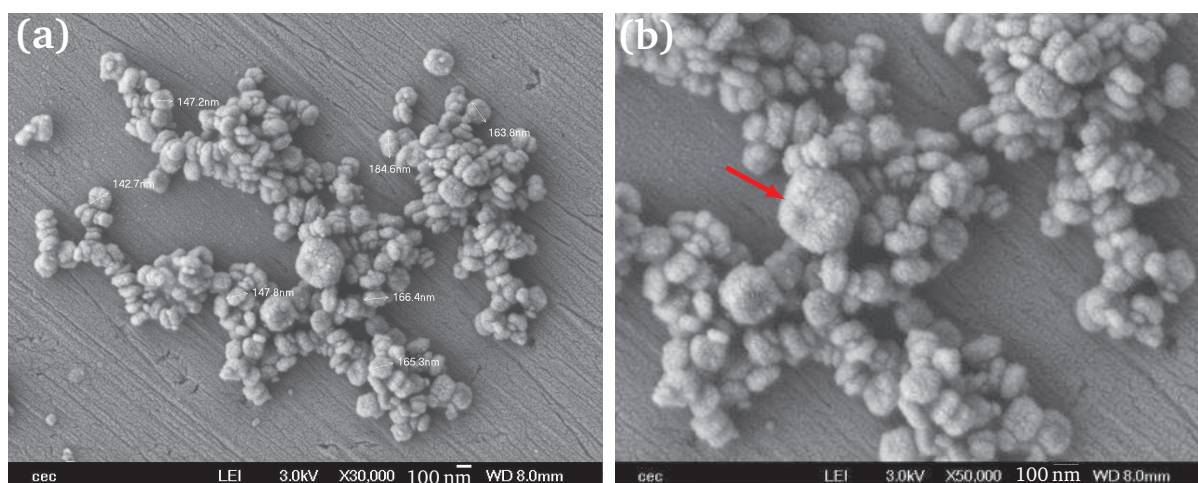


Figura 3.20. Morfología del polvo nanométrico de 8YSZ-US por FE-MEB
(a) 30.000X (b) 50.000X

El espectro de DRX del polvo de circona estabilizada con 8% en mol de itria (8YSZ-US) se muestra en la Figura 3.21. El polvo presenta una sola fase: óxido de circonia (Zr) e itrio (Y) con una estructura cristalina tetragonal y tiene como fórmula química $Zr_{0.82}Y_{0.18}O_{1.91}$. Esta fase con estructura cristalina tetragonal se puede confundir con la estructura cúbica en los compuestos de circona, ya que éstas estructuras cristalinas presentan su principal pico de intensidad en los espectros de DRX alrededor de los 30° y también presentan otros picos en las mismas posiciones del ángulo 2θ . Esto se debe a que las dos estructuras cristalinas tienen sus ejes cristalográficos muy próximos (Ver Figura 1.1 y Tabla 1.1 en el capítulo 1) y es por eso que en la Figura 3.21 se muestra una ampliación del espectro entre los ángulos 2θ de 70° y 75° (Ver recuadro esquina superior derecha) con el objetivo de diferenciarlas. En esta ampliación del espectro, se puede diferenciar las dos estructuras cristalinas, ya que la circona con estructura tetragonal (t-ZrO₂) se encuentra en un ángulo 2θ igual a 74.1° , en cambio la fase circona con estructura cúbica (c-ZrO₂) se encuentra en el ángulo 2θ igual a 74.6° [125]. También esta región ha sido ampliamente utilizada por otros investigadores para diferenciar la circona cúbica de la tetragonal o viceversa [126].

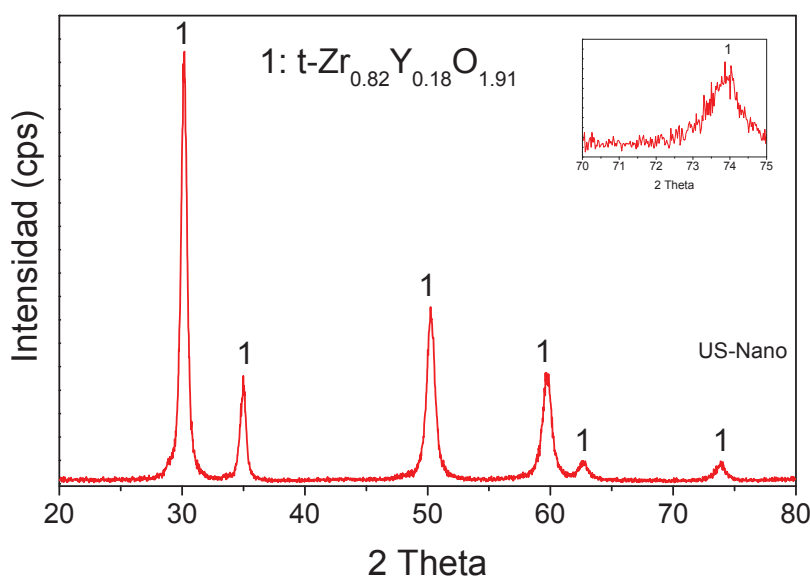


Figura 3.21. DRX del polvo de 8YSZ-US

La Tabla 3.15 muestra los resultados de FRX realizados al polvo de circona estabilizada con 8% en mol de itria. Debido a que los resultados de FRX realizados al polvo muestra la composición química en peso, la cantidad de 13% en peso de itria corresponde al material de circona estabilizado con 8% molar de itria (8YSZ-US) por lo que los resultados son coherentes en

cuanto a su composición química. También, se puede apreciar que el polvo tiene 1.39% de óxido de Hafnio (HfO_2), contenido similar al de los polvos micrométricos.

Tabla 3.15. FRX del polvo de 8YSZ-US

| Compuesto | Porcentaje en peso (%) |
|------------------------|------------------------|
| ZrO_2 | 85.12 |
| Y_2O_3 | 12.99 |
| HfO_2 | 1.39 |
| Otros | 0.50 |

La distribución granulométrica del polvo nanométrico de ZrO_2 - 8% en mol de Y_2O_3 se muestra en la Tabla 3.16. Estos valores de la distribución granulométrica obtenidos por difracción láser presentaron valores altos en comparación con los tamaños vistos en las micrografías FE-SEM. Esto se debe a que los polvos nanométricos se cargan rápidamente en su superficie originando aglomeración y fue difícil romperlos inclusive con un dispersante y largos tiempos de ultrasonido. Según el fabricante, el polvo tiene un tamaño de partícula de 40 nm [127], sin embargo el tamaño de partícula más importante es el tomado a partir de los análisis por FE-SEM (100 – 150 nm), mostrados en la Figura 3.20.

Tabla 3.16. Distribución de tamaño de partícula del polvo 8YSZ-US

| d_{10} (nm) | d_{50} (nm) | d_{90} (nm) |
|---------------|---------------|---------------|
| 520 | 700 | 940 |
| – | 40* | – |

*Según el fabricante.

3.4.2. Polvo de circonita estabilizada con 8% en mol de itria (8YSZ-Alemania)

La morfología del polvo de circonita estabilizada con 8% de mol de itria fabricada por la casa comercial UCM Advanced Ceramics GmbH se muestra en la Figura 3.22. El polvo presenta partículas con una forma irregular y angular que están muy correlacionado con su método de fabricación, el cual fue mediante una molienda de alta energía. El método de preparación de la muestra para su posterior análisis por la técnica de FE-SEM fue igual al polvo anterior (8YSZ-US). Según las imágenes FE-SEM, el polvo muestra que las partículas más grandes tienen un tamaño de ≈ 900 nm y las partículas más pequeñas en la imagen tienen un tamaño aproximado de 100 nm. La distribución de tamaño de partícula del polvo nanométrico 8YSZ-Alemania suministrado por el fabricante se muestra en la Tabla 3.17 y lo que evidencia que está muy relacionado con la morfología del polvo analizada por FE-SEM.

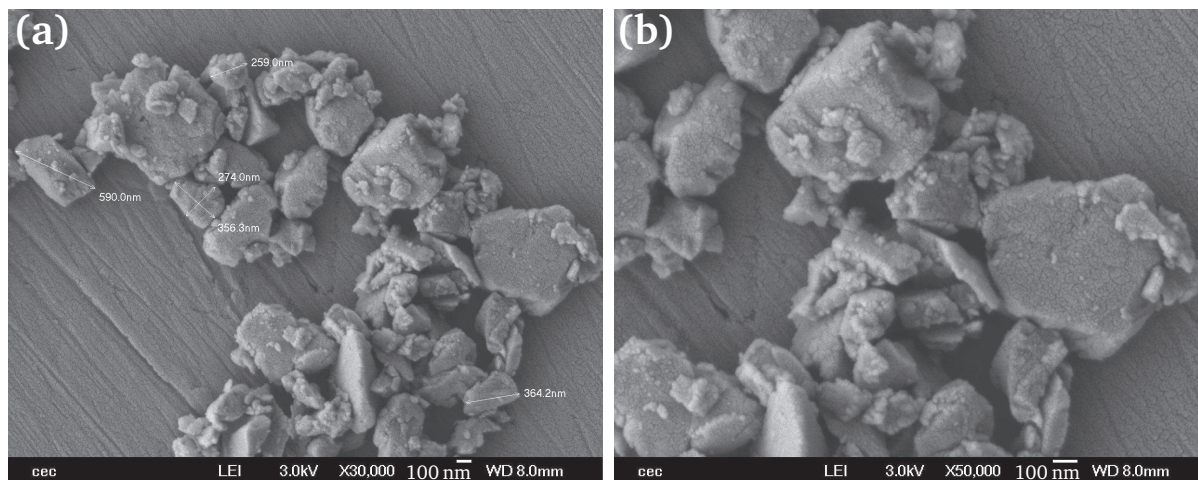


Figura 3.22. Morfología del polvo nanométrico de 8YSZ-Alemania por FE-MEB
(a) 30.000X (b) 50.000X

Tabla 3.17. Distribución de tamaño de partícula del polvo 8YSZ-Alemania, según el fabricante

| d_{20} (nm) | d_{50} (nm) | d_{80} (nm) |
|---------------|---------------|---------------|
| 230 | 360 | 560 |

Los resultados de la composición química del polvo 8YSZ-Alemania corroborada por FRX se muestran en la Tabla 3.18. Los resultados de la FRX muestran que el polvo tiene 12.69% en peso de itria, lo que corresponde con la composición química del polvo, es decir una composición con 8% en mol de Y_2O_3 .

Tabla 3.18. FRX del polvo de 8YSZ-Alemania

| Compuesto | Porcentaje en peso (%) |
|-------------------------------|------------------------|
| ZrO ₂ | 85.68 |
| Y ₂ O ₃ | 12.69 |
| HfO ₂ | 1.34 |
| Otros | 0.29 |

El espectro de DRX del polvo de 8YSZ-Alemania es mostrado en la Figura 3.23. Las fases identificadas en el espectro corresponden a que el polvo contiene en su totalidad un óxido de circonio e itrio con una fórmula química $Zr_{0.82}Y_{0.18}O_{1.91}$ y una estructura cristalina tetragonal. Generalmente los materiales que no presentan ninguna cantidad de la fase circona monoclinica y están totalmente estabilizados gracias a la cantidad de itria, se les conoce como materiales de circona tetragonal policristalina (*TZP - Tetragonal Zirconia Polycrystal*) o circona totalmente estabilizada (*FSZ - Fully Stabilized Zirconia*). Una ampliación del espectro de DRX se puede

observar en la parte superior derecha de la Figura 3.23, donde se muestra el espectro entre los ángulos de 2θ igual a 70° y 75° . El pico representativo de esta ampliación se encuentra en el ángulo de 73.7° , lo que confirma que corresponde a circona con una estructura cristalina tetragonal. Además, también se demuestra que no hay presencia de la estructura cristalina monoclinica que se encuentra alrededor del ángulo de 2θ igual a 71° .

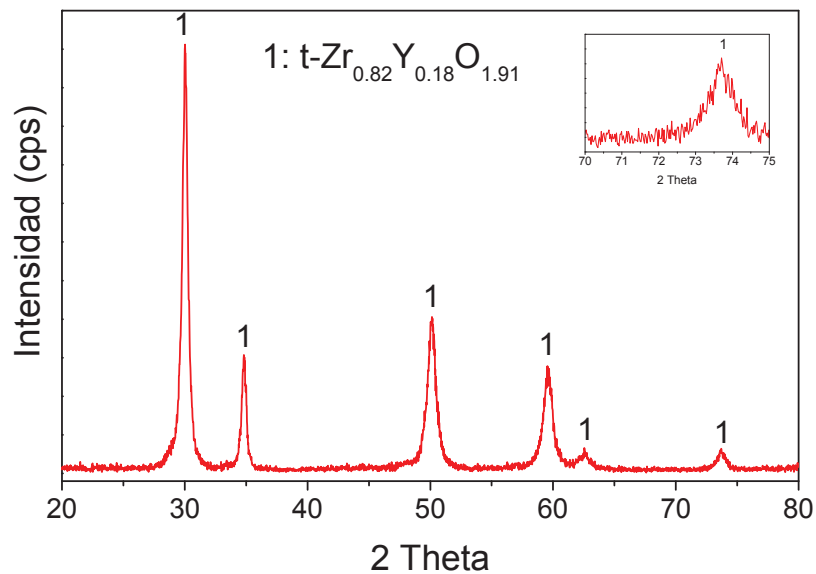


Figura 3.23. DRX del polvo de 8YSZ-Alemania

3.4.3. Polvo de circona estabilizada con 3% en mol de itria (3YSZ-US)

La morfología del polvo de ZrO_2 - 3% en mol de Y_2O_3 (3YSZ-US) es mostrado en la Figura 3.24. En la Figura 3.24b se puede corroborar que el polvo es nanométrico y presenta tamaños de partícula promedio de 40 nm [128]. Según los análisis de FE-SEM, el polvo presenta aglomerados de un tamaño menor a $2\ \mu m$, los cuales fueron difíciles de romper antes de la preparación de la muestra, incluso al efectuarse un proceso de agitación y ultrasonido previamente. Los análisis de tamaño de partícula por difracción láser no fueron reportados por el mismo motivo, es decir, sus resultados mostraron valores muy altos debido a la aglomeración del polvo ($d_{10}=0.586\ \mu m$, $d_{50}=1.4\ \mu m$ y $d_{90}=2.74\ \mu m$), a pesar de una cuidadosa preparación.

En cuanto a la forma de la partículas nanométricas del polvo 3YSZ-US (Ver Figura 3.24) se puede observar que es irregular y ligeramente redondeada, con lo cual está muy relacionada con su método de fabricación realizado por precipitación, según el fabricante.

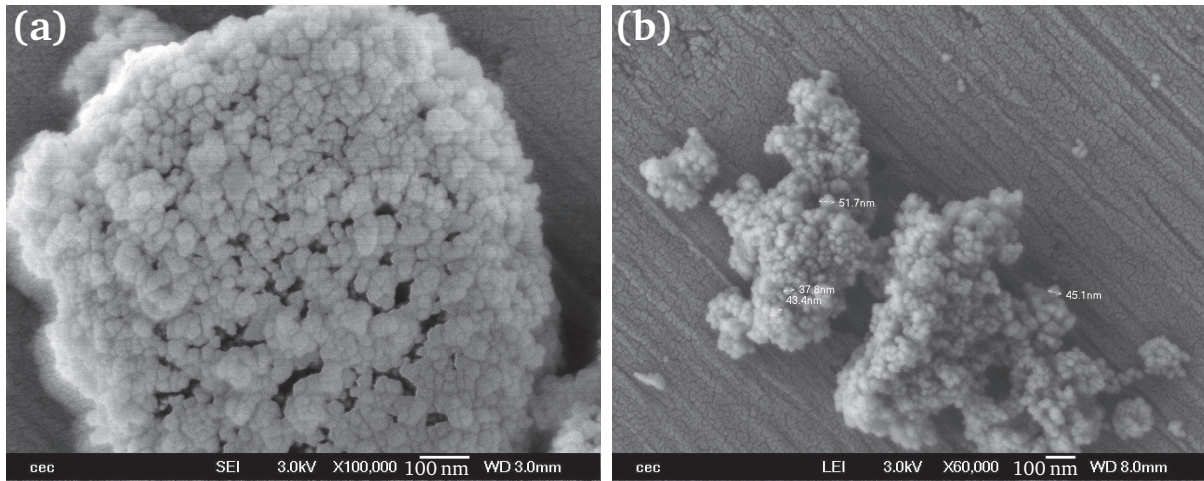


Figura 3.24. Morfología del polvo nanométrico de 3YSZ-US por FE-SEM
(a) 100.000X (b) 60.000X

El espectro de DRX del polvo de 3YSZ-US se muestra en la Figura 3.25. El polvo presenta dos tipos de fases: circonita monoclinica ($m\text{-ZrO}_2$) y circonita estabilizada con itria con una estructura cristalina tetragonal ($t\text{-Zr}_{0.86}\text{Y}_{0.14}\text{O}_{1.93}$). Los picos principales de la fase monoclinica se muestran en los ángulos de 2θ igual a 28.18° y 31.46° . También, el espectro presenta el pico principal de la estructura cristalina tetragonal en el ángulo de 2θ igual a 30.22° . De acuerdo a la Ecuación 2.1 presentada en el capítulo 2, el polvo 3YSZ-US presenta una cantidad aproximadamente de 35 % de $m\text{-ZrO}_2$, en consecuencia el 65 % representa la mezcla de óxidos de circonio (Zr) e itrio (Y) con una estructura cristalina tetragonal ($t\text{-Zr}_{0.86}\text{Y}_{0.14}\text{O}_{1.93}$).

La Tabla 3.19 muestra los resultados de FRX realizados al polvo de circonita estabilizada con 3 % en mol de itria (3YSZ-US). El porcentaje de 5.79 % en peso de itria corresponde a la composición de 3 % molar del polvo analizado. Se puede apreciar que el polvo también tiene 1.61 % de óxido de hafnio (HfO_2), la cual es una cantidad similar a la encontrada en los polvos anteriores.

Tabla 3.19. FRX del polvo de 3YSZ-US

| Compuesto | Porcentaje en peso (%) |
|------------------------|------------------------|
| ZrO_2 | 91.74 |
| Y_2O_3 | 5.79 |
| HfO_2 | 1.61 |
| TiO_2 | 0.36 |
| Otros | 0.50 |

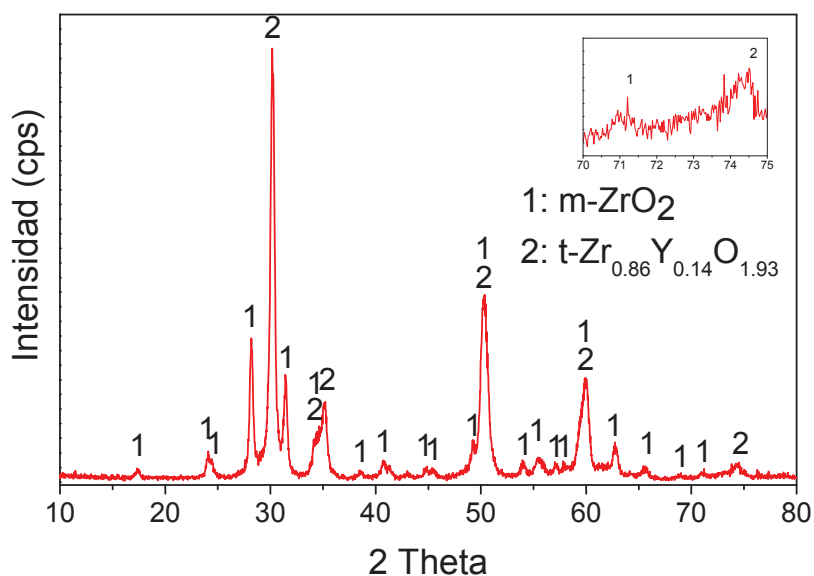


Figura 3.25. DRx del polvo de 3YSZ-US

3.4.4. Polvo de circona estabilizada con 3 % en mol de itria (3YSZ-Alemania)

La morfología del polvo nanométrico 3YSZ-Alemania es mostrada en la Figura 3.26. El polvo presenta partículas con una forma irregular y ligeramente angular. Estas observaciones están muy relacionadas con su forma de fabricación, la cual fue mediante molienda de alta energía. El polvo presenta un tamaño de partícula entre 100 y 900 nm aproximadamente, según las imágenes obtenidas por FE-SEM. La distribución de tamaño de partícula del polvo 3YSZ-Alemania fue suministrado por el fabricante y se muestra en la Tabla 3.20. Resultados similares fueron encontrados en los ensayos realizados por la técnica de difracción láser con el objetivo de hallar la distribución granulométrica y éstos se muestran también en la Tabla 3.20.

Tabla 3.20. Distribución de tamaño de partícula del polvo 3YSZ-Alemania

| Distribución granulométrica | d ₁₀ (nm) | d ₂₀ (nm) | d ₅₀ (nm) | d ₈₀ (nm) | d ₉₀ (nm) |
|-----------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Fabricante | – | 240 | 390 | 680 | – |
| Medido | 240 | – | 418 | – | 843 |

Los resultados de la composición química del polvo de 3YSZ-Alemania corroborada por FRX se muestran en la Tabla 3.21. Los resultados de FRX muestran que el polvo tiene 5.63% de itria, lo que corresponde a una composición de circona con 3% en mol de itria (Y₂O₃).

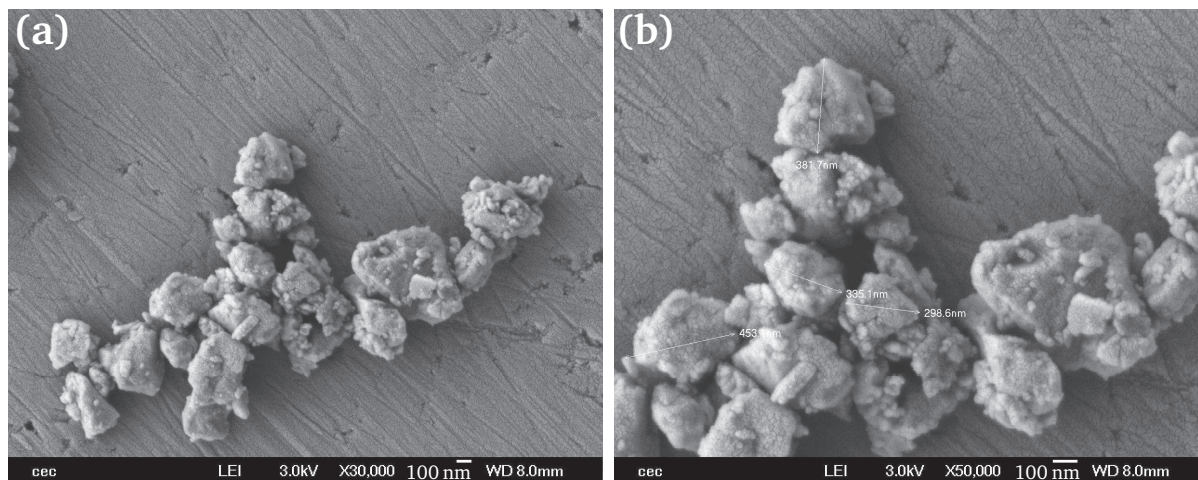


Figura 3.26. Morfología del polvo nanométrico de 3YSZ-Alemania por FE-MEB
(a) 30.000X (b) 50.000X

Tabla 3.21. FRX del polvo de 3YSZ-Alemania

| Compuesto | Porcentaje en peso (%) |
|-------------------------------|------------------------|
| ZrO ₂ | 93.02 |
| Y ₂ O ₃ | 5.23 |
| HfO ₂ | 1.43 |
| Otros | 0.32 |

El espectro de DRX del polvo de 3YSZ-Alemania se muestra en la Figura 3.27. Las fases identificadas en el espectro corresponde a dos tipos de fases: circona monoclínica (m-ZrO₂) y una mezcla de un óxido de circonio (Zr) e itrio (Y) con una estructura cristalina tetragonal y una fórmula química Zr_{0.86}Y_{0.14}O_{1.93}. Al igual que el polvo 3YSZ-US y de acuerdo con las fases presentadas, este polvo se puede catalogar como un material de circona parcialmente estabilizada. Los principales picos del espectro se presentan en el ángulo de 2θ igual a 30.16°, donde se presenta la fase t - Zr_{0.86}Y_{0.14}O_{1.93} y en los ángulos de 28.2° y 31.4°, donde se presenta la circona con una estructura cristalina monoclínica (m-ZrO₂).

Por otra parte, utilizando la Ecuación 2.1 para hallar la cantidad de fase monoclínica, el polvo 3YSZ-Alemania presenta una cantidad aproximadamente de 50% de m-ZrO₂ y en consecuencia el otro 50% está representado por la mezcla de óxidos de Zr e Y con una estructura cristalina tetragonal (t - Zr_{0.86}Y_{0.14}O_{1.93}).

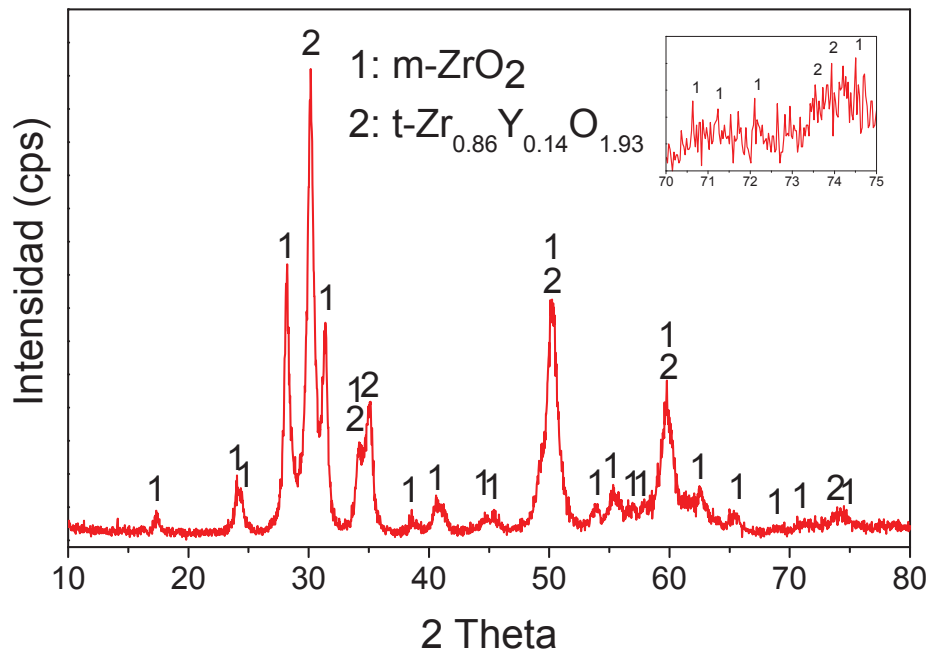


Figura 3.27. DRX del polvo de 3YSZ-Alemania

3.4.5. Polvo de circona pura (ZrO₂-US)

La morfología del polvo de circona pura se muestra en la Figura 3.28 por MEB. A pesar que el polvo fue preparado igual a los polvos anteriores (suspensión + ultrasonido), éste presentó aglomeraciones como se puede ver en la Figura 3.28a. En esta Figura se presenta una partícula de aproximadamente 6 μm de diámetro, pero en su interior se puede apreciar que presenta granos de tamaños menores a 1 μm . La Figura 3.28b muestra una magnificación de la partícula donde se puede ver los granos del polvo donde incluso existen algunas partículas ultra-finas que tiene un tamaño menor a 0.1 μm (100 nm). Según el fabricante el polvo ZrO₂-US tiene un tamaño de partícula de 40 nm [129].

El espectro de DRX del polvo de circona se muestra en la Figura 3.29. El espectro muestra una única fase: circona con una estructura cristalina monoclinica (m-ZrO₂). Sus picos principales se encuentran en los ángulos de 2θ de 28.17° ($\bar{1}11$) y 31.46° (111).

Una ampliación del espectro de DRX en los ángulos de 2θ entre 71° y 76° se muestra en la esquina superior derecha de la Figura 3.29. En este gráfico se quiere mostrar que la fase monoclinica se encuentra en la posición del ángulo de 2θ igual a 75.12° a diferencia de las

fases circona tetragonal y cúbica que se encuentran en las posiciones del ángulo 2θ igual a 74.1° y 73.6° respectivamente.

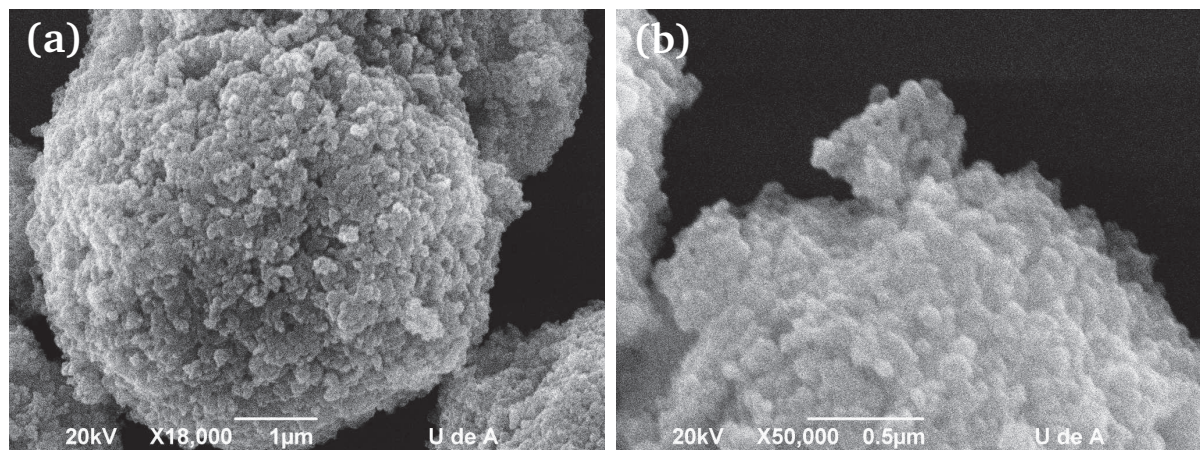


Figura 3.28. Morfología del polvo nanométrico de ZrO_2 -US
(a) 18.000X (b) 50.000X

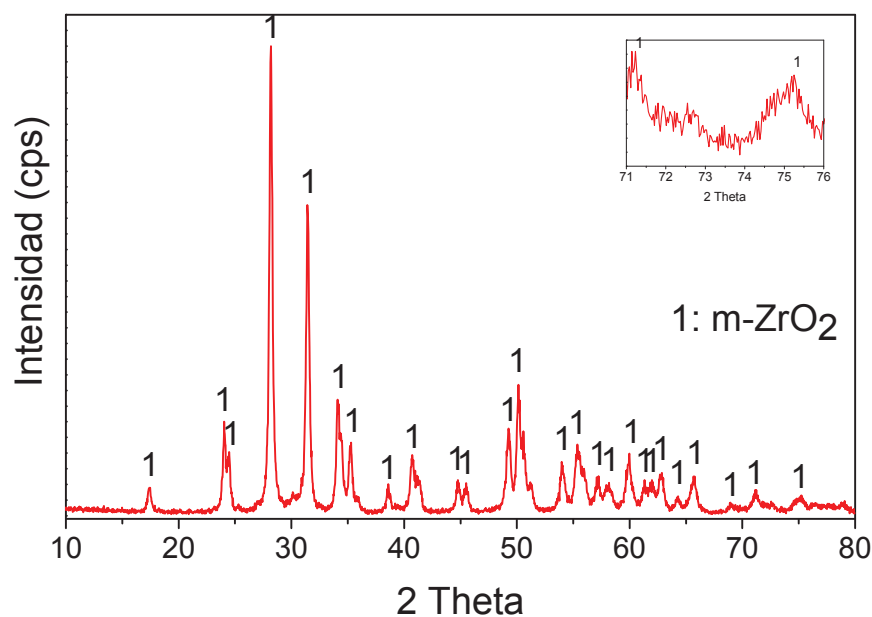


Figura 3.29. DRX del polvo ZrO_2 -US

En la Tabla 3.22 se muestra los resultados de la composición química del polvo de ZrO_2 -US realizada mediante FRX. En la Tabla se aprecia que el polvo no tiene ninguna cantidad de itria (Y_2O_3) por lo que se deduce que el polvo no está estabilizado lo cual también es reflejado en la fase de circona monoclinica presentada en los análisis de DRX. Esta fase es la que se presenta comúnmente a temperatura ambiente en polvos sin estabilizar, como se explicó en

la Sección 1.1.1. También se puede apreciar que el porcentaje de óxido de hafnio (HfO_2) no influye en la estructura cristalina del polvo (m-ZrO_2) ni en su estabilización, a pesar que el polvo tiene un 1.54% en peso de este compuesto y generalmente en la literatura se menciona que este óxido ayuda a estabilizar la fase circonita tetragonal en este tipo de materiales. Al igual que todos los polvos anteriores este óxido proviene de su método de fabricación y como lo mencionan algunos fabricantes es difícil de separar.

Tabla 3.22. FRX del polvo de ZrO_2 -US

| Compuesto | Porcentaje en peso (%) |
|----------------|------------------------|
| ZrO_2 | 97.39 |
| HfO_2 | 1.54 |
| TiO_2 | 0.36 |
| Otros | 0.71 |

3.4.6. Polvos de alúmina (Al_2O_3 -US)

La morfología del polvo de alúmina (Al_2O_3 -US) se muestran en la Figura 3.30. Se puede ver en las micrografías tomadas por MEB que el polvo está ligeramente aglomerado, presentando formas irregulares y su tamaño se encuentra entre 50 nm y 400 nm, como se puede apreciar en la Figura 3.30b. Según el fabricante, el polvo tiene un tamaño de partícula de 80 nm [130], lo que está muy relacionado con los tamaños observados en las micrografías obtenidas por MEB.

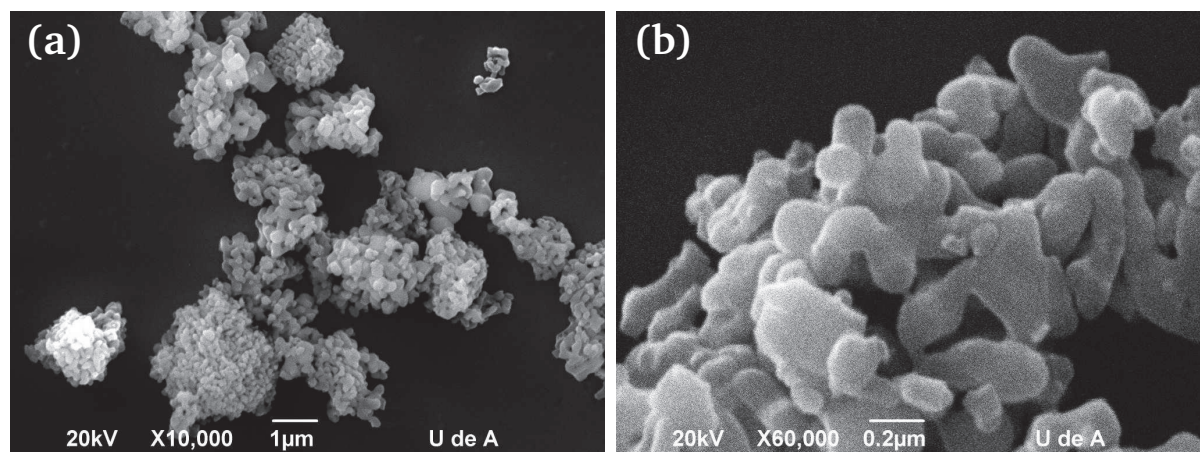


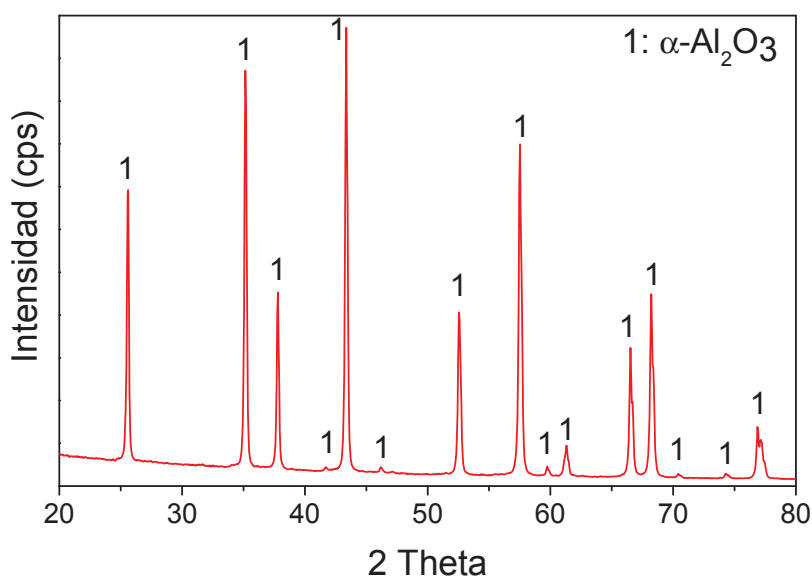
Figura 3.30. Morfología del polvo nanométrico de Al_2O_3 -US
(a) 10.000X (b) 60.000X

Los resultados de la composición química del polvo obtenida por FRX se muestran en la Tabla 3.23, donde se presenta más del 99% de Al_2O_3 presente en este polvo.

Tabla 3.23. FRX del polvo de Al_2O_3 -US

| Compuesto | Porcentaje en peso (%) |
|-------------------------|------------------------|
| Al_2O_3 | 99.05 |
| TiO_2 | 0.33 |
| Otros | 0.62 |

El espectro de DRX del polvo de alúmina es presentado en la Figura 3.31, donde se puede apreciar que el polvo tiene una excelente cristalinidad y contiene la fase de alúmina- α en un 100%. Esta fase tiene estructura cristalina rombohedral.

Figura 3.31. DRX del polvo de Al_2O_3 -US

Finalmente, un resumen de las principales características de los polvos nanométricos utilizados para elaborar la capa cerámica a partir de suspensiones es mostrado en la Tabla 3.24.

Tabla 3.24. Resumen de las principales características de los polvos nanométricos utilizados

| Código del polvo | Tamaño de partícula, d_{50} (nm) | Morfología de las partículas | Fases |
|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------|--|
| 8YSZ-US | 100-150 | Irregular y redondeada | t-Zr _{0.82} Y _{0.18} O _{1.91} |
| 8YSZ-Alemania | ≈360 | Irregular y angular | t-Zr _{0.82} Y _{0.18} O _{1.91} |
| 3YSZ-US | ≈50 | Irregular y redondeada | t-Zr _{0.86} Y _{0.14} O _{1.93} , m-ZrO ₂ |
| 3YSZ-Alemania | ≈400 | Irregular y angular | t-Zr _{0.86} Y _{0.14} O _{1.93} , m-ZrO ₂ |
| ZrO ₂ -US | ≈40 | Irregular y redondeada | m-ZrO ₂ |
| Al ₂ O ₃ -US | ≈300 | Irregular | Al ₂ O ₃ -α |

Resultados y discusión: Recubrimientos elaborados por combustión

Este capítulo está dedicado a la elaboración y caracterización de los recubrimientos realizados por la técnica de proyección térmica por combustión. Los resultados están divididos en dos partes: la primera parte describe la elaboración de recubrimientos obtenidos a partir de polvos micrométricos (circona-alúmina, circona-ceria y circona-itria-SG) y sus propiedades y la segunda parte presenta la elaboración de polvos aglomerados a partir de polvos nanométricos y la elaboración y caracterización de los recubrimientos obtenidos a partir de ellos (Ver Figura 3.1).

La elaboración de los recubrimientos se realizó en la “cámara ARESTE I” desarrollada por el grupo GIPIMME de la Universidad de Antioquia (Ver Figura 2.7), la cual permite controlar las principales variables involucradas en el proceso de proyección térmica por combustión y utiliza una antorcha Eutectic Castolin Terodyn 2000.

4.1. Elaboración de la capa de anclaje

Para mejorar la resistencia a la corrosión a alta temperatura y la adherencia entre la capa cerámica y el sustrato se realizó una capa de anclaje (“bond coat”) elaborada a partir del polvo de Ni-Al-Mo. Ensayos preliminares realizados con el polvo NiCrAlCo-Y₂O₃ generalmente utilizado como capa de anclaje, no permitió buenos resultados en cuanto a su grado de función y microestructura, por lo que se decidió realizar la capa de anclaje con el polvo Ni-Al-Mo (Polvo Eutectic-Castolin® Proxon 21021™) mediante proyección térmica por combustión oxiacetilénica.

Los parámetros de proyección térmica para elaborar la capa de anclaje se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Parámetros de proyección térmica por combustión oxiacetilénica del polvo Ni-Al-Mo

| Condiciones de Proyección | Valores |
|--|---------|
| Presión de Salida de Oxígeno (psi) | 50 |
| Presión de Salida del Acetileno (psi) | 15 |
| Flujo de oxígeno (L/min) | 34.7 |
| Flujo de acetileno (L/min) | 28.7 |
| Velocidad lineal de la antorcha (mm/s) | 7.3 |
| Velocidad porta-muestras (rpm) | 82 |
| Flujo de polvos (g/min) | 20 |
| Distancia de proyección (cm) | 13 |
| Pases de precalentamiento sin aire | 2 |
| Pases de aplicación de los polvos | 5 |
| Presión de Aire (psi) | 20 |

La capa fue elaborada sobre dos tipos de sustratos previamente preparados (Ver Sección 3.1).

Los recubrimientos elaborados a partir de los polvos micrométricos fueron realizados sobre la capa de anclaje de Ni-Al-Mo con un sustrato de bajo carbono AISI/SAE 1020 de 19 mm de diámetro y 9 mm de espesor. El espesor promedio que se obtuvo en la capa de intermedia fue de $204 \pm 35 \mu\text{m}$.

Los recubrimientos elaborados a partir de los polvos aglomerados fueron realizados sobre la misma capa de Ni-Al-Mo pero con un sustrato de acero inoxidable AISI/SAE 304L de 25 mm de diámetro y 9 mm de espesor, como se mostró en el capítulo 3 en la Tabla 3.5. El espesor promedio que se obtuvo en la capa de intermedia fue de $230 \pm 30 \mu\text{m}$.

4.2. Recubrimientos elaborados a partir de polvos micrométricos

Tres polvos micrométricos de circona-alúmina, circona-ceria y circona-itria-SG fueron utilizados para realizar la capa cerámica. Sin embargo, con el polvo de circona-itria-SG no fue posible obtener recubrimientos, por lo que en esta sección se presentarán los resultados de los otros dos polvos.

4.2.1. Elaboración de los recubrimientos

Después de obtener la capa de anclaje de Ni-Al-Mo, se realizó la aplicación de los polvos cerámicos micrométricos con una composición química de $ZrO_2-Al_2O_3$ y ZrO_2-CeO_2 a distancias de proyección térmica¹ de 7.5, 10 y 12.5 cm. Esto se realizó con el objetivo de estudiar la influencia de los parámetros de proyección térmica en la microestructura de los recubrimientos obtenidos, en especial como la distancia de proyección influía en la microestructura de los recubrimientos. En la Tabla 4.2 se muestra los parámetros utilizados para la elaboración de los recubrimientos, los cuales fueron previamente establecidos de acuerdo a pruebas experimentales, que se enfocaron en determinar el flujo de los gases, la velocidad de rotación del sustrato y la velocidad de desplazamiento lineal de la antorcha.

Tabla 4.2. Parámetros de proyección térmica por combustión oxiacetilénica para elaborar los recubrimientos de circona-alúmina y circona-ceria

| Condiciones de Proyección | Valores |
|--|-----------------|
| Presión de Salida de Oxígeno (psi) | 58 |
| Presión de Salida del Acetileno (psi) | 10 |
| Flujo de oxígeno (L/min) | 53.2 |
| Flujo de acetileno (L/min) | 17.2 |
| Velocidad lineal de la antorcha (mm/s) | 7.3 |
| Velocidad porta-muestras (rpm) | 82 |
| Flujo de polvos (g/min) | ≈18 |
| Distancia de proyección (cm) | 7.5 - 10 - 12.5 |
| Pases de precalentamiento sin aire | 1 |
| Pases de aplicación de los polvos | 5 |
| Presión de Aire (psi) | 40 |

A continuación se presentará los resultados de la microestructura, fases, porosidad, microdureza y comportamiento a alta temperatura de los recubrimientos de circona-alúmina y circona-ceria elaborados.

4.2.2. Microestructura de los recubrimientos elaborados a partir de polvos micrométricos

La microestructura de los recubrimientos de ZrO_2 -36% en peso de Al_2O_3 y ZrO_2 -17% en peso de CeO_2 obtenidos por proyección térmica por combustión oxiacetilénica se muestra en la Figura 4.1a-f y los espesores y su porosidad se muestran en la Tabla 4.3.

¹Distancia medida de la punta de la antorcha hasta la superficie del sustrato

De acuerdo a los resultados expuestos no se presentan variaciones significativas en los espesores de los recubrimientos de $ZrO_2-Al_2O_3$ en relación con las distancias de proyección de 7.5, 10 y 12.5 cm. Según análisis de EDS de la Figura 4.2, la estructura de estos recubrimientos se basa en lamelas de tonalidades grises oscuras ricas en Al y O, lamelas de tonalidades de grises claros ricos en Zr, Al y O y partículas blancas ricas en Zr y O (Ver Figura 4.1a, c y e). Estas partículas blancas tienen un tamaño entre 11 y 58 μm con una morfología angular y tendencia esférica, lo que puede corresponder a partículas de la materia prima que no se pudieron fundir posiblemente debido a su alto punto de fusión y baja conductividad térmica. A pesar de ello, las partículas parcialmente fundidas y no fundidas aportan una estructura nanométrica (Ver Figura 4.3), característica que puede ser importante en cuanto a la distribución de esfuerzos térmicos aplicados al sistema y a la resistencia a la oxidación a alta temperatura del recubrimiento.

Al contrario, la microestructura de los recubrimientos de $ZrO_2-17\%$ en peso de CeO_2 (Figura 4.1d-f) y espesor (Ver Tabla 4.3) varió notablemente con la distancia de proyección térmica. Se observa que a una distancia de 12.5 cm la capa cerámica no está bien definida, mientras que a una distancia de 10 cm, ella es de mayor espesor (73 μm) aunque presenta partículas no fundidas y poros (Ver Figura 4.1d). A una distancia de proyección térmica de 7.5 cm se obtuvo una estructura más homogénea y ordenada con lamelas más unidas y más fundidas (Ver Figura 4.1f) y con un espesor de 88 μm . Es de resaltar que también el recubrimiento de circona-ceria a 7.5 cm tiene algunas partículas sin fundir (Ver flechas, Figura 4.1b) en especial partículas de morfología hueca y no se presenta evidencia de otro tipo de partícula que presenta en el polvo de partida. Según EDS realizado, el recubrimiento de ZrO_2-CeO_2 no presenta otros tipos de elementos, ni composiciones elementales totalmente distintas en las diferentes zonas analizadas (Ver Figura 4.4).

Tabla 4.3. Espesores obtenidos de los recubrimientos de $ZrO_2-Al_2O_3$ y ZrO_2-CeO_2 en función de la distancia de proyección

| Recubrimiento | Distancia de proyección (cm) | Espesor (μm) |
|-----------------------------------|------------------------------|---------------------|
| $ZrO_2-36\%$ en peso de Al_2O_3 | 7.5 | 223.1 \pm 27 |
| | 10 | 178.5 \pm 46 |
| | 12.5 | 192.6 \pm 31 |
| $ZrO_2-17\%$ en peso de CeO_2 | 7.5 | 87.7 \pm 20 |
| | 10 | 73.1 \pm 19 |
| | 12.5 | 33.3 \pm 9 |

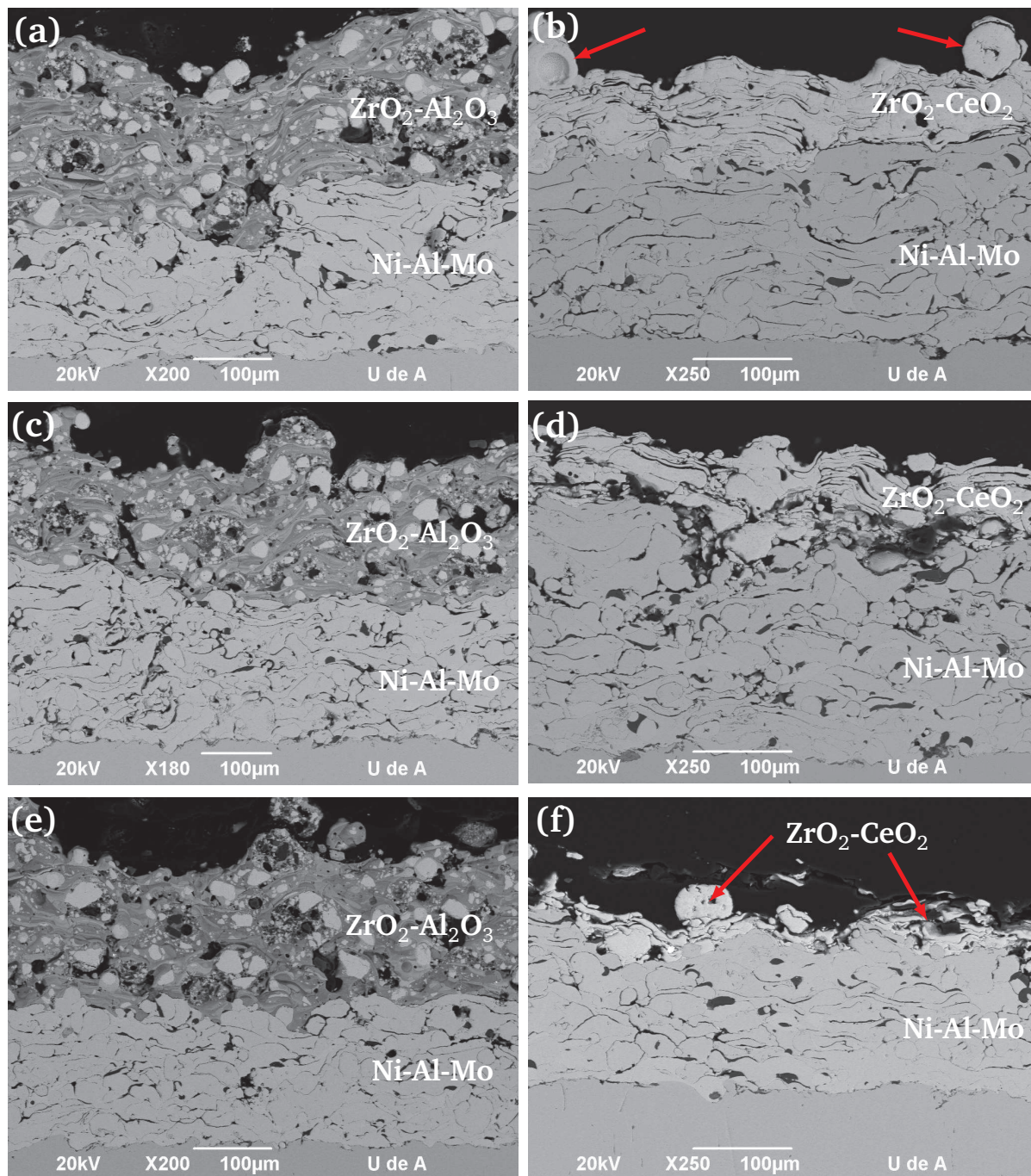


Figura 4.1. Sección transversal de los recubrimientos elaborados a diferentes distancias de ZrO₂-36% en peso de Al₂O₃ a diferentes distancias de proyección: (a) 7.5 cm, (b) 10 cm, (c) 12.5 cm y de ZrO₂-17% en peso de CeO₂ a (d) 7.5 cm, (e) 10 cm, (f) 12.5 cm

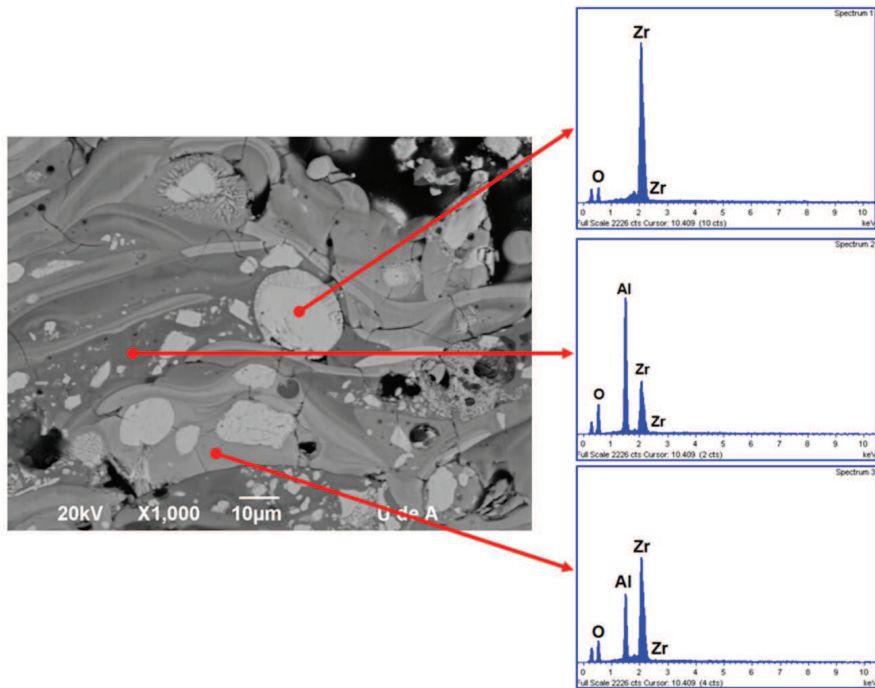


Figura 4.2. EDS del recubrimiento de ZrO₂-Al₂O₃

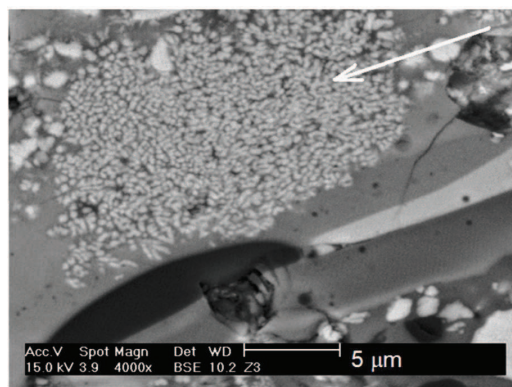


Figura 4.3. Micrografía MEB del recubrimiento ZrO₂-Al₂O₃ elaborados a una distancia de 7.5 cm

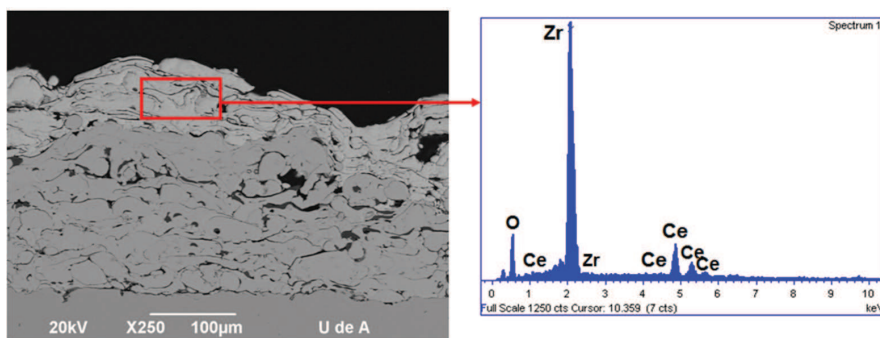


Figura 4.4. EDS del recubrimiento de ZrO₂-CeO₂

De manera general, los espesores de los recubrimientos de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ son netamente inferiores a los obtenidos en los recubrimientos de $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y ello pudo haberse debido a que las partículas huecas de la materia prima de circona-ceria (Figura 3.18) ocupaban un volumen inferior en estado fundido que las partículas fundidas provenientes del polvo de circona-alúmina. También este fenómeno del espesor pudo haberse debido a que una mayor cantidad de partículas de circona-alúmina pudieron fundirse o semifundirse que las partículas de circona-ceria, gracias a su menor punto de fusión y su mayor conductividad térmica con respecto al polvo de circona-ceria ($\lambda_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 26\text{-}35 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\lambda_{\text{ZrO}_2} = 2.5\text{-}3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ y $\lambda_{\text{CeO}_2} = 12 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

4.2.3. Porosidad y microdureza de los recubrimientos elaborados a partir de polvos micrométricos

La Figura 4.5 muestra la porosidad de los recubrimientos de $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ obtenidos mediante proyección térmica por combustión. Los valores de porosidad son los que normalmente se encuentran en la bibliografía para ésta técnica [131, 132]. Se observa que la menor porosidad para los recubrimientos se obtuvo a una distancia de 7.5 cm para los dos tipos de recubrimientos. Aunque, según los diagramas de fases, el polvo de circona-alúmina tiene un punto de fusión de $\approx 2050^\circ\text{C}$ inferior al de circona-ceria que es de $\approx 2650^\circ\text{C}$, las partículas de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ quedaron mejor fundidas durante el proceso y esto se puede explicar por la facilidad de fundirse las partículas más pequeñas y huecas en el polvo de circona-ceria. De esta manera, las lamelas de los recubrimientos de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ quedaron mejor sobrepuestas y así se obtuvo una porosidad menor comparada con la de los recubrimientos de circona-alúmina. Además, las partículas de circona sin fundir o semifundidas en el recubrimiento de circona-alúmina pudieron incrementar los espacios vacíos cuando entran en contacto con las lamelas, ésto l incremento su porosidad.

Los resultados de los ensayos de microdureza Vicker ($\text{HV}_{100\text{g}}$) realizados a la sección transversal de los recubrimientos son mostrados en la Tabla 4.4. Los valores de los recubrimientos de circona-ceria de las distancia 10 y 12.5 cm no fueron obtenidos debido a la heterogeneidad de la capa y a su bajo espesor, lo imposibilitó su medida. De acuerdo con los resultados, se pudo observar que se puede lograr la misma dureza en los dos tipos de recubrimientos a base de circona a las mismas condiciones de proyección térmica a una distancia de 7.5 cm, a pesar de la diferencia en la composición química y fases de los polvos que los constituyen. Los resultados de las microdurezas de los recubrimientos obtenidos a una distancia de 7.5 cm ($\text{HV} \approx 6.2 \text{ GPa}$) son similares a los encontrados en la literatura [33, 34] (Ver Tabla 4.4). Por ejemplo, la literatura reporta recubrimientos cerámicos de CaZrO_3 [34] y mullita- ZrO_2 [33] con una dureza de 6.2 y

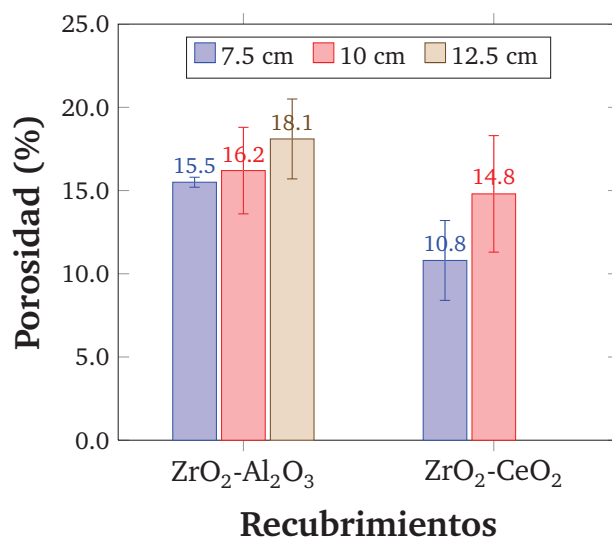


Figura 4.5. Porosidad de los recubrimientos de ZrO₂-Al₂O₃ y ZrO₂-CeO₂ en función de la distancia de proyección

6.6 GPa respectivamente, los cuales fueron elaborados por proyección térmica por combustión con el objetivo de ser utilizados como barreras térmicas.

Tabla 4.4. Microdureza de los recubrimientos de ZrO₂-Al₂O₃ y ZrO₂-CeO₂ en función de la distancia de proyección

| Recubrimiento | Distancia de proyección (cm) | Microdureza HV (GPa) |
|--|------------------------------|----------------------|
| ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ | 7.5 | 6.22 |
| | 10 | 7.20 |
| | 12.5 | 2.02 |
| ZrO ₂ -CeO ₂ | 7.5 | 6.19 |
| | 10 | - |
| | 12.5 | - |

4.2.4. Fases presentes en los recubrimientos elaborados a partir de polvos micrométricos

En los recubrimientos de circona-alúmina fueron identificadas las fases de circona con estructura monoclínica (m-ZrO₂), circona con estructura tetragonal (t-ZrO₂) y alúmina romboédrica (Al₂O₃-α), como se muestra en los espectros de DRX en la Figura 4.6. Las fases de circona con estructura cristalina monoclínica y alúmina con estructura cristalina romboédrica (Al₂O₃-α) corresponden a las partículas semifundidas o que no se alcanzaron a fundir que provienen del polvo de partida

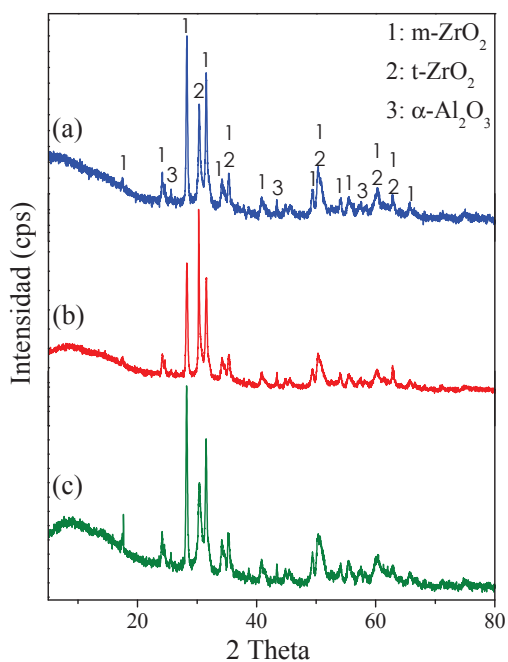


Figura 4.6. Espectros de difracción de rayos X de los recubrimientos de ZrO₂-36% en peso Al₂O₃ a distancias proyección de: (a) 7.5 (b) 10 y (c) 12.5 cm.

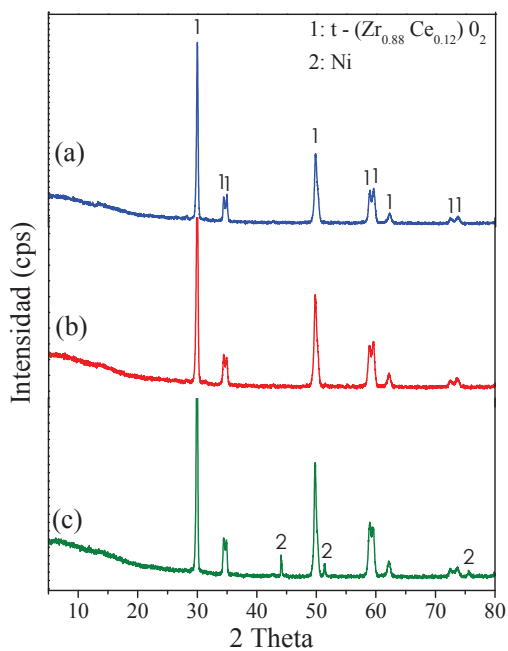


Figura 4.7. Espectros de difracción de rayos X de los recubrimientos de ZrO₂-17% CeO₂ a distancias proyección de: (a) 7.5 (b) 10 y (c) 12.5 cm.

como se analizó anteriormente en la microestructura (Ver Figura 4.1, partículas blancas). Se observa que las intensidades de los picos cambian en cuanto a la fase de circona tetragonal ($t\text{-ZrO}_2$) y que esta fase es de mayor intensidad a una distancia de proyección de 10 cm como se observa en el espectro b de la Figura 4.6. La circona con estructura tetragonal corresponde a la estabilización de ésta fase gracias a una determinada cantidad de alúmina que reaccionó con la $m\text{-ZrO}_2$ durante el proceso de proyección térmica. Estos dos materiales ($\text{ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) se lograron fundir durante el proceso y formaron una solución sólida, como se observan en los análisis de EDS realizados a la microestructura de los recubrimientos de $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Ver Figura 4.2), donde se presentan zonas diferentes tonalidades de grises en la capa cerámica.

En la Figura 4.7 se muestran los resultados de la identificación de las fases presentes en los recubrimientos de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$, donde se puede ver una sola fase de estructura tetragonal, la cual está compuesta de una mezcla de un óxido de circonio y cerio con una fórmula química de $(\text{Zr}_{0.88} \text{Ce}_{0.12})\text{O}_2$. En los espectros de DRX de los recubrimientos elaborados a 12.5 cm, se muestran picos que están relacionados con el material de la capa de anclaje y son detectables debido al bajo espesor y heterogeneidad de la capa cerámica. De acuerdo a los espectros de DRX, se pudo establecer que no hay mucha influencia de la distancia de proyección térmica en las fases formadas de este tipo de recubrimientos.

4.2.5. Comportamiento a alta temperatura de los recubrimientos elaborados a partir de polvos micrométricos

Los resultados del choque térmico realizados a los recubrimientos de circona-alúmina y circonoceria elaborados a una distancia de 7.5 y 10 cm se muestran en la Figura 4.8. Los ensayos de choque térmico a alta temperatura no fueron realizados sobre las muestras elaboradas a 12.5 cm porque la capa de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ era muy delgada y heterogénea. El sustrato de los recubrimientos utilizado en este ensayo fue un acero AISI/SAE 1020 con un diámetro de 19 mm y un espesor de 9 mm. El ensayo de choque térmico fue descrito en la Sección 2.2.4, pero en este caso se utilizó condiciones de temperatura menos severas de 850°C durante 10 min.

Los resultados muestran que los recubrimientos de circona-ceria tienen una ligera mejora en la resistencia al choque térmico que los recubrimientos de circona-alúmina. Sin embargo, la resistencia al choque térmico es muy bajo (<20 ciclos) comparado con los recubrimientos obtenidos en esta tesis por APS (≈ 400 ciclos) y que se presentarán en el Capítulo 5. Uno de los principales motivos de este mejor comportamiento de los recubrimientos de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ se debe principalmente a que contienen la única fase circona con estructura tetragonal, la cual tiene mejores propiedades mecánicas y térmicas. Los recubrimientos de $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentaron más

baja resistencia al choque térmico quizás debido a que tenían un espesor más grueso ($\approx 200 \mu\text{m}$) por tanto los esfuerzos residuales son más importantes y además presentaban una mezcla entre las fases de circonita con estructura cristalina monoclinica y tetragonal que en el momento de choque térmico pudo generar una transformación entre estas dos fases, lo que origina cambios de volumen y con lo cual se aceleraba su delaminación. Todos los recubrimientos presentaron una delaminación total del recubrimiento cerámico después de los choques térmicos, se decir, presentaron una falla cohesiva entre la capa cerámica y la capa de anclaje de Ni-Al-Mo.

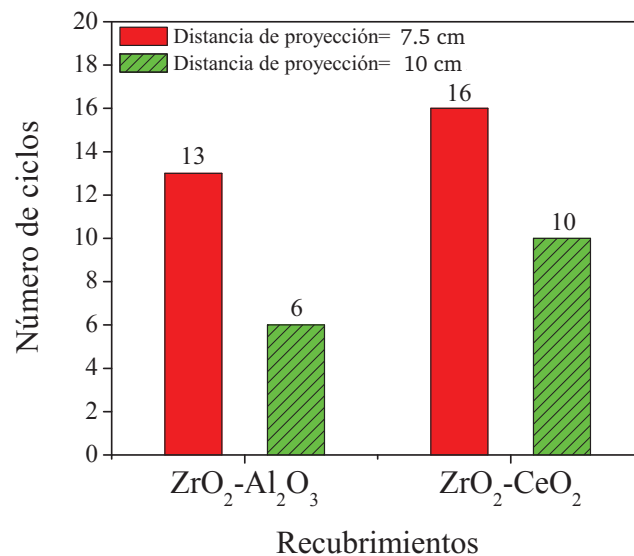


Figura 4.8. Choque térmico de los recubrimientos de ZrO₂-Al₂O₃ y ZrO₂-CeO₂

Comparando las dos distancias de proyección de los recubrimientos elaborados, se puede establecer que a una distancia proyección térmica de 7.5 cm (barras rojas) se obtuvieron mejores resultados en cuanto a la resistencia al choque térmico. Estos resultados están muy relacionados con sus propiedades ya que los recubrimientos elaborados a esta distancia de proyección también presentaron menor porosidad y una microdureza más alta.

4.3. Recubrimientos elaborados a partir de polvos nanométricos

Para obtener recubrimiento por la técnica de proyección térmica por combustión a partir de una suspensión de 8YSZ-US (SFS) se realizaron diferentes ensayos, pero no se lograron obtener recubrimientos mayores a $2 \mu\text{m}$, ni se evidenció visualmente su presencia. Estos ensayos se realizaron mediante una inyección externa a la llama, igual a la utilizada en el sistema del proceso de SPS (Ver Figura 2.5), aunque su inyección se realizó mediante una bomba peristáltica

a 24 ml/min. El mismo tipo de inyector fue utilizado para llevar la suspensión a la llama (150 μm de diámetro). Esta suspensión utilizada fue preparada de la misma forma que en el proceso de SPS, como se describió anteriormente (Sección 2.1.2). El sustrato utilizado fue acero al carbono 12L15 y 304L previamente pulido. Se realizaron ensayos con diferentes relaciones de gases oxígeno-acetileno pero al igual no se obtuvieron resultados satisfactorios. De la misma manera, se decidió realizar ensayos con una inyección interna de la suspensión pero los resultados fueron deficientes encontrando problemas en la evaporación del etanol, fusión de las partículas de la suspensión, turbulencia de la llama y daño del inyector. Estos resultados insatisfactorios pueden estar relacionados con la entalpía de la llama que no es suficiente para fundir totalmente las partículas nanométricas de la suspensión, al igual a lo reportado en la literatura por Killinger *et al.* [133].

Con el objetivo de comparar la estructura de los recubrimientos elaborados a partir de los polvos micrométricos con los nanométricos mediante proyección térmica por combustión, entonces los polvos de tamaño nanométricos fueron aglomerados con el fin de obtener polvos micrométricos (tamaños de partícula entre 20 y 100 μm) y poder ser inyectarlos de la forma tradicional, como se describió en el Capítulo 2.

Los polvos aglomerados elaborados a partir de polvos de tamaño nanométrico fueron fabricados en el Laboratorio de Materiales Cerámicos de la Universidad de Antioquia. La composición química de estos se muestran en la Tabla 4.5. El primer polvo aglomerado se decidió fabricarlo con una composición química de circona - 8% en peso de Y_2O_3 la cual es idéntica a la composición de los polvos micrométricos. Además, ésta composición es una de la más utilizadas para recubrimientos usados como barreras térmica, ya que presenta una buena resistencia al choque térmico. Para este fin, se mezclaron estequiométricamente los polvos 8YSZ - US y 3YSZ - US, tal como se registra en la Tabla 4.5. También se decidió realizar dos composiciones químicas con diferentes relaciones en peso de polvos de ZrO_2 y Al_2O_3 : la primera con un 36% de Al_2O_3 para poder compararlo con el polvo micrométrico y la segunda con una composición de 40% en peso de ZrO_2 con el objetivo de estudiar el material con más baja temperatura de fusión en el sistema circona-alúmina, el cual corresponde al *punto eutéctico* en el diagrama circona-alúmina (Ver Figura 1.4).

4.3.1. Proceso para elaborar los polvos aglomerados

El equipo utilizado para llevar a cabo la aglomeración de los polvos nanométricos fue diseñado y construido por el Grupo de investigación de materiales y recubrimientos cerámicos (GIMACYR) de la Universidad de Antioquia. El equipo consiste de un motor Siemens (1LA7 080-6YC60)

Tabla 4.5. Composición química de los polvos aglomerados elaborados a partir de polvos nanométricos

| Composición química del polvo aglomerado | Materia prima utilizada (polvos nanométricos) |
|--|--|
| ZrO ₂ - 8% en peso de Y ₂ O ₃ | 8YSZ - US 3YSZ - US |
| ZrO ₂ - 36% en peso de Al ₂ O ₃ | ZrO ₂ - US Al ₂ O ₃ - US |
| Al ₂ O ₃ - 40% en peso de ZrO ₂ | ZrO ₂ - US Al ₂ O ₃ - US |

de 0.6 HP sujetado a una estructura de inclinación variable, con su respectiva graduación que permite un rango de libertad entre 15-90°. El motor en funcionamiento transmite un movimiento rotacional a un disco de acero inoxidable de 30 cm de diámetro (Ver Figura 4.10), cuya velocidad de rotación con respecto al eje del motor es regulada por un variador Siemens Micromaster 420. El tiempo de funcionamiento es regulado por un temporizador EBC HQ 76293, con la escala de tiempo medido en segundos.

Para suministrar el aglomerante al sistema, se dispuso de una bomba peristáltica Masterflex® L/S de Cole-Parmer Instrument Company, a través de la cual se proporciona el aglomerante a una velocidad constante (mL/min) durante el tiempo de operación (Ver Figura 4.9, parte izquierda).

**Figura 4.9.** Sistema de aglomeración de polvos [134]

El aglomerante es inyectado en el disco utilizando una boquilla que permite fragmentarlo en finas gotas, ya que de acuerdo con lo reportado por Karin Ax *et al.* [134, 135] se requiere de finas gotas de aglomerante para obtener partículas aglomeradas con una distribución granulométrica rica en finos. La inyección de gotas grandes puede generar partículas aglomeradas demasiado

grandes ($> 10 \mu\text{m}$), las cuales se tratan de evitar en este proceso. La boquilla de inyección consiste de un dispositivo coaxial en cuyo núcleo es transportado el aglomerante y en la parte externa se alimenta aire comprimido, lo que permite la fragmentación de las gotas de aglomerante a la salida de la boquilla (Ver Figura 4.10).

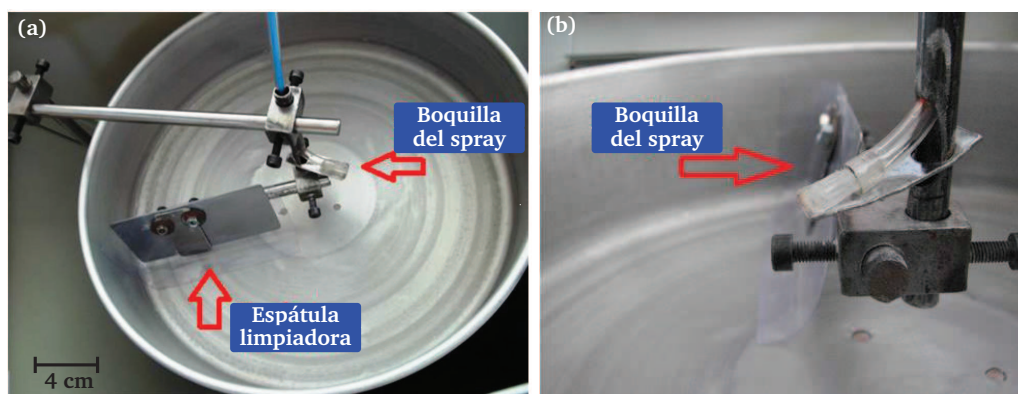


Figura 4.10. Equipo de aglomeración de polvos: (a) Disco del sistema, (b) Vista lateral de la boquilla de inyección [134]

La posición de la boquilla inyectora de aglomerante es ajustada a través de un brazo estructural, como se muestra en la Figura 4.10a. Una vez el brazo entra en el disco, cumple dos funciones; una es sostener una espátula de acetato transparente, la cual limpia las paredes internas del disco de aluminio evitando que la masa de partículas con aglomerante se adhiera éstas. La otra finalidad es sostener la boquilla de inyección de aglomerante (Ver Figura 4.10b) [134].

Los parámetros de aglomeración de los polvos nanométricos se muestran en la Tabla 4.6. La mayoría de estos parámetros fueron definidos y estudiados en trabajos anteriores, así como la selección del aglomerante “poli-vinil-alcohol (PVA)”, el cual obtuvo mejores resultados en comparación con otros como el almidón de yuca y CMC [134]. En la Tabla 4.6 también se puede observar que se utilizó una masa entre 15 y 17 g de las mezclas de polvos en cada proceso. Por consiguiente, se realizaron 10 repeticiones del proceso para obtener la cantidad adecuada para ser utilizada para elaborar los recubrimientos. La cantidad total de polvo alimentado al sistema en las diferentes repeticiones fue de 150 g, pero debido a la pérdida que se presentaron la cantidad obtenida aglomerada fue menor.

La cantidad de polvos obtenidos en el proceso de aglomeración, después de realizar el tamizado y la selección dentro del rango de tamaño de partícula de los polvos necesarios para hacer la proyección térmica se muestra en la Tabla 4.7. Las pérdidas se presentaron debido a la dificultad de garantizar la hermeticidad entre disco y su tapa en el sistema de aglomeración. Además se presentaron algunos desechos debido a la clasificación de los polvos aglomerados en el tamaño de partícula deseada ($10 - 100 \mu\text{m}$).

Tabla 4.6. Parámetros de elaboración de los polvos aglomerados

| Parámetros de aglomeración de los polvos nanométricos | Valores |
|--|-----------|
| Cantidad de polvo nanométrico utilizado en cada proceso (g) | 15-17 |
| Revoluciones de rotación del disco (rpm) | 76-80 |
| Cantidad de aglomerante en la solución de PVA (% p/p) | 2 |
| Cantidad de aglomerante utilizados por proceso (mL) | 3 |
| Presión de aire para alimentar el sistema del inyector (Mpa) | 0.1 |
| Flujo de aire en el sistema del inyector (L/min) | 1.8 - 2.8 |
| Grado de inclinación del disco con la horizontal | 80° |
| Tiempo de total del proceso (s) | 111± 1 |
| Tiempo real de la aglomeración (s) | 90-100 |

Tabla 4.7. Cantidad de polvos aglomerados obtenidos

| Composición química del polvo aglomerado | Cantidad obtenida (g) |
|---|-----------------------|
| ZrO ₂ - 8 % en peso de Y ₂ O ₃ | 69.1 |
| ZrO ₂ - 36 % en peso de Al ₂ O ₃ | 89.5 |
| Al ₂ O ₃ - 40 % en peso de ZrO ₂ | 84.6 |

Los resultados del análisis de la granulometría de los polvos aglomerados obtenidos se muestran en la Tabla 4.8. Es importante destacar que el rango seleccionado para tamizar los polvos nanométricos aglomerados fue tomado de acuerdo a la masa pasante del tamiz malla Tyler N° 140 y la masa retenida en el tamiz malla Tyler N° 500, es decir, el rango del tamaño de partícula de los polvos aglomerados estaba entre 28 μm y 106 μm . Para obtener la distribución granulométrica de los polvos aglomerados de la Tabla 4.8 se utilizaron los tamices intermedios malla Tyler N° 200, 270, 325 y 400 y después de cada proceso de tamizado se obtuvo la masa retenida en cada uno. El tamaño de partícula d_{10} no pudo ser obtenido en los dos polvos debido a que una gran parte del material quedó en el último tamiz (malla Tyler 500). Es decir, estos dos polvos presentan una gran cantidad de finos ($\approx 33 \mu\text{m}$, tamaño promedio de la malla).

Tabla 4.8. Distribución granulométrica de los polvos aglomerados obtenidos

| Composición química del polvo aglomerado | d_{10} (μm) | d_{50} (μm) | d_{90} (μm) |
|---|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| ZrO ₂ - 8 % en peso de Y ₂ O ₃ | 40 | 70 | 98 |
| ZrO ₂ - 36 % en peso de Al ₂ O ₃ | ≈33 | 40 | 90 |
| Al ₂ O ₃ - 40 % en peso de ZrO ₂ | ≈33 | 44 | 91 |

4.3.2. Morfología microestructural de los polvos aglomerados

La morfología del polvo aglomerado de ZrO₂ - 8 % en peso de Y₂O₃ (Ver Figura 4.11) presenta aglomerados de forma irregular y angular, ya que para ajustar el tamaño de partícula se realizó un proceso de tamizado con algunos cuerpos molidores para romper los aglomerados más grandes. Esto se realizó para intentar ajustar el tamaño de partículas y no desaprovechar las partículas nanométricas que son costosas y tratando de ajustarlas en el tamaño deseado. En la Figura 4.11b se puede ver la aglomeración de las partículas nanométricas en la superficie como lo indican las flechas rojas sobre la imagen.

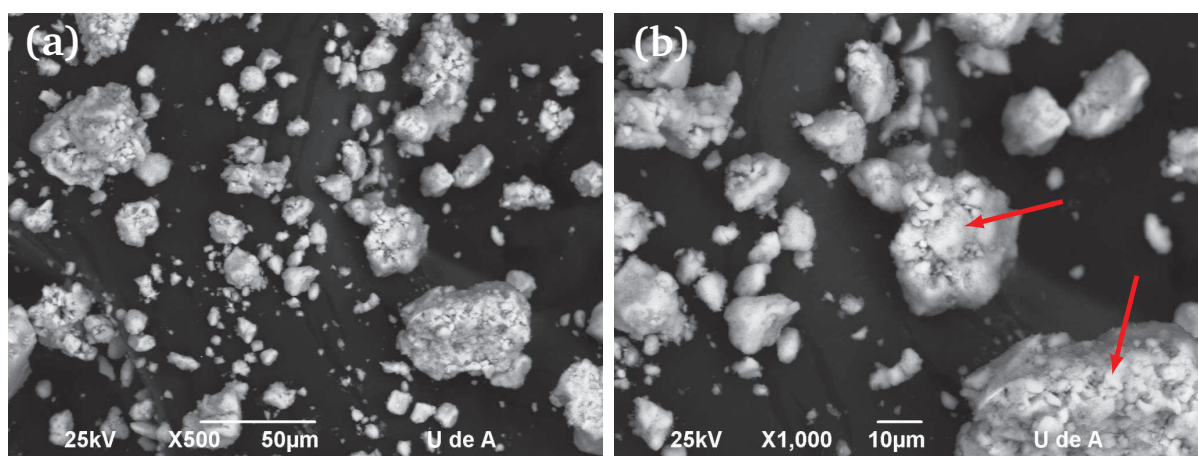


Figura 4.11. Micrografías del polvo aglomerado de circona-8% en peso de itria:
(a) Partículas aglomeradas a 500x, (b) 1000x

La morfología del polvo aglomerado de alúmina - 40 % circona (Al₂O₃ - 40 % ZrO₂) se muestra en la Figura 4.12, donde se puede ver que no hay una buena cantidad de partículas aglomeradas. Como se mencionó anteriormente, el objetivo de la fabricación de este polvo se basa en el diagrama de fase circona-alúmina, donde ésta composición tiene el punto de fusión más bajo de este sistema binario conocido como el *punto eutéctico*. Por esto se cree que el polvo podrá tener un mejor desempeño que otras composiciones ZrO₂-Al₂O₃, ya que su fusión en el proceso de proyección térmica podrá ser más fácil y como consecuencia se podrían obtener recubrimientos

con un mejor comportamiento térmico. Es importante resaltar que la aglomeración de estos dos tipos de materiales es bastante compleja ya que los dos materiales tienen diferentes densidades ($\rho_{\text{alúmina}}=3.9 \text{ g/cm}^3$ y $\rho_{\text{circona}}=5.9 \text{ g/cm}^3$) y puede influir en el movimiento centrífugo de las partículas durante el proceso de aglomeración.

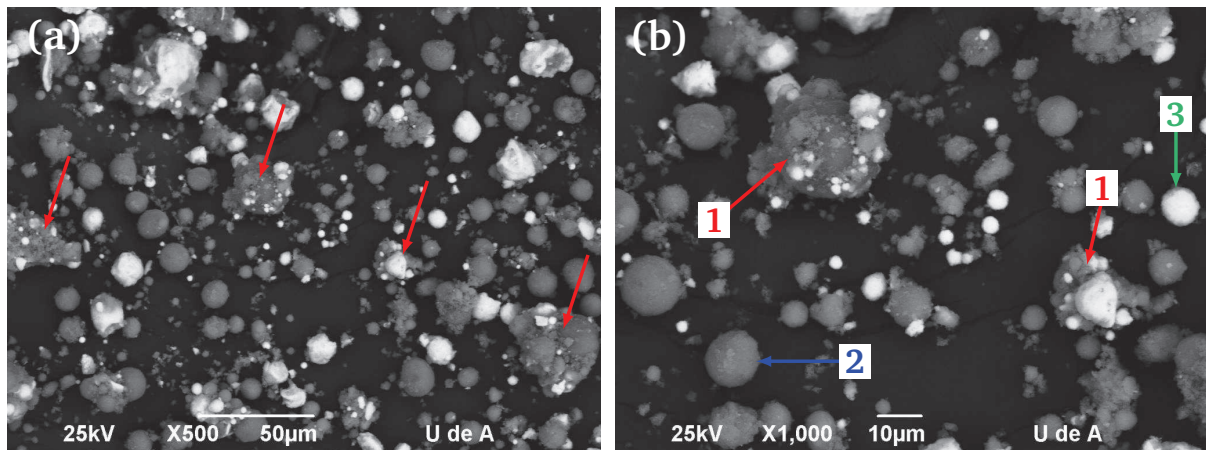


Figura 4.12. Micrograffías del polvo aglomerado de alúmina-40% en peso de circona: (a) Partículas a 500x, (b) 1000x. Convenciones 1: Partículas aglomeradas, 2: Partículas de alúmina aglomeradas, 3: Partículas de circona aglomeradas

En la Figura 4.12b las partículas aglomeradas se indican con flechas rojas y se puede ver que cada partícula está compuesta a su vez por partículas ultra-finas de color blanco y de tonalidades gris oscuro. Según análisis de EDS realizados, las partículas blancas tienen composiciones elementales ricas en Zr y O que corresponde a la ZrO_2 con una estructura cristalina monoclinica, de acuerdo a los resultados de caracterización de su materia prima (ZrO_2 -US, Ver Figura 3.29). De la misma manera, las partículas de tonalidades grises tienen composiciones elementales ricas en Al y O, las cuales corresponden a la fase de alúmina- α . En la Figura 4.12b se muestra que existen tres tipos de partículas. El primer tipo de partícula respondió al proceso de aglomeración como se muestran con flechas rojas. El segundo tipo de partícula corresponde a partículas de alúmina que no se aglomeraron o prefirieron formar su propia partícula (flecha azul). Finalmente, el tercer tipo de partícula corresponde a partículas libres de circona (flecha verde), las cuales no respondieron al proceso de aglomeración y formaron su propia partícula al igual que la alúmina. En esta Figura también se observa una gran cantidad de partículas libres de alúmina y esto se debe a que su gran proporción en el polvo de partida (60% en peso).

La morfología del polvo aglomerado de circona - 36% en peso de alúmina se muestra en la Figura 4.13. Al igual que el polvo anterior, el proceso de aglomeración de los tipos de materia prima es bastante complejo por la diferencia en densidades de los dos materiales.

La Figura 4.13b muestra que el polvo está compuesto por partículas aglomeradas que a su vez poseen partículas ultra-finas ($<5 \mu\text{m}$) de colores blancos y grises oscuros que corresponde a circona y alúmina respectivamente. Las fases de la circona y de la alúmina del polvo aglomerado son las mismas provenientes de la materia prima del polvo nanométrico ya que no hubo ningún tratamiento térmico en el proceso de aglomeración, es decir según los espectros de DRX, el polvo aglomerado contiene $m\text{-ZrO}_2$ proveniente del polvo $\text{ZrO}_2\text{-US}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ del polvo nanométrico $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-US}$. Según la micrografías, las partículas aglomeradas presentan un tamaño alrededor de $50 \mu\text{m}$, lo cual es similar a los resultados de la distribución granulométrica de los polvos aglomerados, la cual fue mostrada en la Tabla 4.8.

El mismo comportamiento de aglomeración del polvo anterior se presenta en este polvo (ZrO_2 - 36% en peso de Al_2O_3). Como se puede ver en la Figura 4.13b, el polvo presenta tres tipos de partículas, la señalada con el N° 1 corresponde a una partícula libre de alúmina, la partícula N° 2 corresponde a una partícula de circona con una ligera aglomeración y finalmente la partícula señalada con el N° 3 presenta una aglomeración de los dos materiales.

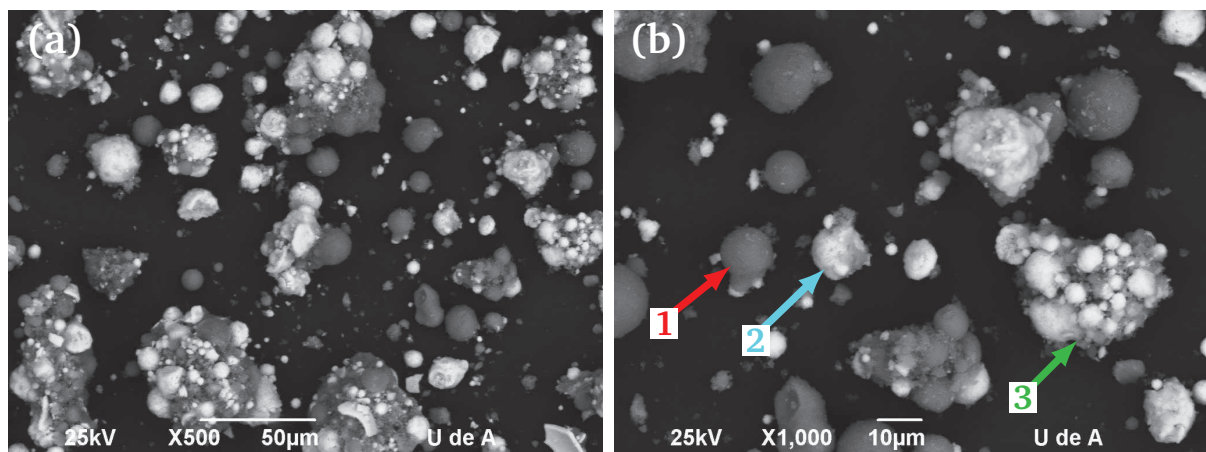


Figura 4.13. Micrografías del polvo aglomerado de circona-36% en peso de alúmina: (a) Partículas a 500x, (b) 1000x. Convenciones 1: Partícula de Al_2O_3 , 2: Partícula de ZrO_2 , 3: Partícula aglomerada

4.3.3. Elaboración de los recubrimientos elaborados a partir de polvos nanométricos aglomerados

La elaboración de los recubrimientos a partir de los polvos aglomerados se realizó con el mismo equipo que se hicieron los recubrimientos a partir de polvos micrométricos. Los sustratos utilizados fueron los aceros AISI/SAE 12L15 y 304L, sobre los cuales se aplicaron una capa de anclaje de Ni-Mo-Al en el mismo proceso proyección por combustión.

Los parámetros utilizados para la elaboración de los recubrimientos a partir de los polvos aglomerados: $ZrO_2 - 8\% Y_2O_3$, $Al_2O_3 - 40\% ZrO_2$ y $ZrO_2 - 36\% Al_2O_3$ se muestran en la Tabla 4.9. El último polvo aglomerado mencionado fue comparado con el polvo micrométrico. Al final de la Tabla aparecen dos parámetros referentes al flujo y presión del gas de arrastre de los polvos (N_2) del sistema vibratorio utilizado para manejar su flujo, como se explicó en la Sección 2.1.3.

Tabla 4.9. Parámetros de proyección térmica por combustión oxiacetilénica para los polvos aglomerados y el polvo micrométrico

| Condiciones de Proyección | Valores |
|---|---------|
| Flujo de oxígeno (L/min) | 53.2 |
| Flujo de acetileno (L/min) | 17.2 |
| Flujo de polvos (g/min) | 14-18 |
| Distancia de proyección (cm) | 8 |
| Temperatura de precalentamiento (°C) | ≈220 |
| Pases de aplicación de los polvos | 20 |
| Presión de aire suministrada al Rotojet (psi) | 30 |
| Flujo de N_2 (L/min) | 12 |
| Presión de salida de N_2 (Mpa) | 0.25 |

4.3.4. Microestructura de los recubrimientos elaborados a partir de polvos nanométricos aglomerados

La morfología del recubrimiento compuesto de $ZrO_2 - 8\% Y_2O_3$ se muestra en la Figura 4.14 donde se puede ver que la capa de circonia-itra es muy delgada ($\approx 10 \mu m$), ya que apenas se puede apreciar en la Figura 4.14b y está indicada con una flecha. A pesar de que se realizaron bastantes pases de aplicación en el proceso de su elaboración (20 pases, ver Tabla 4.9), el recubrimiento quedó muy delgado en comparación de los otros que se presentarán más adelante. Este comportamiento se pudo haber debido a que el material de circonia-itra tiene un punto de fusión bastante alto para el proceso ($>2700^\circ C$), es decir, el punto de fusión de este material está muy próximo a la temperatura máxima teórica de la combustión oxiacetilénica ($3100^\circ C$) y hace que sea difícil fundir el polvo. Otra razón es que éste material tiene una conductividad térmica muy baja ($1 - 2 W/Km$) que en el momento que cae el primer splat¹ sobre la superficie de la capa de anclaje, hace que ésta se enfríe rápidamente y así no reciba la otra partícula fundida. Otro factor que pudo influir es que la baja conductividad térmica de los materiales

¹Es un término dado a la estructura aplanada cuando una partícula fundida impacta al sustrato. Varios splats superpuestos se adhieren unos sobre otros para formar el recubrimiento.

YSZ hace que no se conduzca bien el calor del exterior al interior de la partícula dentro de la llama y esto hace que no se funda las partículas, en especial las más grandes.

Un espectro de EDS realizado a la superficie del recubrimiento se puede ver en la Figura 4.14c el cual permite corroborar que los splats que se ven en la superficie del recubrimiento de la Figura 4.14d, estuvieran compuestos de los elementos de Zr, Hf y O. La Figura 4.14d también muestra que los pocos splats que llegaron a la superficie de la capa de anclaje estaban bien fundidos y no preservaban la estructura nanométrica proveniente de los polvos nanométricos aglomerados. Analizando detenidamente la superficie del recubrimiento, los splats tienen un tamaño aproximado de $10\ \mu\text{m}$, lo que evidencia que durante el proceso sólo fue capaz de fundir las partículas más pequeñas del polvo de partida ($5 - 10\ \mu\text{m}$). Quizás éstas fueron las únicas partículas capaces de conducir el calor desde su exterior a su interior y lograrse fundir, a pesar de la baja conductividad térmica de la YSZ y el poco tiempo de su residencia en la llama oxiacetilénica.

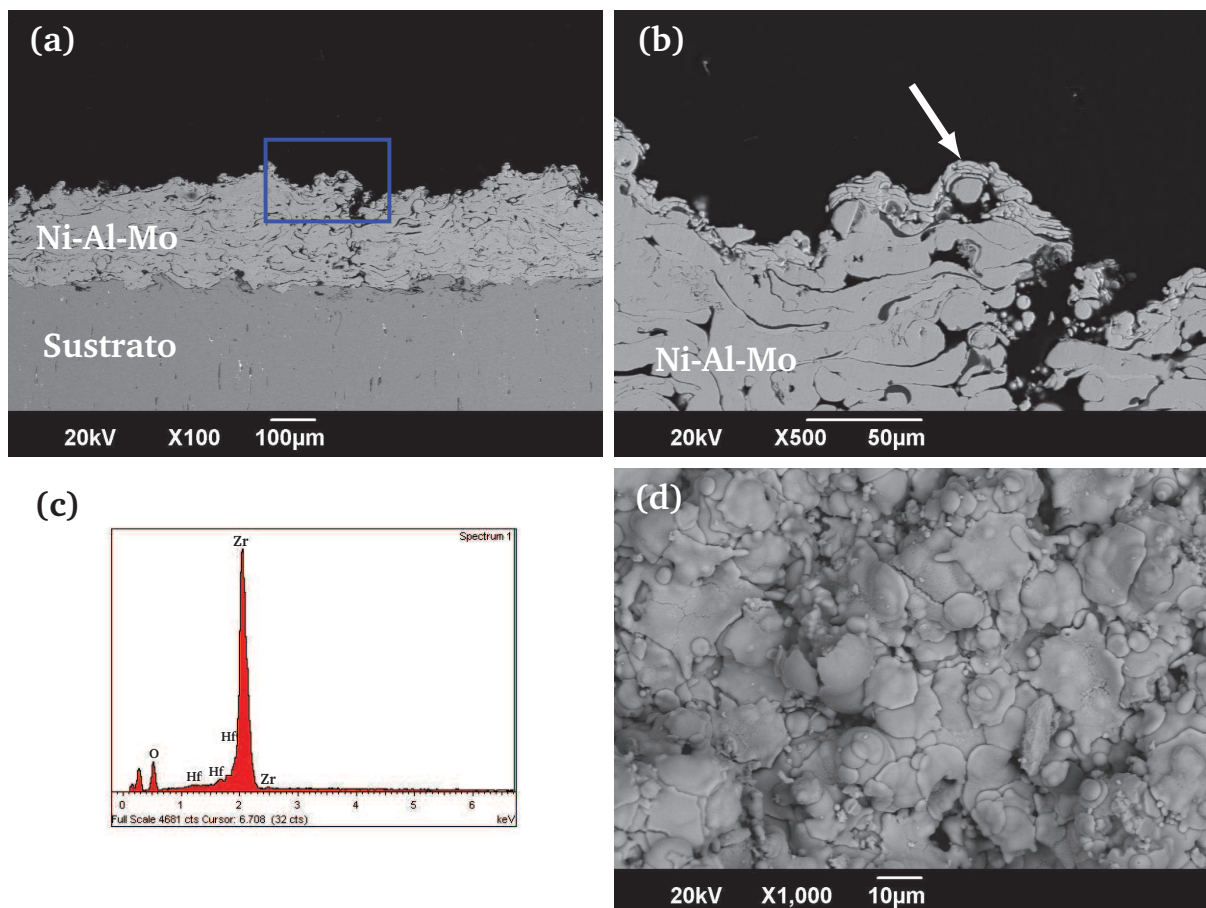


Figura 4.14. Recubrimiento de circona-itra elaborado a partir de polvos aglomerados. (a) Vista general (b) Magnificación de la capa cerámica (c) EDS de la superficie (d) Superficie del recubrimiento

El espectro de DRX de los recubrimientos de circona-itra se puede observar en la Figura 4.15. Teniendo en cuenta el bajo espesor del recubrimiento, el espectro presenta los picos característicos del óxido de circonio e itrio ($Zr_{0.9}Y_{0.1}O_{1.95}$), el cual se caracteriza por tener la estructura cristalina tetragonal. Una muy baja intensidad de los picos de la fase circona monoclinica fue detectada. Debido a que el recubrimiento es muy delgado y heterogéneo en algunas partes, el espectro de DRX también muestra fases de la capa de anclaje (Ni-Al-Mo) e incluso del sustrato utilizado en el ensayo. La fase cúbica con fórmula química $Ni_{2.9}Cr_{0.7}Fe_{0.36}$ corresponde a la fase que tiene el acero inoxidable austenítico 304L.

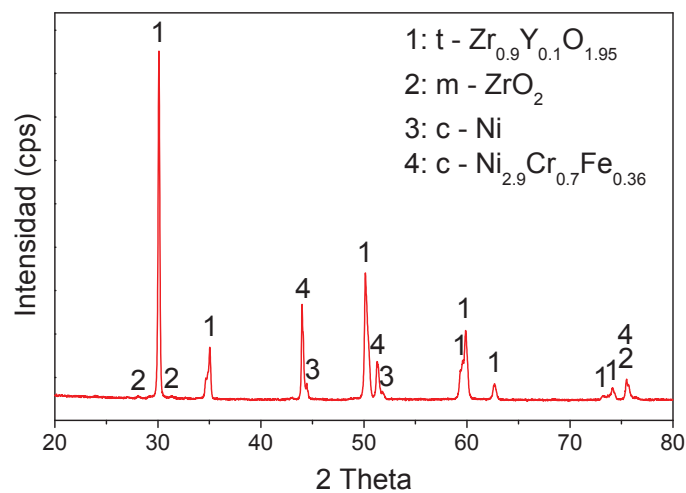


Figura 4.15. Espectro de DRX del recubrimiento de circona-itra

La morfología del recubrimiento de Al_2O_3 - 40% ZrO_2 se muestra en la Figura 4.16. La micrografía que se muestra en la Figura 4.16a está compuesto por el sustrato, la capa de anclaje (Ni-Al-Mo) y la capa de alúmina-circona. El recubrimiento cerámico tiene un espesor de $240 \pm 40 \mu m$. Una ampliación de la sección transversal del recubrimiento cerámico se ilustra en la Figura 4.16b. En esta micrografía se pueden ver estructuras nanométricas como se indican con las flechas, las cuales se presentan en forma de partículas o zonas semifundidas compuestas de elementos ricos en circona (blanca) y alúmina (gris), según EDS realizados. También se puede observar que el recubrimiento presenta lamelas totalmente fundidas de color blanco, negro y de tonalidades grises, con un espesor $< 5 \mu m$. Según análisis de EDS, las lamelas blancas están compuestas de Zr y O que corresponde a la ZrO_2 y las lamelas negras están compuestas de Al y O que corresponde a la alúmina. Además, las lamelas de tonalidades gris presentan una solución sólida entre la circona y la alúmina (Ver Figura 4.16c). Finalmente, el recubrimiento posee pocas grietas en su sección transversal.

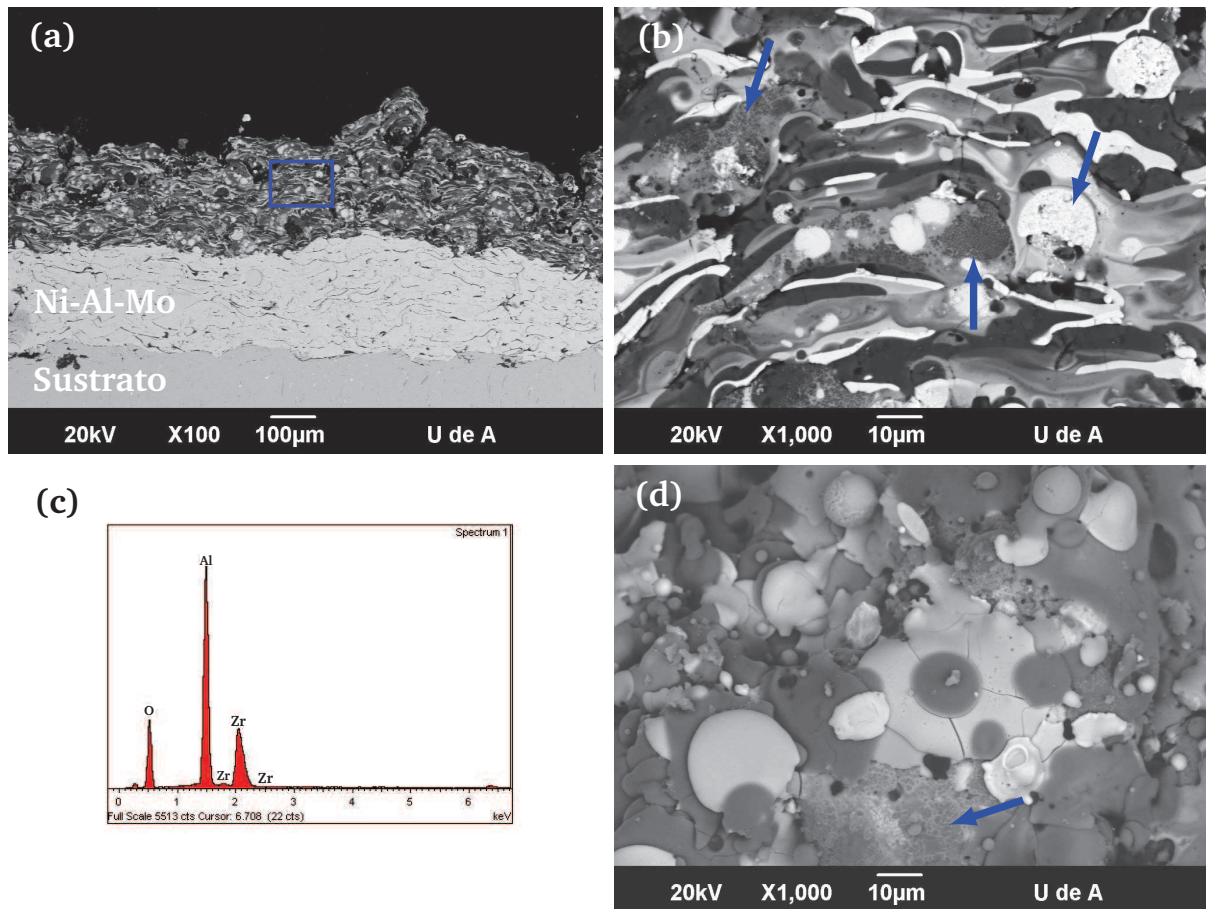


Figura 4.16. Recubrimiento de alúmina—40% en peso de circona elaborado a partir del polvo aglomerado (a) Vista general (b) Magnificación de la capa cerámica (c) EDS (d) Superficie del recubrimiento

La superficie del recubrimiento de $\text{Al}_2\text{O}_3 - 40\% \text{ZrO}_2$ en la Figura 4.16d muestra tres tipos de estructuras: un splat que preserva la estructura nanoaglomerada del polvo de partida (como es indicado con una flecha en la Figura), el segundo tipo de splat lo presentan los splats de un color blanco (circona) y un color negro (alúmina). También en la superficie del recubrimiento, se presentan splats de tonalidades grises que contienen los elementos Zr, Al y O, lo que corresponden a una solución sólida de circona y alúmina. Por lo tanto, estos splats son más oscuros cuando tienen mayor cantidad del elemento Al.

El espectro de DRX del recubrimiento de $\text{Al}_2\text{O}_3 - 40\% \text{ZrO}_2$ (Figura 4.17) presenta tres fases: circona monoclínica ($m\text{-ZrO}_2$), circona tetragonal ($m\text{-ZrO}_2$) y alúmina de estructura cristalina romboedral ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$). Es importante resaltar que el polvo aglomerado sólo presentaba la circona con una estructura monoclínica, es decir la circona tetragonal se formó gracias a la estabilización por la adición y la reacción con la alúmina. Otro factor que favoreció esta formación fue el rápido enfriamiento que se presentan en la elaboración de los recubrimientos. Utilizando la

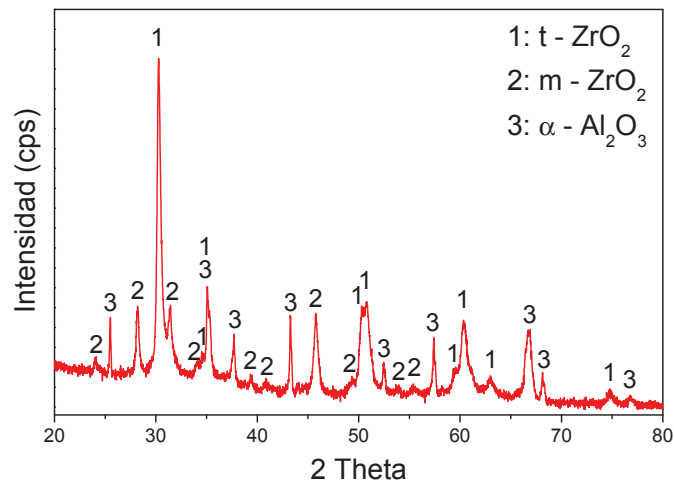


Figura 4.17. Espectro de DRX del recubrimiento de Al_2O_3 - 40% en peso de ZrO_2

Ecuación 2.1 mostrada en la metodología y las respectivas intensidades del espectro de DRX, el porcentaje de la cantidad de circona con estructura monoclinica calcula es de $\approx 30\%$ y en consecuencia la fase con estructura tetragonal tendrá un 70% . Es importante destacar que el polvo tiene un 40% de circona, por lo tanto el 12% tiene una estructura monoclinica y el 28% tiene una estructura tetragonal en la cantidad total del polvo aglomerado, asumiendo que no haya alúmina dentro de la estructura de la circona que no fue capaz de ser detectada en el espectro de DRX. Por último, el espectro tiene intensidades representativas de la alúmina - α , ya que el recubrimiento presenta una buena cantidad de este compuesto.

La morfología del recubrimiento de circona - 36% en peso de alúmina elaborado a partir de polvos aglomerados se muestra en la Figura 4.18. Una vista general de su sección transversal muestra el sustrato, la capa de anclaje (Ni-Al-Mo) y la capa cerámica (Ver Figura 4.18a). En efecto, la capa cerámica comparada con la del recubrimiento anterior, presenta tonalidades de blanco en mayor proporción y esto se debe lógicamente a que tiene mayor contenido de circona. El espesor del recubrimiento cerámico es de $280 \pm 20 \mu\text{m}$, el cual es ligeramente mayor al del recubrimiento de Al_2O_3 - 40% ZrO_2 . Una ampliación de la capa cerámica (Figura 4.18b) muestra que el recubrimiento está formado por partículas semifundidas de circona (blancas, indicadas con una flecha) que retienen la estructura nanométrica, además de lamelas de circona (blancas), lamelas negras (alúmina), lamelas de tonalidades grises y grietas generalmente perpendiculares al sustrato. El espectro de EDS en la Figura 4.18c muestra que la lamela de tonalidad gris está compuesta de elementos de Al, Zr y O, correspondiendo a una solución sólida de circona y alúmina. De acuerdo a otros análisis de EDS realizados, entre más oscuras son las tonalidades de gris de las lamelas, se encontró mayor cantidad del elemento Al que de

Zr, por lo que correspondía a que la solución sólida contenía mayor cantidad de alúmina. La morfología de la superficie del recubrimiento es mostrada en la Figura 4.18d, donde revela que la superficie tiene splats de un tamaño entre $10\ \mu\text{m}$ y $70\ \mu\text{m}$ y que algunos de ellos preservan algunas nanoestructuras provenientes del polvo aglomerado.

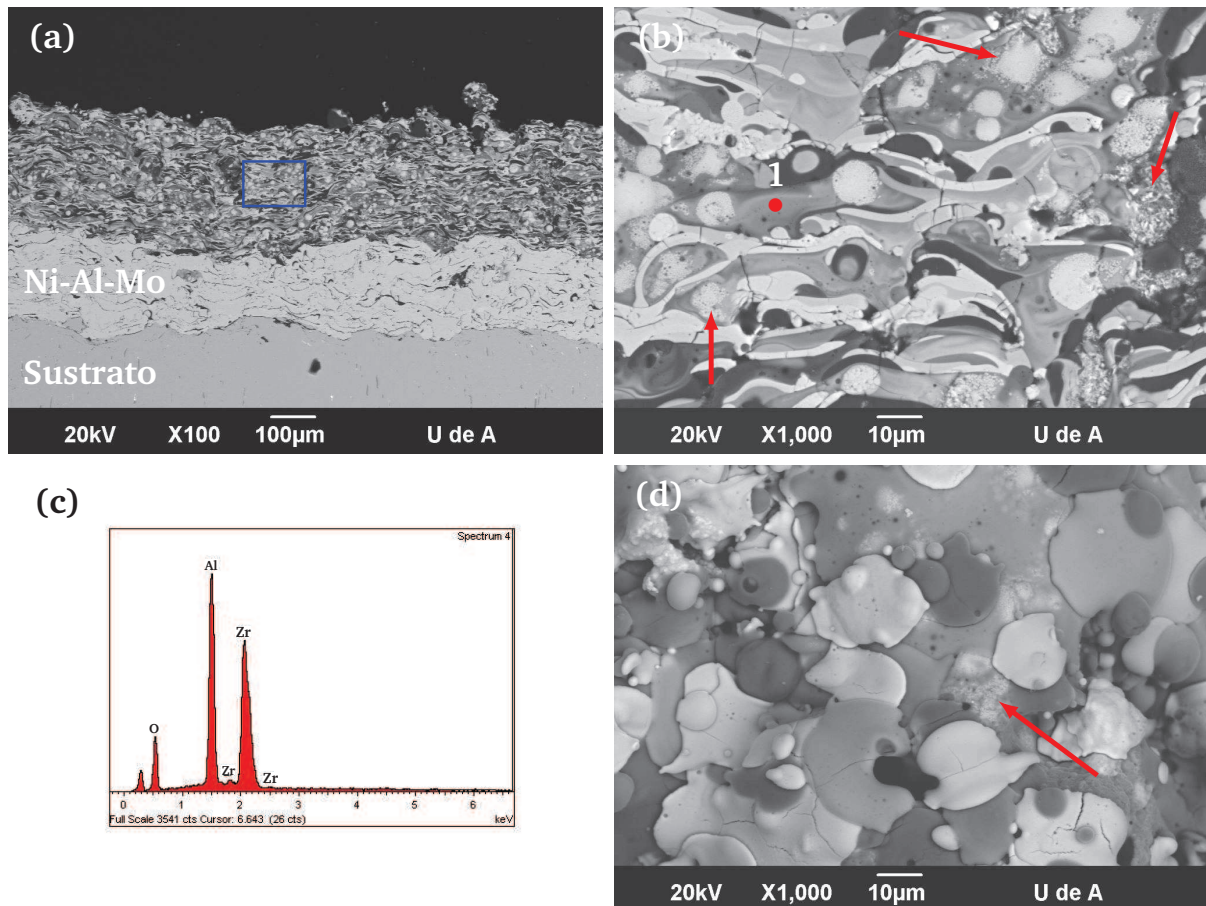


Figura 4.18. Recubrimiento de circona–36% alúmina elaborado a partir de polvos aglomerados. (a) Vista general (b) Magnificación de la capa cerámica (c) EDS (d) Superficie del recubrimiento

El espectro de DRX del recubrimiento de circona–36% en peso de alúmina elaborado a partir del polvo aglomerado (Figura 4.19) muestra que está compuesto por las fases: circona monoclínica, circona tetragonal y alúmina- α . El porcentaje de la cantidad de circona con estructura monoclínica calculada es de $\approx 34\%$ y en consecuencia la fase con estructura tetragonal tendrá un 66% . Es importante destacar que el polvo tiene un 64% de circona, por lo tanto el $\approx 22\%$ tiene una estructura monoclínica y el $\approx 42\%$ tiene una estructura tetragonal en la cantidad total del polvo aglomerado, asumiendo que no haya alúmina dentro de la estructura de la circona con estructura tetragonal ($t\text{-ZrO}_2$).

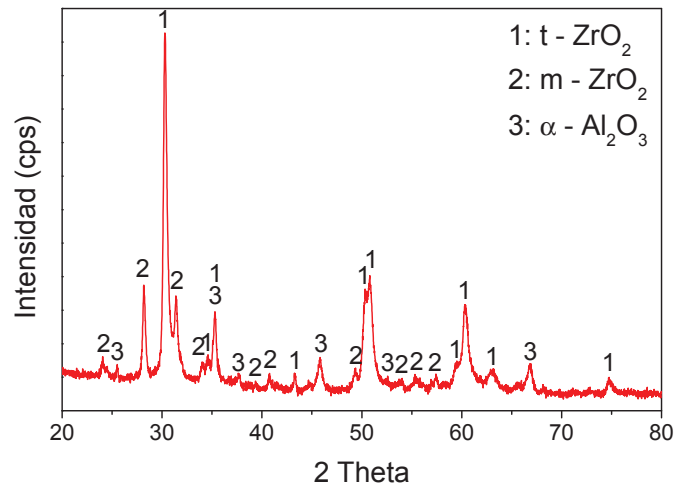


Figura 4.19. Espectro de DRX del recubrimiento de ZrO_2 - 36% en peso de Al_2O_3 P Agl.

Finalmente, la morfología del recubrimiento de ZrO_2 - 36% en peso de Al_2O_3 elaborado a partir del polvo micrométrico (Metaceram 25088) se muestra en la Figura 4.20. Este recubrimiento fue elaborado con las mismas condiciones mostradas en la Tabla 4.9. La Figura 4.20a muestra la sección transversal del sistema (sustrato, capa de anclaje y capa cerámica). En ella se aprecia una gran cantidad de poros, mucho mayor a la presentada en los recubrimientos obtenidos con los polvos aglomerados. La morfología de la capa de ZrO_2 - Al_2O_3 es presentada en la Figura 4.20b, donde se puede observar que su microestructura presenta partículas semifundidas de circona (blancas) con tamaños bastante grandes ($\approx 40 \mu\text{m}$) comparados con el recubrimiento anterior. Estas partículas semifundidas provienen de las partículas libres de circona que no se aglomeraron en su proceso de fabricación ó de partículas grandes dentro de los aglomerados del polvo micrométrico. También, la microestructura de la capa cerámica presenta algunas estructuras nano y micrométrica (indicadas con una flecha en la Figura 4.20b) que provienen del polvo de partida. Un análisis elemental de EDS realizado al punto 1 de la micrografía es presentado en la Figura 4.20c. El análisis elemental muestra que la lamela está compuesta de elementos ricos en Al, Zr y O y entre más oscura es la tonalidad de gris, más rica en Al se encuentra la lamela. La superficie del recubrimiento se muestra en la Figura 4.20d, donde al igual que los otros recubrimientos, la superficie muestra que está compuesta de splats que retienen la estructura nanométrica del polvo (señalados con una flecha), splats con diferentes tonalidades de grises, en los cuales su tonalidad depende de la concentración entre la circona y la alúmina en la solución sólida. Los tamaños de los splats fueron entre 30 y 100 μm aproximadamente.

El espectro de DRX del recubrimiento de ZrO_2 - 36% en peso de Al_2O_3 elaborado a partir del polvo micrométrico se muestra en la Figura 4.21. El porcentaje de la cantidad de circona

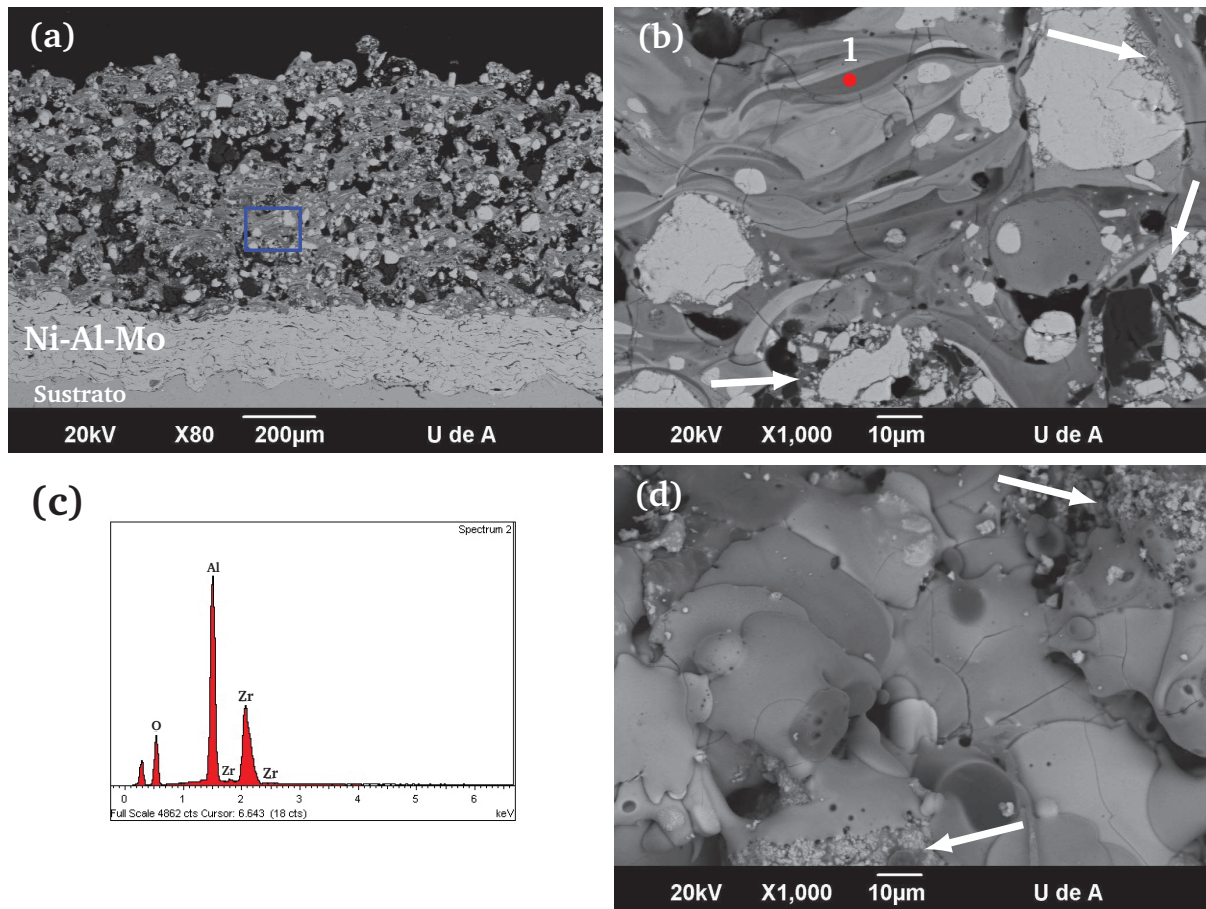


Figura 4.20. Recubrimiento de circona—36% alúmina elaborado a partir del polvo micrométrico (a) Vista general (b) Magnificación de la capa cerámica (c) EDS (d) Superficie del recubrimiento

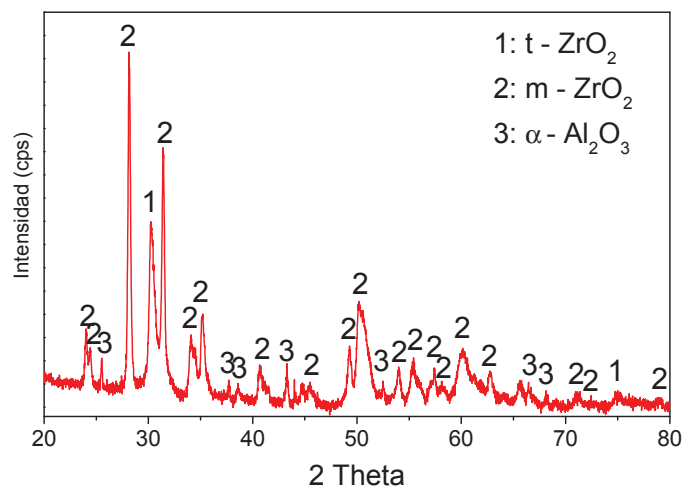


Figura 4.21. Espectro de DRX del recubrimiento de ZrO₂ - 36% en peso de Al₂O₃ elaborado a partir del polvo micrométrico

con estructura monoclinica calculada fue de $\approx 77\%$ y en consecuencia la estructura tetragonal tuvo un 23% . Estos cálculos fueron realizados utilizando la Ecuación 2.1 y las respectivas intensidades del espectro de DRX. Es importante destacar que el polvo tiene un 64% de circonita, por lo tanto el $\approx 49\%$ tiene una estructura monoclinica y $\approx 15\%$ tiene una estructura tetragonal de la cantidad total del polvo aglomerado, asumiendo que no haya alúmina dentro de la estructura de la circonita tetragonal.

Comparando las fases de los dos recubrimientos con la misma composición química de la materia prima (polvo micrométrico y polvo aglomerado elaborado) se puede concluir que hay un mayor efecto en la transformación de la fase circonita monoclinica a la tetragonal cuando se utilizaron como materia prima el polvo nanométricos aglomerados. Esto pudo ocurrir, ya que el polvo micrométrico tenía partículas libres de circonita bastantes grandes ($40\ \mu\text{m}$) que no alcanzaron a fundirse y aumentaron la cantidad de fase de m-ZrO₂. A pesar de que el polvo de ZrO₂ - 36% en peso de Al₂O₃ nanométrico aglomerado también tenía partículas libres, se logró un mayor porcentaje de estabilización de la estructura cristalina tetragonal de la circonita.

A continuación, se realizará una comparación de la porosidad, microdureza, estado microestructural, resistencia a la corrosión, choque térmico y oxidación isotérmica del recubrimiento de Al₂O₃- 40% en peso de ZrO₂ y de los recubrimientos de ZrO₂- 36% en peso de ZrO₂ a partir del polvo aglomerado (P. Agl.) y el polvo micrométrico comercial (P. M.), el cual fue caracterizado en la Sección 3.3.3. Se desea hacer esta comparación sobre todo para conocer que recubrimiento tiene el mejor comportamiento a alta temperatura y relacionarlo con las otras propiedades caracterizadas sobre todo con su microestructura. El recubrimiento de circonita-itraia elaborados a partir del polvo aglomerado no fue tenido en cuenta para estos ensayos y análisis ya que éste presentó heterogeneidad en la capa cerámica y bajo espesor.

4.3.5. Análisis de la porosidad de recubrimientos elaborados a partir de los polvos nanométricos aglomerados y el polvo micrométrico por FS

La Figura 4.22 muestra la porosidad de los recubrimientos de Al₂O₃- 40% ZrO₂, ZrO₂- 36% Al₂O₃ elaborados a partir de polvos nanométricos aglomerados (P. Agl.) y del polvo micrométrico comercial (P. M.). En el gráfico se observa que el recubrimiento de Al₂O₃ - 40% en peso de ZrO₂ presenta la más baja porosidad (24%) y esto se pudo deber a que según el diagrama de fases de estos dos elementos, este polvo presenta una temperatura de fusión baja (punto eutéctico: $\approx 1860^\circ\text{C}$, Ver Figura 1.4) y esto hace que las partículas en el momento de entrar y permanecer en la llama durante el proceso de su elaboración, se fundan mejor o adquieran un estado elástico-plástico rápidamente. Esto origina splats más aplanados y de mejor apilamiento

en el momento de formar el recubrimiento y por consiguiente la porosidad es más baja con respecto a los recubrimientos de la otra composición química ($ZrO_2 - 36\% Al_2O_3$). Además, según el diagrama de fases de $ZrO_2 - Al_2O_3$, este material ($ZrO_2 - 36\% Al_2O_3$) tiene un punto de fusión más alto ($\approx 2050^\circ C$) por lo que es más difícil fundirlo generando mayor porosidad (29% y 44%) en los recubrimientos.

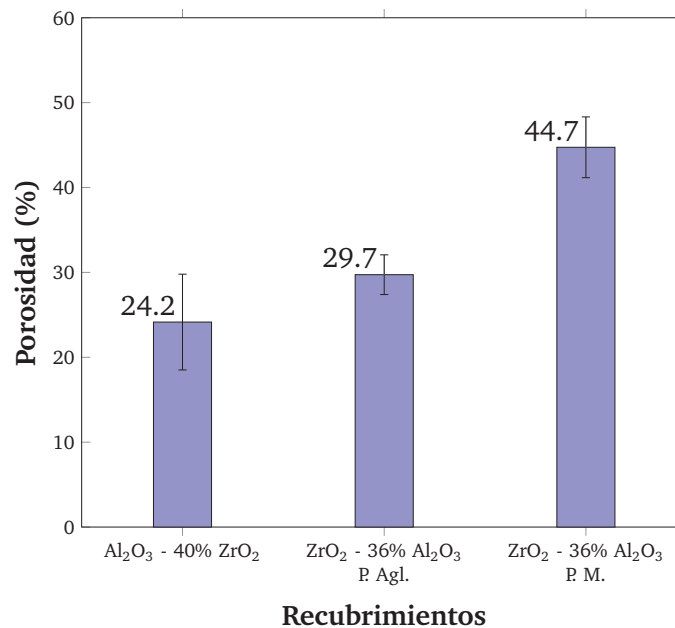


Figura 4.22. Porosidad de los recubrimientos elaborados por combustión (PAgl.: Polvo aglomerado, PM.: Polvo micrométrico)

4.3.6. Análisis de las propiedades mecánicas de recubrimientos elaborados a partir de los polvos nanométricos aglomerados y el polvo micrométrico

Una comparación entre la microdureza de los recubrimientos es mostrada en la Figura 4.23. En el gráfico se puede observar que el recubrimiento que tiene mayor porcentaje de alúmina tiene ligeramente la dureza más alta de los tres sistemas ($HV\ 767 = 7.5\ GPa$). Este resultado está muy relacionado con la literatura, ya que la alúmina tiene mayor dureza (15-20 GPa) que la circonita (12 GPa). El recubrimiento de $ZrO_2 - 36\% Al_2O_3$ elaborados a partir de polvos nanométricos aglomerados (P Agl.) obtuvo una microdureza promedio de $HV\ 750$ (7.35 GPa) y el recubrimiento de la misma composición elaborado a partir del polvo micrométrico presentó una microdureza promedio ligeramente inferior igual a $HV\ 697$ (6.83 GPa).

La ligera diferencia en la microdureza promedio (50 HV) en los recubrimientos de $ZrO_2 - 36\% Al_2O_3$, se pudo deber a que el recubrimiento elaborado a partir de polvos aglomerados posee

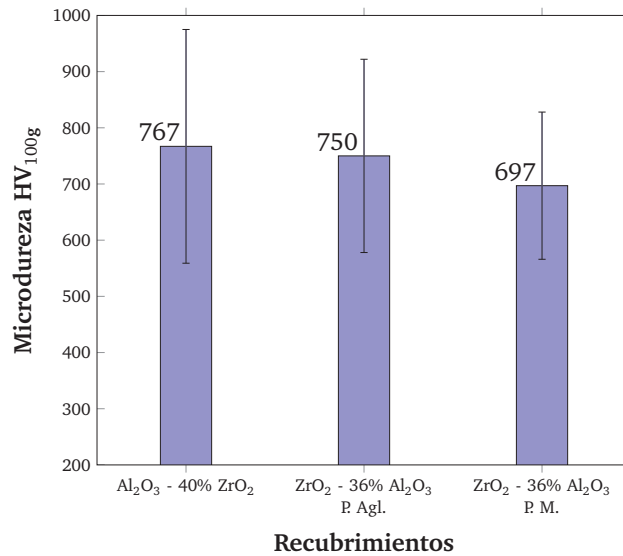


Figura 4.23. Microdureza de los recubrimientos elaborados por combustión (PAgl.: Polvos aglomerados, P.M.: Polvo micrométrico)

una mayor cantidad de la fase circona tetragonal (42 %) con respecto al recubrimiento de la misma composición (15 % de t-ZrO₂ obtenido a partir del polvo micrométrico), debido que esta fase (t-ZrO₂) tiene mejores propiedades que la circona con estructura cristalina monoclinica. Las barras de error presentadas en la Figura 4.23 que corresponde a la desviación estándar de la microdureza promedio, son bastantes amplias debido a que los recubrimientos presentaban una gran heterogeneidad en la microestructura de su sección transversal (diferentes lamelas, grietas, poros, partículas sin fundir, etc) y esto hace que se presenten valores muy dispersos en la medidas realizadas. Es por eso que para asegurar una buena medida se realizaron al menos 20 indentaciones.

Los resultados de las microdurezas de los recubrimientos obtenidos ($HV \approx 7 - 7.35$ GPa) son ligeramente superiores a los encontrados en la literatura [33, 34]. Estos resultados de microdureza son coherentes con lo encontrado en la literatura para recubrimientos cerámicos de CaZrO₃ [34] y mullita-ZrO₂ [33] elaborados por proyección térmica por combustión (FS) que presentan una microdureza de 6.2 y 6.6 GPa respectivamente.

4.3.7. Análisis de espectroscopia Raman de recubrimientos elaborados a partir de los polvos nanométricos aglomerados y el polvo micrométrico

La espectroscopia Raman es una técnica sensible al polimorfismo de la circona y puede ser utilizada como una herramienta útil para el análisis de fases de los sistemas a base de circona

[136]. Una ventaja de la técnica Raman para esta tesis es ayudar a diferenciar mejor las fases de circona monoclinica y tetragonal, ya que esto depende directamente de sus concentraciones [137]. Una comparación de los espectros Raman de los recubrimientos de Al_2O_3 - 40% ZrO_2 , ZrO_2 - 36% Al_2O_3 elaborados a partir de polvo aglomerados y el polvo micrométrico (Metaceram 25088) se presenta en la Figura 4.24. Los picos más representativos de los espectros Raman se muestran en las frecuencias de 1368 y 1400 cm^{-1} y corresponden a los picos de la alúmina.

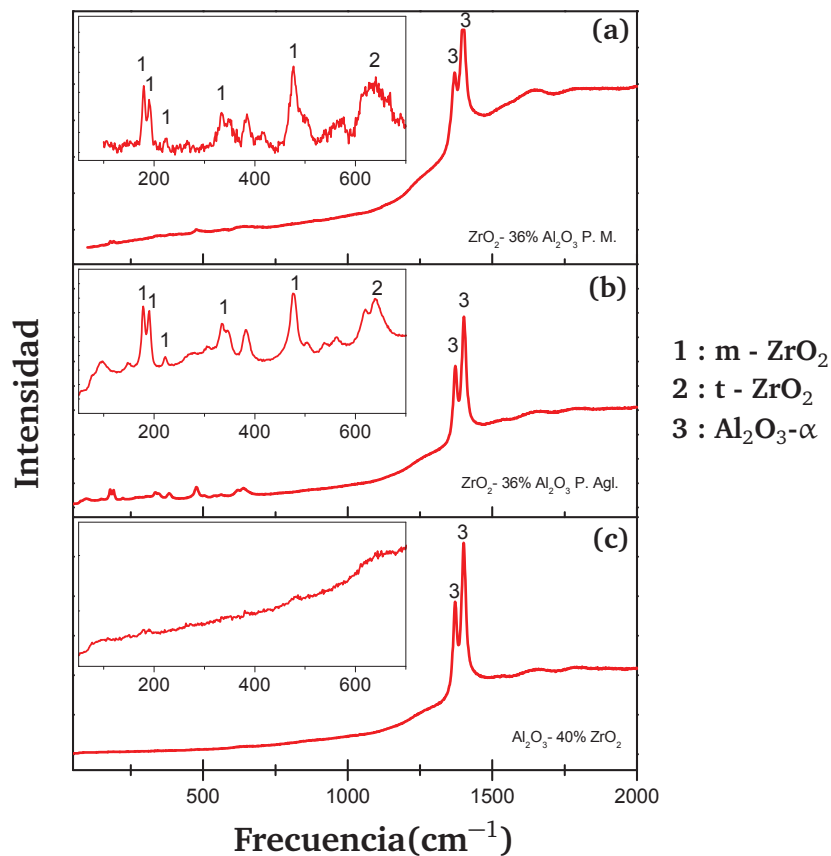


Figura 4.24. Espectros Raman de los recubrimientos elaborados por combustión:
 (a) ZrO_2 - 36% Al_2O_3 elaborados a partir del P. M., (b) ZrO_2 - 36% Al_2O_3 elaborados a partir de P. Agl.
 (c) Al_2O_3 - 40% ZrO_2 elaborados a partir de P. Agl.

Una ampliación de cada espectro entre las bandas de 50 y 700 cm^{-1} de la Figura 4.24 fue utilizada para analizar las fase de la circona presentes en los recubrimientos. Se puede resaltar que el recubrimiento de alúmina - 40% de circona (Ver Figura 4.24c) no presenta picos de circona con mucha intensidad, ya que la gran cantidad de alúmina hace que se disminuya con la intensidad de los picos de ZrO_2 . El espectro de la Figura 4.24b y su ampliación entre las bandas de 50 y 700 cm^{-1} (Ver esquina superior izquierda) muestra con mayor intensidad los picos de la circona. Los picos más representativos presentados en la ampliación del espectro y

analizándolos según la Tabla 2.2, demuestran que la fase circona monoclinica tiene un doble pico de gran intensidad en las bandas de 178 cm^{-1} y 190 cm^{-1} . La fase monoclinica tiene otros picos representativos en las frecuencias de 219 cm^{-1} , 331 cm^{-1} y 474 cm^{-1} . La fase circona tetragonal se presenta en el mismo recubrimiento en el pico posicionado en la banda 637 cm^{-1} .

La ampliación de espectro Raman del recubrimiento de circona - alúmina elaborado a partir del polvo micrométrico (Figura 4.24a) muestra que las intensidades de los picos son más bajas y debido a esto, fue necesario realizarle un refinamiento (*background*) a la ampliación del espectro para poder distinguir los picos. Además a ese fenómeno se debe al ruido que se presenta en la ampliación del espectro. Comparando éste recubrimiento con el recubrimiento del polvo aglomerado (misma composición química), se aprecia que el pico de circona tetragonal es menos apreciable en el recubrimiento del polvo micrométrico (Ver Figura 4.24a) y el resto de los picos relacionados con la circona monoclinica presentan el mismo fenómeno (ruido).

4.3.8. Análisis de la resistencia a la corrosión de recubrimientos elaborados a partir de los polvos nanométricos aglomerados y el polvo micrométrico

La espectroscopia por impedancia electroquímica permite cuantificar la conectividad de los poros en una recubrimiento. El electrolito corroe el sustrato, después de infiltrarse a través del recubrimiento conectando los poros, permitiendo caracterizar la porosidad abierta desde una respuesta electroquímica de la solución. La resistencia a la polarización fue calculada a partir de los datos de los resultados experimentales, cuando la impedancia real tiende a 0, como lo reporta la literatura [138]. El circuito equivalente utilizado fue el recomendado por Autolab[®] para los sistemas compuestos de recubrimientos [139]. El sustrato utilizado en estos recubrimientos fue un acero AISI/SAE 12L15.

En la Figura 4.25a-c se muestra los resultados experimentales de ensayos de impedancia de los recubrimientos expuestos a 7 y 24 horas a la solución salina (3.5% NaCl). Cada ensayo fue repetido dos veces. Estos diagramas de Nyquist están graficados con las misma escala para poder comparar los tres recubrimientos. Se puede observar que el recubrimiento elaborado a partir del polvo micrométrico presenta la más baja resistencia a la polarización, ya que éste presentaba el semicírculo de menor amplitud.

Los resultados de la resistencia a la polarización obtenidos a partir de la simulación en el software “EIS analyzer” son presentados en la Tabla 4.10. Las simulación de las curvas experimentales son mostrados con una línea verde en la Figura 4.25d-e-f. La Tabla 4.10 muestra que los recubrimientos elaborados a partir de polvos aglomerados presentan una mayor resistencia a la

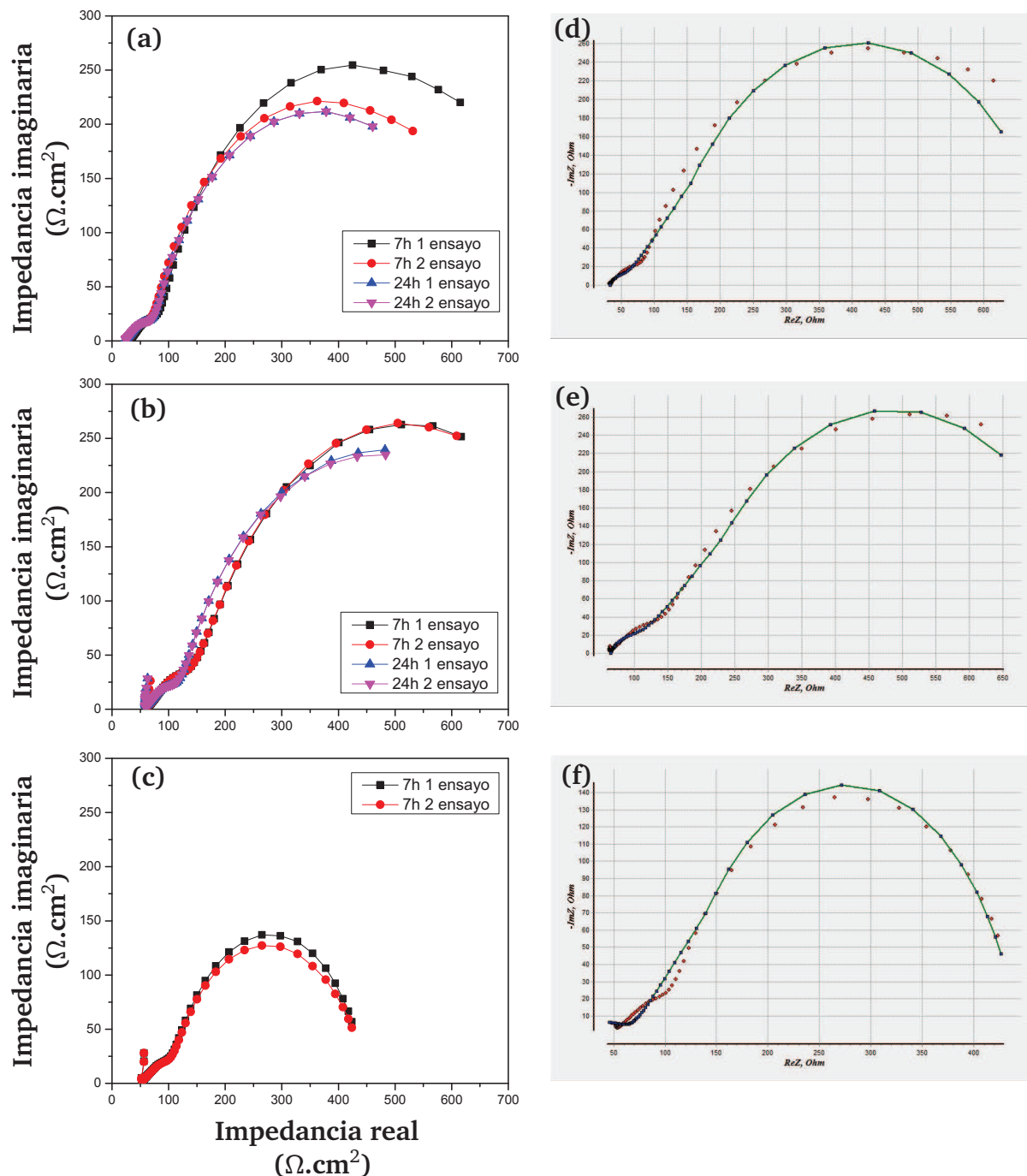


Figura 4.25. Análisis de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos elaborados a partir de polvos aglomerados: (a) $\text{Al}_2\text{O}_3 - 40\% \text{ZrO}_2$, (b) $\text{ZrO}_2 - 36\% \text{Al}_2\text{O}_3$ y (c) $\text{ZrO}_2 - 36\% \text{Al}_2\text{O}_3$ elaborados a partir del polvo micrométrico. (d), (e) y (f) Simulaciones de los diagramas de Nyquist de la izquierda a las 7h de exposición del electrolito (Puntos rojos = datos experimentales; curva verde y puntos azules = resultado de la simulación).

polarización que el recubrimiento del polvo micrométrico. Esto está muy relacionado con la porosidad, ya que el recubrimiento elaborado a partir del polvo micrométrico de $ZrO_2-Al_2O_3$ presentó la mayor porosidad (44%) de los tres recubrimientos y además fue el que presentó la menor resistencia a la polarización. Los resultados de la resistencia a la polarización de los recubrimientos de los polvos aglomerados son similares. La resistencia a la polarización sólo fue comparada a las 7 horas de exposición de la solución salina debido a que no fue posible realizar el ensayo a las 24 horas al recubrimiento de $ZrO_2 - 36\% Al_2O_3$ del polvo micrométrico, ya que éste se degradó y comenzó a filtrarse la solución a las zonas laterales del montaje.

Tabla 4.10. Resistencia a la polarización de los recubrimientos elaborados a partir de polvos aglomerados y micrométrico (Metaceram) expuesto a las 7 horas de exposición a la solución de NaCl

| Recubrimiento | Resistencia a la polarización ($\Omega.cm^2$) |
|---|---|
| $Al_2O_3 - 40\% ZrO_2$ | 693 |
| $ZrO_2 - 36\% Al_2O_3$ Polvo Aglomerado | 771 |
| $ZrO_2 - 36\% Al_2O_3$ Polvo Micrométrico | 473 |

Comparando los resultados de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos elaborados por FS con resultados de recubrimientos elaborados por la técnica de plasma (APS) en la literatura (Diagramas de Nyquist presentados por Liu *et al.* [140]), muestran que éstos tienen muy baja resistencia a la corrosión.

4.3.9. Análisis del choque térmico de recubrimientos elaborados a partir de los polvos nanométricos aglomerados y el polvo micrométrico

La resistencia al choque térmico fue realizada a una temperatura de $1020^\circ C$ y luego enfriada al agua, lo que representa un ensayo muy agresivo para medir la integridad de los recubrimientos. Los recubrimientos en servicio pueden soportar mucho más ciclos, ya que generalmente en diferentes aplicaciones industriales de barreras térmicas, el recubrimiento es llevado a alta temperatura y después es enfriado al aire. El sustrato de los recubrimientos utilizado para los choques térmicos fue un acero AISI/SAE 304L.

La resistencia al choque térmico fue determinada de acuerdo al nivel de delaminación del recubrimiento ($>30\%$). En la Figura 4.26 se muestra el número de ciclos térmicos que resistió el recubrimiento para llegar al nivel de delaminación mencionado. El mayor número de ciclos de resistencia al choque térmico la obtuvo el recubrimiento de alúmina - 40% circonita con 11 ciclos y el recubrimiento que obtuvo la menor resistencia fue el de $ZrO_2 - 36\% Al_2O_3$ elaborado a partir del polvo micrométrico de $ZrO_2-Al_2O_3$ con 4 ciclos. Una resistencia de 8 choques térmicos

la obtuvo el recubrimiento de $ZrO_2 - 36\% Al_2O_3$ elaborado a partir del polvo nanoaglomerado. La superficie de los recubrimientos antes y después de los choques térmicos se presenta en la Figura 4.27. En estas imágenes se puede evidenciar el grado de delaminación del recubrimiento, como también se puede observar que se presentó un desprendimiento cohesivo en todos los casos, es decir, el desprendimiento se originó entre la capa de anclaje (Ni-Al-Mo) y la capa cerámica en todos los recubrimientos.

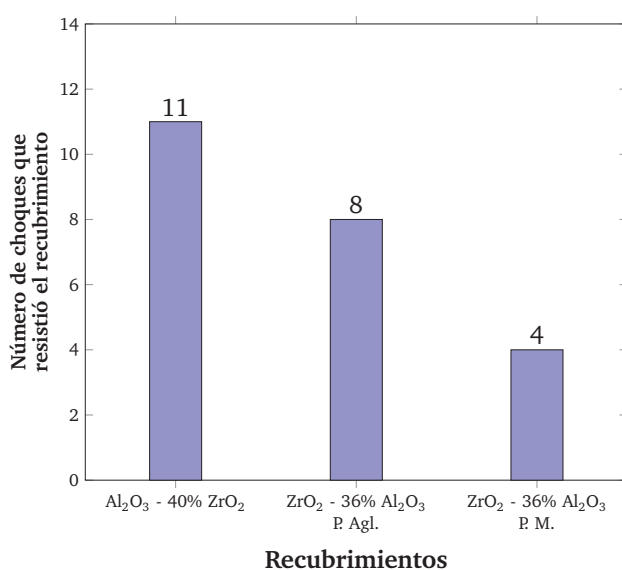


Figura 4.26. Número de ciclos de resistencia al choque térmico de los recubrimientos elaborados a partir del polvo nanométricos aglomerados y el polvo micrométrico (P.Ag=Polvos aglomerados, P.M.=Polvo micrométrico)

Las posibles causas del comportamiento de los recubrimientos a los choques térmicos pudo deberse a las siguientes apreciaciones:

- Los factores que ayudaron tener una mayor resistencia al choque térmico del recubrimiento de $Al_2O_3 - 40\% ZrO_2$ fue su bajo espesor y la menor porosidad con respecto a los otros dos recubrimientos.
- Además, debido a que el recubrimiento de $Al_2O_3 - 40\% ZrO_2$ no presentaba una gran cantidad de circona, ésta no se generaba cambios bruscos de volumen entre sus estructuras cristalinas tetragonal y monoclinica cuando se sometía el sistema a alta temperatura, así de esta manera, ayudó a que éste recubrimiento tuviera mayor resistencia al choque térmico. Este comportamiento también está relacionado a que la alúmina es más fácil de fundir debido a que tiene más baja temperatura de fusión que la circona y esto generó

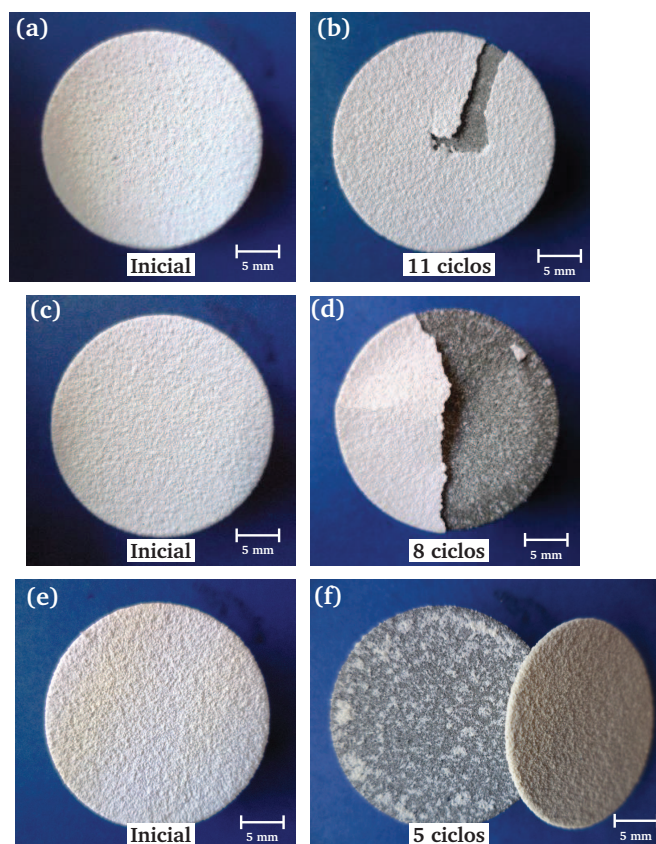


Figura 4.27. Superficie de los recubrimientos elaborados a partir de nanométricos aglomerados de: Al_2O_3 - 40 % en peso de ZrO_2 (a) Antes y (b) Después del choque térmico, el recubrimiento de ZrO_2 - 36 % en peso de Al_2O_3 (c) Antes y (d) del choque térmico y del recubrimiento de ZrO_2 - 36 % en peso de Al_2O_3 elaborado a partir del polvo micrométrico: (e) Antes y (f) Después del choque térmico.

una reducida porosidad ayudando a que el recubrimiento tuviera mejores propiedades mecánicas y lamelas mejores adheridas entre ellas.

- La diferencia del porcentaje de la circona con estructura tetragonal/monoclínica y la porosidad en los dos tipos de recubrimientos de ZrO_2 - 36 % en peso de Al_2O_3 pudo evidenciar que el que tenía menor porcentaje de circona monoclínica y menor porosidad presentó una mayor resistencia al choque térmico de los dos recubrimientos (resistió 8 ciclos del recubrimiento de P Agl. contra 5 ciclos del recubrimiento de P M.).
- Las partículas grandes de circona ($\approx 40 \mu\text{m}$) sin fundir o semifundidas provenientes de la materia prima presente en la microestructura del recubrimientos de ZrO_2 - 36 % en peso de Al_2O_3 elaborados a partir del polvo micrométrico pudieron funcionar como concentradores de esfuerzos durante los ciclos térmicos y de esta manera, pudieron disminuir su resistencia al choque térmico. Además estas partículas aumentan la cantidad de la circona con estructura cristalina monoclínica, no deseable estos recubrimientos.

Por último, la resistencia al choque térmico de los recubrimientos elaborados por combustión, en general, es muy baja (11 ciclos) comparada con la literatura, en especial con la técnica de APS [85]. Por ejemplo, la literatura reporta recubrimientos de circonita-itria elaborados por plasma (APS) con el mismo material del sustrato (acero inoxidable 304) tuvieron una resistencia superior a 90 ciclos térmicos [85]. Es importante anotar que aunque estos recubrimientos tengan una baja resistencia al choque térmico se pueden utilizar en aplicaciones menos exigentes en cuanto a la temperatura y de bajo costo.

4.3.10. Evaluación de la oxidación isotérmica de los recubrimientos elaborados a partir de los polvos nanométricos aglomerados y el polvo micrométrico

El ensayo de oxidación isotérmica fue realizado a una temperatura de 850°C durante 50 horas. Después del ensayo, la superficie de los recubrimientos de circonita-36% en peso alúmina (Polvos aglomerados y micrométrico) se desprendieron parcialmente. Los resultados de los análisis por microscopía óptica de la sección transversal del recubrimiento de alúmina – 40% en peso de circonita pudo evidenciar que también el recubrimiento tuvo un desprendimiento cohesivo (desprendimiento en la interfase capa de anclaje y capa cerámica) al igual que los otros recubrimientos. Analizando la falla cohesiva que ocurrió en el ensayo de oxidación isotérmica de éste recubrimiento mediante la inspección de su sección transversal por microscopía óptica, se presentó un fenómeno similar al expuesto en el capítulo 1, Sección 1.4.1.2 (Ver Figura 1.27). El fenómeno consistía que el agrietamiento y la falla de la capa cerámica se propagaba principalmente entre las crestas de la rugosidad (ondulaciones) de la capa de anclaje, es decir, entre los picos de la interfase capa de anclaje/capa cerámica, tal y como se muestra en la Figura 4.28. De la misma manera, el desprendimiento de la capa cerámica generaba que una parte de capa cerámica quedara en los valles de la capa de anclaje, como se muestra en la Figura 4.28.

Finalmente, los resultados de la ganancia en peso durante el ensayo de oxidación isotérmica son presentados en la Tabla 4.11. Esta Tabla muestra que el recubrimiento de alúmina – 40% en peso de circonita tiene una ligera mayor protección al sistema de sustrato y capa de anclaje, debido a que el sistema se oxidó menos, lo cual se ve reflejado en su baja ganancia de peso con respecto a los demás. Además, los dos tipos de recubrimientos de circonita-alúmina presentaron una ganancia en peso similar. Estos resultados están muy relacionados con el espesor, porosidad, resultados de choque térmico y microestructura de estos dos recubrimientos estudiados.



Figura 4.28. Micrografía de la falla del recubrimiento de Al_2O_3 - 40% ZrO_2 después de la oxidación isotérmica

Tabla 4.11. Comparación de la ganancia en peso después de la oxidación isotérmica

| Composición química del polvo aglomerado | Peso inicial (g) | Peso Final (g) | Ganancia en peso (g) |
|---|------------------|----------------|----------------------|
| Al_2O_3 - 40 % en peso de ZrO_2 | 36.3298 | 36.3584 | 0.0286 |
| ZrO_2 - 36 % en peso de Al_2O_3 * | 35.9425 | 35.9733 | 0.0308 |
| ZrO_2 - 36 % en peso de Al_2O_3 ** | 36.6531 | 36.6833 | 0.0302 |

Recubrimientos elaborado a partir del *Polvo aglomerado **Polvo micrométrico

Resumen

Un resumen de todas las características más importantes de los recubrimientos elaborados a partir de los polvos aglomerados y el polvo micrométrico se muestran en la Tabla 4.12.

Tabla 4.12. Resumen de la características más importantes de los recubrimientos elaborados a partir de los polvos aglomerados y el polvo micrométrico por la técnica de proyección térmica por combustión

| Característica | Recubrimiento Cerámico | | |
|---|---|--|--|
| | Al ₂ O ₃ - 40 % en peso de ZrO ₂ | ZrO ₂ - 36 % en peso de Al ₂ O ₃ (P. Agl) | ZrO ₂ - 36 % en peso de Al ₂ O ₃ (P.M.) |
| Microestructura | Lamelas ricas en alúmina y circonita, lamelas de diferentes tonalidades gris que correspondían a una mezcla entre circonita-alúmina, partículas de circonita sin fundir y lamelas semifundidas que retienen la estructura nanométrica | | |
| Fases | t-ZrO ₂ , m-ZrO ₂ y Al ₂ O ₃ -α | | |
| Porosidad (%) | 24.2 | 29.7 | 44.7 |
| Microdureza (HV _{100g}) | 767 | 750 | 697 |
| Resistencia a la polarización a las 7h (Ω.cm ²) | 693 | 717 | 473 |
| Resistencia al choque térmico a 1020°C | 11 | 8 | 4 |
| Ganancia de peso en la oxidación isotérmica a 850°C durante 50 horas (mg) | 28.6 | 30.8 | 30.2 |

Resultados y discusión: Recubrimientos elaborados por proyección térmica por plasma a partir de polvos

Este capítulo trata sobre los recubrimientos elaborados mediante proyección térmica por plasma (APS) a partir de polvos micrométricos aglomerados. El capítulo está dividido en dos partes: la primera parte hace referencia a ensayos preliminares de recubrimientos elaborados sobre un sustrato de acero al carbono AISI/SAE 12L15 y la segunda parte describe las propiedades de los recubrimientos elaborados sobre un sustrato de una superaleación de níquel “Inconel 718”, así como será descrito también, con más detalle, el comportamiento a alta temperatura de los recubrimientos elaborados sobre éste sustrato. Las pruebas preliminares se realizaron con el sustrato de acero al carbono ya que su costo es mucho menor comparado con el Inconel 718.

Todos los recubrimientos fueron realizados en el laboratorio SPCTS de la Universidad de Limoges (Francia).

5.1. Recubrimientos elaborados por APS utilizando como sustrato un acero al carbono

En esta sección se describirá la elaboración de los recubrimientos por APS sobre los sustratos de acero al carbono. Luego se describirá la microestructura, fases, grupos vibracionales (Raman) y el comportamiento al choque térmico de los recubrimientos elaborados.

5.1.1. Elaboración de los recubrimientos por proyección térmica por plasma (APS)

La materia prima utilizada para elaborar los recubrimientos cerámicos fueron los polvos micrométricos aglomerados que se muestran en la Tabla 5.1, los cuales fueron caracterizados previamente en el Capítulo 3. Para hacer referencia a la composición de la materia prima y la composición química de los recubrimientos se utilizarán los códigos mostrados en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Materia prima utilizada para elaborar los recubrimientos por APS y su código

| Código | Composición química de la materia prima | Fabricante | Referencia |
|--------|---|--------------------------------|-----------------|
| ZA | ZrO ₂ - 36 % en peso de Al ₂ O ₃ | Eutectic-Castolín [®] | Metaceram 25088 |
| CSZ | ZrO ₂ - 17 % en peso de CeO ₂ | Saint Gobain [®] | #222 |
| YSZ-SG | ZrO ₂ - 8 % en peso de Y ₂ O ₃ | Saint Gobain [®] | #204F |

Los recubrimientos fueron elaborados por APS (Atmospheric Plasma Spraying) con una antorcha F4-M Sulzer-Metco[®] y el sistema “Multicoat”, el cual controla la ignición, los gases y el enfriamiento de la antorcha, como se explicó en la sección 2.1.1.

Al igual que los recubrimientos por combustión, en los recubrimientos elaborados por APS inicialmente se aplicó una capa intermedia de anclaje mediante la misma técnica. El material utilizado para esta capa fue el polvo de NiCrAlCo-Y₂O₃. Este tipo de material ha sido utilizado por otros investigadores [116–118] para elaborar la capa de anclaje en un sistema de recubrimiento usado como barrera térmica. El espesor que se obtuvo en esta capa de NiCrAlCo-Y₂O₃ fue de $80 \pm 10 \mu\text{m}$ para todos los sustratos de acero al carbono AISI/SAE 12L15. Antes de aplicar la capa de anclaje, la superficie de los sustratos fue preparada mediante un chorro abrasivo de corindón y luego se realizó una limpieza con etanol en ultrasonido. Este chorro abrasivo generó una rugosidad aproximadamente de $8 \mu\text{m}$ sobre el sustrato de acero al carbono.

Para realizar la capa de anclaje (NiCrAlCo-Y₂O₃) se realizaron pruebas preliminares variando la intensidad de corriente en el equipo de la antorcha de plasma (500 A, 600 A y 700 A), pero no se encontró ninguna diferencia en la microestructura de la capa de anclaje como se muestra en la Figura 5.1. Quizás una pequeña diferencia en cuanto a una mejor adherencia entre las lamelas, se puede observar en la capa de NiCrAlCo-Y₂O₃ realizada a una intensidad de corriente de 500 A (Ver Figura 5.1a y b). Entonces para limitar una mayor oxidación de las partículas durante la proyección térmica, se utilizó la menor entalpía de los tres experimentos, es decir, se continuó realizando las capas de anclaje a una intensidad de corriente de 500 A.

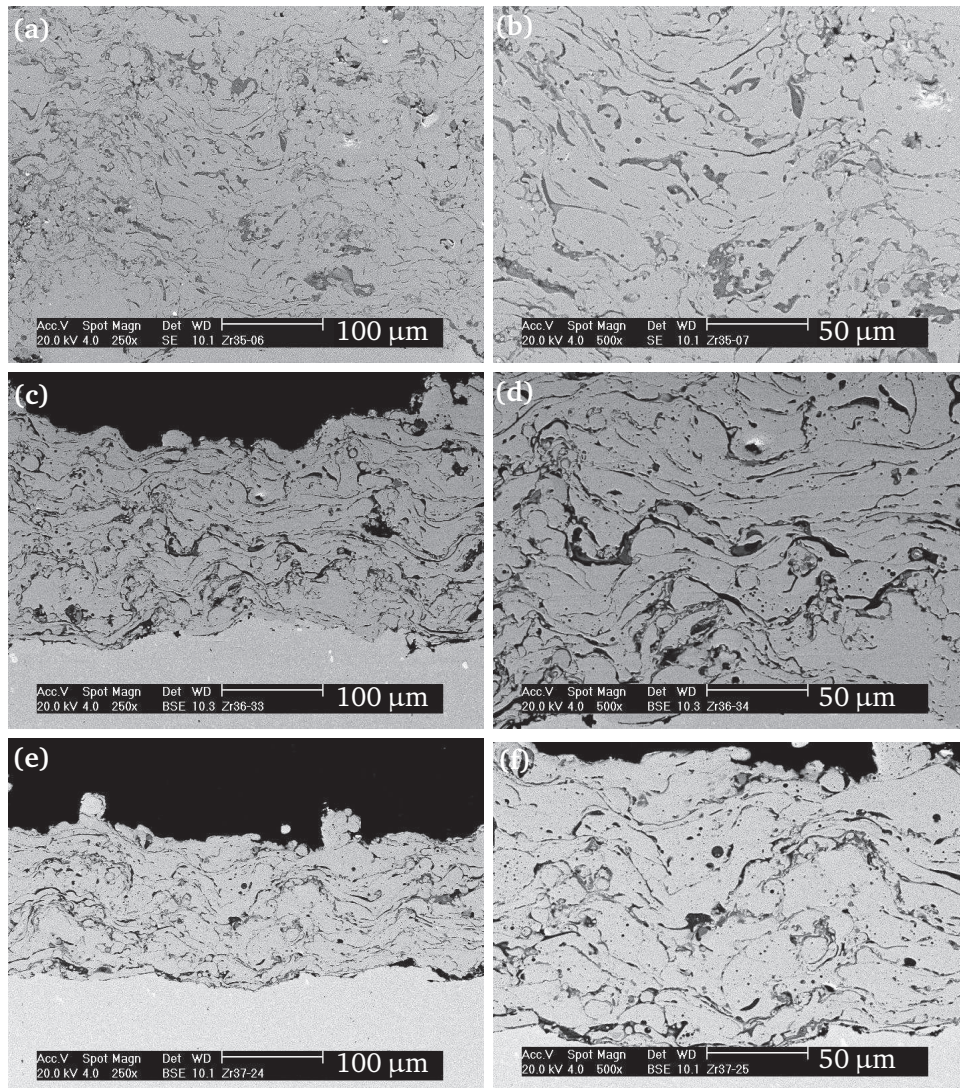


Figura 5.1. Microestructura de la capa de anclaje de $\text{NiCrAlCo-Y}_2\text{O}_3$ elaborada por APS a una intensidad de corriente de (a) y (b) 500 A, (c) y (d) 600 A, (e) y (f) 700 A

Los parámetros utilizados para realizar los recubrimientos cerámicos y la capa de anclaje se muestran en la Tabla 5.2. Estos parámetros fueron establecidos previamente de acuerdo a pruebas experimentales y estudios realizados en la Universidad de Limoges.

Tabla 5.2. Parámetros utilizados en la elaboración de los recubrimientos cerámicos y la capa de anclaje por APS

| Parámetros de proyección térmica | NiCrAlCo-Y ₂ O ₃ | ZA, CSZ, YSZ-SG |
|---|--|-----------------|
| Flujo de Ar-H ₂ (L/min) | 45 -15 | 45 - 15 |
| Intensidad de corriente (A) | 500 | 650 |
| Diámetro de la boquilla (mm) | 7 | 7 |
| Velocidad lineal del portamuestras (mm/s) | 24 | 24 |
| Velocidad portamuestras (rpm) | 150 | 150 |
| Flujo de polvos (g/min) | 25 -30 | 25 - 30 |
| Flujo de gas de arrastre (Ar) de los polvos (L/min) | 4.5 | 4.5 |
| Distancia de proyección (cm) | 10 | 10 |
| Temperatura de precalentamiento (°C) | 300 | 300 |
| Tiempo de proyección (min) | 2 | 4 |

5.1.2. Microestructura de los recubrimientos elaborados por APS sobre el acero al carbono

La microestructura de la sección transversal del recubrimiento de circona-alúmina (ZrO₂ - 36 % en peso de Al₂O₃, ZA) elaborado por APS sobre el acero al carbono AISI/SAE12L15 se muestra en la Figura 5.2a-b. En la Figura 5.2a se presenta el sistema compuesto del recubrimiento cerámico, la capa de anclaje de NiCrAlCo-Y₂O₃ y el sustrato de acero al carbono. Un detalle de la microestructura de la sección transversal del recubrimiento de ZrO₂-Al₂O₃ se muestra en la Figura 5.2b, la cual presenta una estructura lamilar típica en proyección térmica por APS tal como lamelas de color blanco, negro y de diferentes tonalidades de gris, además muestra poros, partículas semifundidas blancas y grietas (translamelares) perpendiculares al sustrato. Según análisis de EDS, las lamelas de diferentes tonalidades contienen elementos como Zr, Al y O lo cual puede corresponder a los elementos que componen una solución sólida entre la circona y la alúmina. De la misma forma se encontró, que las lamelas blancas son ricas en Zr y O, y las lamelas negras son ricas en los elementos de Al y O. Similares resultados se presentaron en la microestructura de recubrimientos de circona-alúmina elaborados por combustión. El recubrimiento también presenta pocas grietas paralelas al sustrato. La superficie del recubrimiento (Figura 5.2c) presenta los diferentes splats que forman el recubrimiento. A pesar que la imagen fue tomada en BSE-SEM, se alcanza a observar splats blancos y de tonalidades grises y que además presentan un bastante grado de deformación. Estos splats

tienen un tamaño que va desde 10 μm hasta 30 μm . Se puede igualmente observar una gran cantidad de partículas esféricas sobre la superficie que corresponde a las partículas fundidas y resolidificadas antes del impacto. Algunos splats son posible observarlos con partículas blancas angulosas que pueden corresponder a partículas de circonita sin fundir que hacían parte de los granos dentro de las partículas del polvo aglomerado inicial. También, la superficie presenta grietas de aproximadamente 20 μm de largo y poros con un tamaño menor a 4 μm .

Para terminar, en la Figura 5.2d-e se muestra la fractura de su sección transversal, donde se puede observar un alto grado de fusión del material ya que es difícil apreciar la interfase de las lamelas. En la fractura también se pueden ver poros interlaminares (forma irregular) de un gran tamaño (hasta 7 μm) y poros interlaminares totalmente redondos de un tamaño menor a 3 μm e incluso presenta poros de tamaño nanométrico (Ver Figura 5.2e). El origen de estos poros demasiado redondos pudo haberse debido al atrapamiento de los gases durante la proyección térmica por APS, en especial en el enfriamiento. Los poros interlaminares pueden tener origen al deficiente apilamiento del material fundido cuando golpeaba la superficie del recubrimiento en construcción.

La microestructura del recubrimiento de circonita-cerita (CSZ) elaborado por APS se muestra en la Figura 5.3. Todo el sistema compuesto del sustrato de acero al carbono, la capa intermedia de $\text{NiCrAlCo-Y}_2\text{O}_3$ y la capa cerámica se ilustra en la Figura 5.3a. Un mayor detalle de la capa cerámica de CSZ se muestra en la Figura 5.3b. En esta micrografía tomada en el modo de BSE-SEM se puede ver que no hay una diferencia de elementos o de composición química en las diferentes partes del recubrimiento, lo que quiere decir, que el recubrimiento está compuesto de una sola fase que contiene los elementos Zr, Ce y O, según análisis de EDS. La microestructura de la sección transversal (Figura 5.3a y b) revela que la capa cerámica presenta poros que pueden llegar hasta 10 μm y grietas perpendiculares al sustrato que tienen un largo hasta de 30 μm . La superficie del recubrimiento CSZ se muestra en la Figura 5.3c, donde ella tiene una gran cantidad de grietas quizás generada por el rápido enfriamiento que se presenta en la proyección térmica. El tamaño de los splats fue difícil de medir debido al alto grado de salpicaduras que tiene la superficie en el momento que las partículas fundidas golpearon el material. Sin embargo, el mínimo tamaño de los splats que se formó durante la proyección fue aproximadamente 10 μm , el cual corresponde a la fusión de las partículas más pequeñas del polvo de partida. Se puede igualmente observar partículas fundidas resolidificadas.

La fractura de la sección transversal del recubrimiento CSZ se muestra en la Figura 5.3d-e. La Figura 5.3d muestra que las lamelas tienen un espesor de aproximadamente 10 μm y una estructura columnar en su interior, la cual es típica en los recubrimientos a base de circonita utilizados como barrera térmica (TBC). En la misma Figura se observa también poros esféricos

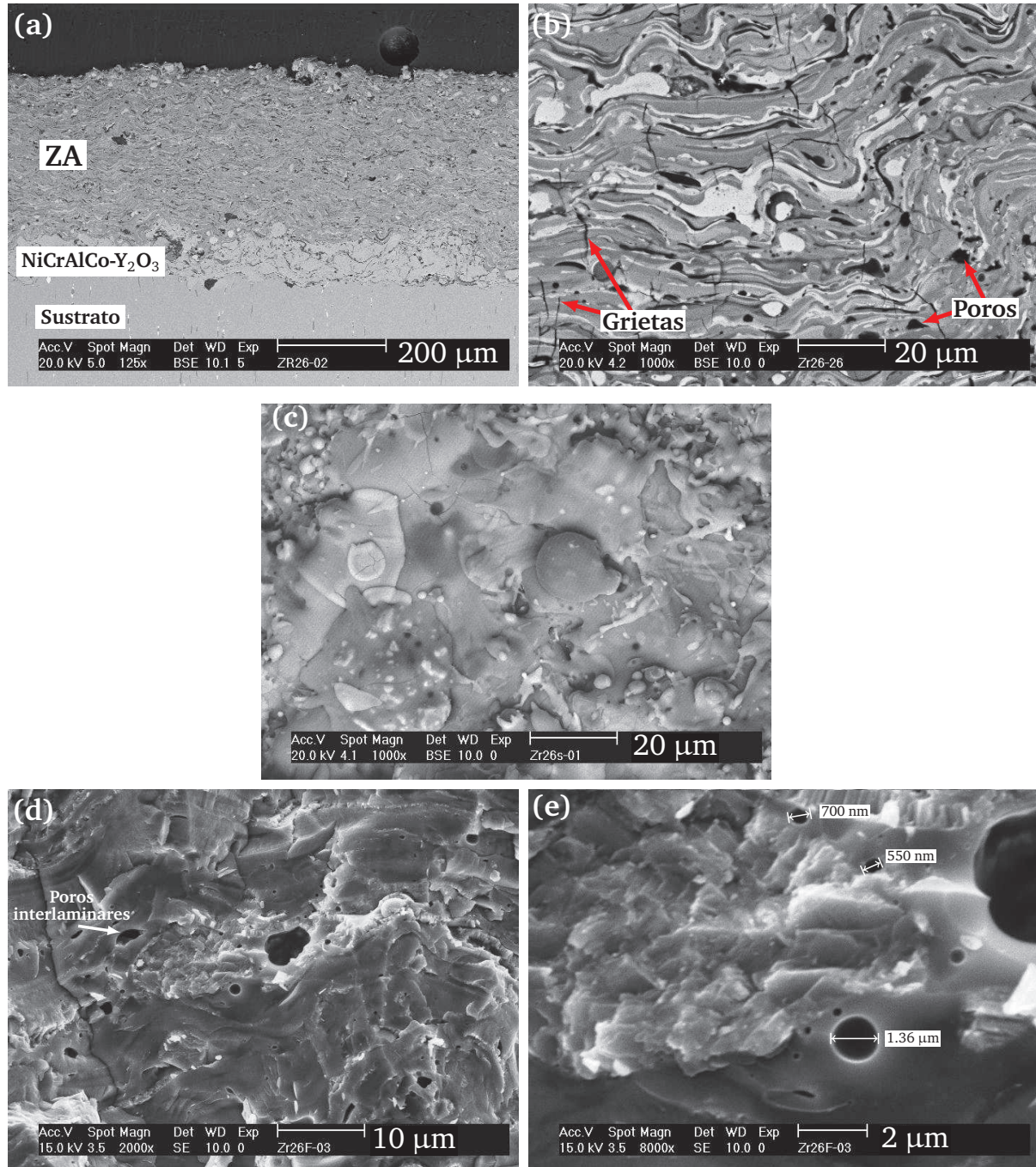


Figura 5.2. Morfología del recubrimiento ZA elaborado por APS sobre el sustrato de acero al carbono. (a) Vista de la sección transversal del sistema. (b) Sección transversal, (c) Superficie (d) y (e) Fractura de la sección transversal de la capa cerámica

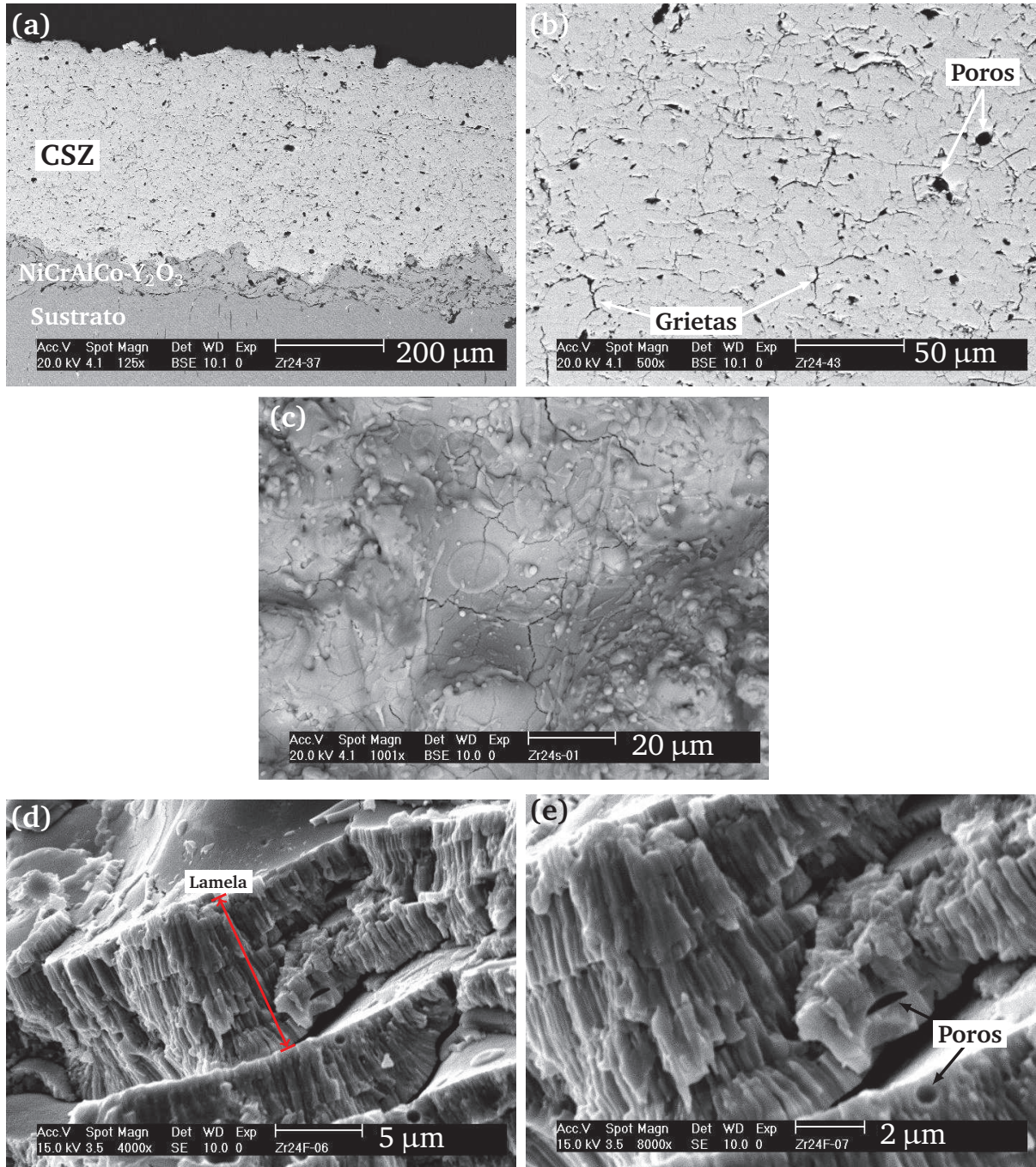


Figura 5.3. Morfología del recubrimiento CSZ elaborado por APS sobre el sustrato de acero al carbono. (a) Vista de la sección transversal del sistema, (b) Sección transversal, (c) Superficie, (d) y (e) Fractura de la sección transversal de la capa cerámica

dentro de las lamelas. En la Figura 5.3e se observa mejor el tamaño de las columnas dentro de las lamelas, donde se evidencia que tienen un tamaño nanométrico. Este tipo de estructura columnar ha sido encontrada por otros investigadores en recubrimientos CSZ elaborados por APS [141].

La microestructura del recubrimiento YSZ-SG elaborado por APS se muestra en la Figura 5.4. El sistema compuesto del sustrato de acero al carbono, la capa intermedia de NiCrAlCo-Y₂O₃ y la capa cerámica de YSZ se muestra en la Figura 5.4a. Un detalle de la capa cerámica de YSZ-SG se muestra en la Figura 5.4b, donde se observa la presencia de poros alternados y una baja densidad de grietas en especial perpendiculares al sustrato. En la microestructura no se evidencia regiones alternadas causadas por los pases de la antorcha, ni tampoco se observa la interfase de las lamelas lo que demuestra el alto grado de fusión del material. La superficie del recubrimiento se observa en la Figura 5.4c. Al igual que el recubrimiento CSZ, el recubrimiento YSZ presenta un alto grado de fusión siendo difícil apreciar los splats. Se evidencia también la alta rugosidad del recubrimiento (> 10 μm). La superficie también evidencia la presencia de grietas, que se pudieron originar por el enfriamiento después de la proyección térmica o por diferencia del coeficiente de la dilatación térmica entre el cerámico y la capa de anclaje.

Finalmente, la fractura de la sección transversal del recubrimiento YSZ-SG se muestra en la Figura 5.4d y e. En esta fractura se evidencia la presencia de una estructura columnar dentro de las lamelas, la cual es una estructura típica en los recubrimientos YSZ elaborados por APS. Esta estructura típica en recubrimientos YSZ elaborados por APS también fue encontrada por otros investigadores como Karger *et al.* [142], Bai *et al.* [143, 144], Ghasemi *et al.* [145], Jamali *et al.* [107], Park *et al.* [146], entre otros. La estructura columnar del recubrimiento YSZ-SG (Figura 5.4d y e) exhibió la misma estructura que el recubrimiento CSZ (Figura 5.3d y e). La estructura columnar dentro de las lamelas se origina gracias a la nucleación rápida que se produce cuando la partícula fundida golpea la superficie fría y los cristales crecen rápidamente opuestos al flujo de calor, formando así una estructura de grano-columnar [144]. La estructura columnar se forma entonces por la solidificación direccionada debida al enfriamiento rápido ($\approx 10^6$ K/s) logrado en el proceso de APS [107]. Adicionalmente, la Figura 5.4e muestra que la estructura columnar dentro de las lamelas tiene un tamaño de unos cientos de nanómetros.

5.1.3. Fases de los recubrimientos elaborados por APS sobre el sustrato de acero al carbono

Los diagramas de DRX de los tres tipos de recubrimientos elaborados por APS sobre el sustrato de acero al carbono se muestran en la Figura 5.5. El espectro del recubrimiento ZA (Figura 5.5a)

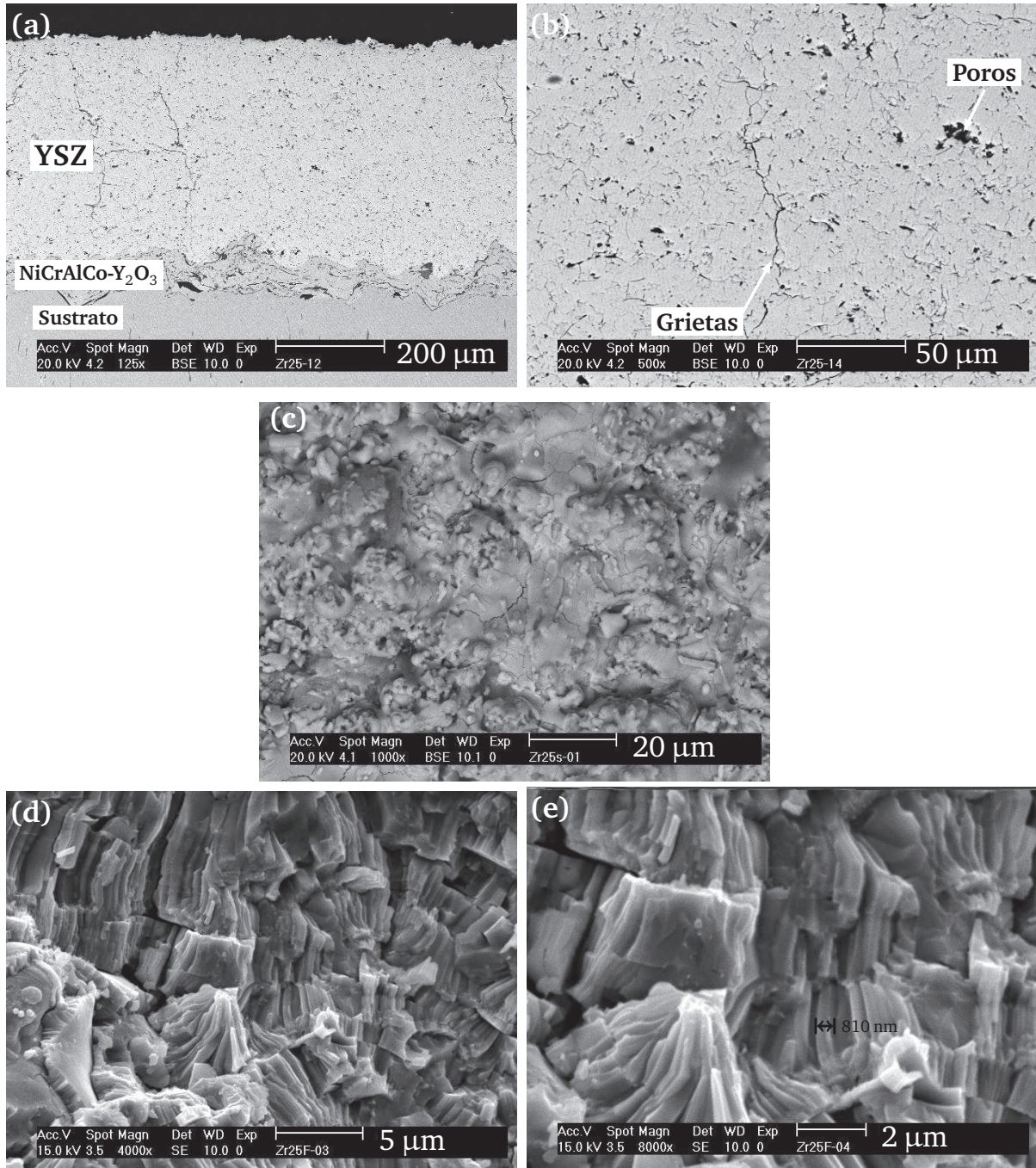


Figura 5.4. Morfología del recubrimiento YSZ-SG elaborado por APS sobre el sustrato de acero al carbono. (a) Vista de la sección transversal del sistema. (b) Sección transversal, (c) Superficie (d) y (e) Fractura de la sección transversal de la capa cerámica

presenta las fases de la circona con una estructura cristalina tetragonal y monoclinica, así como la fase alúmina con estructura romboédrica ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$). Es importante remarcar que el polvo de partida posee las fases m-ZrO_2 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, por consiguiente, la única fase que se formó durante el proceso de APS fue la circona con estructura tetragonal, la cual proviene de la estabilización que se logra gracias a la alúmina. Una estabilización total de esta fase (t-ZrO_2) no ha sido lograda ya que se muestra una gran cantidad de la fase de circona monoclinica. Es por esto que estos materiales se conocen con el nombre de materiales de circona parcialmente estabilizada o ZTA (Zirconia Toughened Alumina). La presencia de una gran cantidad de circona monoclinica puede explicarse por la presencia de partículas de circona no fundidas encontradas dentro de la microestructura transversal recubrimiento y coincide con la fase de la partículas de partida (Ver Figura 5.2c). De la misma manera, la fase de circona con una estructura cristalina tetragonal (t-ZrO_2) está asociada a las lamelas de tonalidad gris que forman la solución sólida entre la circona y la alúmina en la microestructura del recubrimiento ZA, similar a lo encontrado por otros investigadores [147].

El diagrama de DRX del recubrimiento CSZ (Figura 5.5b) presenta una mezcla entre el óxido de Zr y Ce, el cual tiene una estructura cristalina tetragonal y una fórmula química de la siguiente manera: $(\text{Zr}_{0.88}\text{Ce}_{0.12})\text{O}_2$. Pequeñas intensidades y cantidades de las fases m-ZrO_2 y c-CeO_2 no fueron detectadas. Comparando este espectro con los resultados de DRX del polvo de partida (Figura 3.18), se puede establecer que la fase de circona monoclinica (m-ZrO_2) y la fase del óxido de Ce (c-CeO_2) desaparecen y/o se transforman para estabilizar totalmente la estructura tetragonal de la mezcla de óxido de Zr y Ce. Esta fase también ha sido encontrada por otros investigadores como Gong *et al.* [141].

El espectro del recubrimiento YSZ-SG (Figura 5.5c) presenta una mezcla entre un óxido de Zr e Y, con una fórmula química de $\text{Zr}_{0.88}\text{Y}_{0.12}\text{O}_{1.94}$ y una estructura tetragonal. Una pequeña intensidad que representa la fase de circona monoclinica se puede observar en el ángulo de 2θ igual a 28.8° . Esta fase corresponde a aproximadamente un 3% del recubrimiento, según los cálculos realizados de las intensidades de los picos de DRX, acuerdo a la Ecuación 2.1. Comparando este resultado con las fases del polvo de partida, se puede explicar que durante el proceso de APS, se presenta una reducción de la cantidad de la fase circona monoclinica de un 10% a 3%, de acuerdo a los cálculos realizados con la Ecuación mencionada.

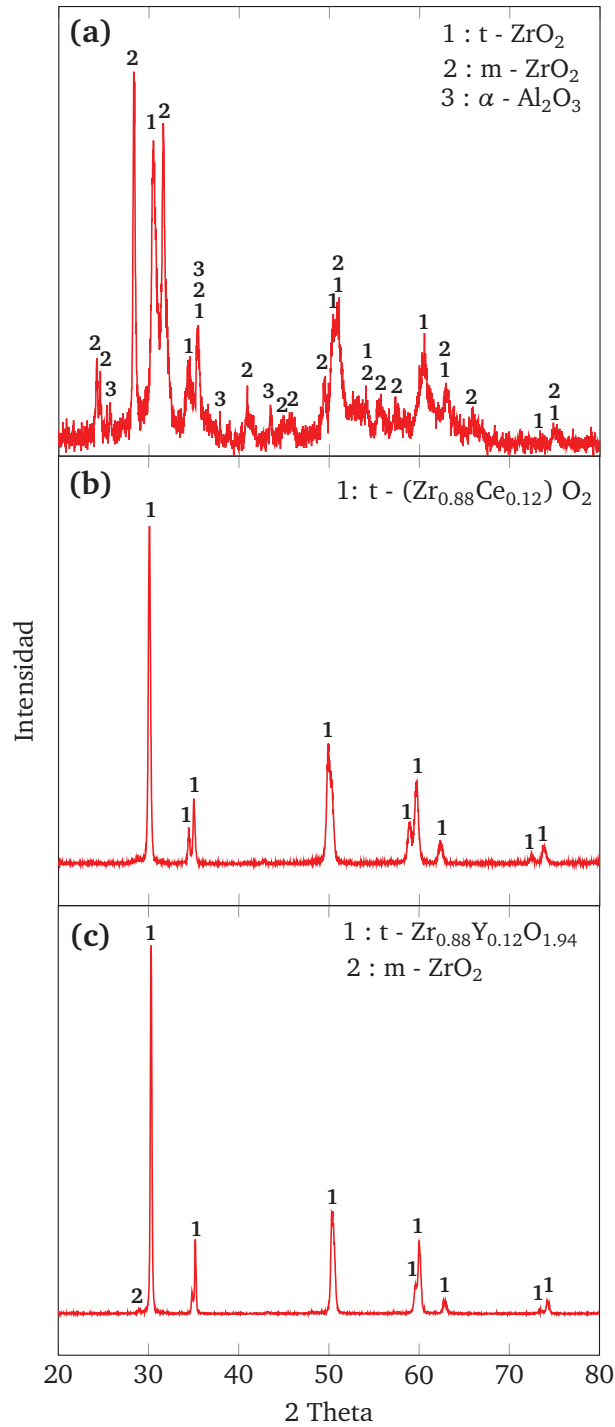


Figura 5.5. Diagrama de DRX de los recubrimientos elaborados por APS sobre el sustrato de acero al carbono (a) ZA, (b) CSZ y (c) YSZ-SG

5.1.4. Composición química de los recubrimientos elaborados por APS sobre sustrato de acero al carbono

La Tabla 5.3 muestra los resultados de la FRX realizada a la superficie de la capa de anclaje de NiCrAlCo-Y₂O₃ elaborada por APS. En ella se puede corroborar que la capa de anclaje está compuesta principalmente de níquel, cromo y aluminio. Comparando la composición química de la capa de anclaje con la del polvo de partida (Ver Tabla 3.7), se puede observar que la cantidad de aluminio disminuye y el cobalto desaparece, lo cual puede haberse debido a la evaporización de estos elementos ($T_{\text{evaporación Al}}=2519^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{evaporación Co}}=2927^{\circ}\text{C}$) durante el proceso sobre todo que ellos se encuentran en la superficie de las partículas del polvo de partida. El cromo en la capa de anclaje aumenta como consecuencia de la evaporación del Al. A pesar de eso, análisis de EDS realizados a la sección transversal de capa de anclaje corroboraron la presencia del cobalto en baja intensidad y de los otros elementos presentes.

Tabla 5.3. FRX de la capa de NiCrAlCo-Y₂O₃

| Elementos | Porcentaje en peso (%) |
|-----------|------------------------|
| Níquel | 67.53 |
| Cromo | 17.78 |
| Aluminio | 10.77 |
| Silicio | 1.02 |
| Itrio | 0.94 |
| Hierro | 0.55 |
| Otros | 1.41 |

La Tabla 5.4 muestra los resultados de la composición química de los recubrimientos de circona-alúmina elaborados por APS. En ella se puede observar que el porcentaje de alúmina (Al₂O₃) bajo de un 36 % correspondiente a la materia prima, a un 31 % en el recubrimiento, posiblemente a que la alúmina se encuentra dentro de la estructura de la circona tetragonal y no fue detectada por esta técnica. También, esto pudo deberse a la diferente cantidad de partículas libres de circona que tiene el polvo y influyó su comportamiento en el distribuidor vibratorio de los polvos durante la proyección por APS.

Los resultados de FRX de la composición química del recubrimiento CSZ de la Tabla 5.5 muestra que los porcentaje especialmente de ceria no cambiaron con respecto a la materia prima ($\approx 17\%$ en peso de CeO₂).

Tabla 5.4. FRX del recubrimiento de circona-alúmina (ZA) elaborado por APS

| Compuesto | Porcentaje en peso (%) |
|--------------------------------|------------------------|
| ZrO ₂ | 67.03 |
| Al ₂ O ₃ | 31.05 |
| HfO ₂ | 0.95 |
| Y ₂ O ₃ | 0.23 |
| Otros | 0.74 |

Tabla 5.5. FRX de los recubrimientos de circona-ceria (CSZ) elaborados por APS

| Compuesto | Porcentaje en peso (%) |
|------------------|------------------------|
| ZrO ₂ | 80.95 |
| CeO ₂ | 16.94 |
| HfO ₂ | 1.03 |
| Otros | 1.08 |

Los resultados de FRX de la composición química del recubrimiento YSZ-SG se muestra en la Tabla 5.6. En la Tabla se puede ver que los porcentajes especialmente de itria tuvieron un ligero aumento con respecto a la materia prima ($\approx 7\%$ en peso de Y₂O₃).

Tabla 5.6. FRX del recubrimiento de circona-itria-SG (YSZ-SG) elaborado por APS

| Compuesto | Porcentaje en peso (%) |
|-------------------------------|------------------------|
| ZrO ₂ | 90.48 |
| Y ₂ O ₃ | 7.45 |
| HfO ₂ | 1.46 |
| Otros | 0.61 |

En los análisis químicos realizados por FRX a los tres recubrimientos siempre presentan un porcentaje del óxido de Hafnio (HfO₂) similar al proveniente de su materia prima.

5.1.5. Análisis por Raman de los grupos vibracionales de los recubrimientos elaborados por APS

Todos los espectros de Raman que se presentan a continuación han sido analizados teniendo en cuenta la posición de los picos dentro de los espectros con las estructuras de la circona presentadas en la Tabla 2.2 (Capítulo 2). El diagrama Raman del recubrimiento ZA elaborado por APS comparado con su materia prima se muestra en la Figura 5.6. Los picos más representativos

del espectro corresponde a la alúmina- α en las frecuencias de 1366 cm^{-1} y 1397 cm^{-1} , lo cual también fue encontrado en similares trabajos de otros investigadores [148]. Los picos referentes a la fase de circona tetragonal fueron difíciles de detectar e identificar en el espectro Raman. A pesar de ello, la fase tetragonal se presenta en el recubrimiento en la frecuencia de 148 cm^{-1} y 637 cm^{-1} . El resto de los picos del espectro Raman del recubrimiento ZA están asociados a la fase de circona monoclinica. El polvo de partida presenta sus dos fases principales como fueron detectadas mediante la técnica de DRX: $m\text{-ZrO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ (Figura 5.5). Comparando los dos espectros Raman del recubrimiento y del polvo de partida se puede establecer que hay pocos cambios en las frecuencias detectadas.

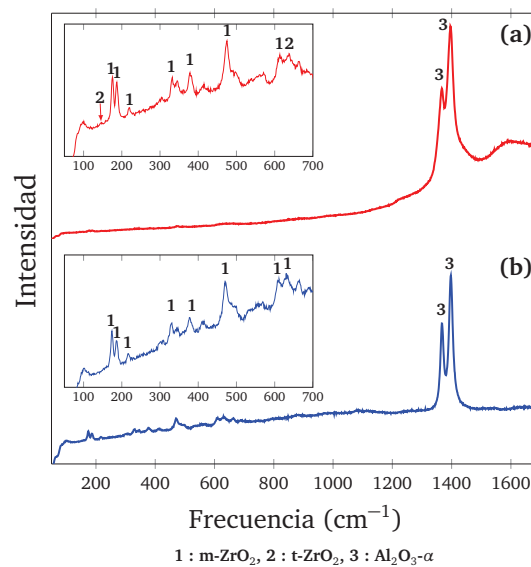


Figura 5.6. Comparación de los espectros Raman (a) del recubrimiento ZA elaborado por APS y (b) su polvo de partida.

Los espectros Raman del recubrimiento CSZ elaborado por APS y su materia prima (Ver Figura 5.7) muestran dos tipos de fases: $m\text{-ZrO}_2$ y la fase de la mezcla del óxido de Zr e Y ($\text{Zr}_{0.88}\text{Ce}_{0.12}\text{O}_2$) como lo presentado en los resultados de DRX (Figura 5.5). Esta fase fue tomada ya que normalmente en la literatura solo se encuentra información referente a la fase de circona tetragonal (t-YSZ). Sin embargo, similares espectros de Raman han sido encontrados por otros investigadores, en especial por Sánchez *et al.* [149], ya que sus estudios se enfocaron en la mezcla de los óxidos de Zr-Ce y en especial la fase $t\text{-(Zr}_{0.88}\text{Ce}_{0.12})\text{O}_2$. Comparando los espectros Raman, se puede establecer que no hay diferencia apreciables entre el recubrimiento CSZ y el polvo de partida en lo relacionado con las frecuencias detectadas por esta técnica.

Los espectros de Raman del recubrimiento YSZ elaborado por APS y su materia prima que se muestran en la Figura 5.8 son similares, ya que ambos poseen la fase tetragonal de la circona

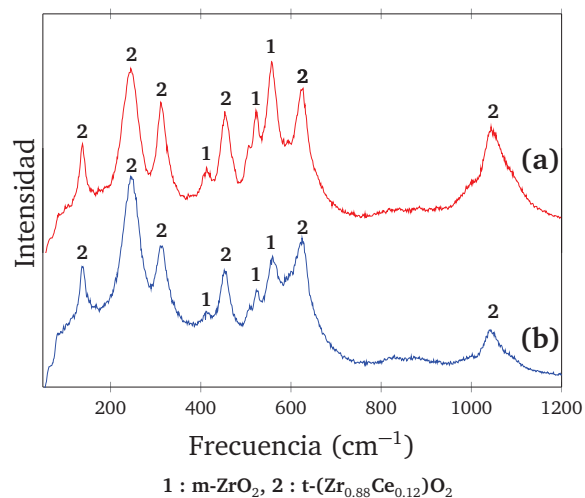


Figura 5.7. Comparación de los espectros Raman (a) del recubrimiento CSZ elaborado por APS y (b) su polvo de partida.

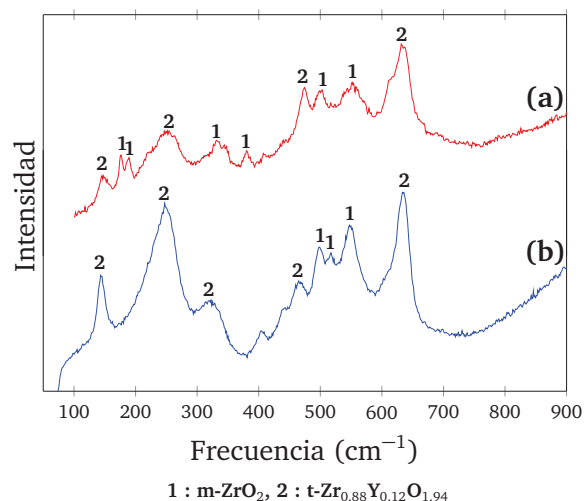


Figura 5.8. Comparación de los espectros Raman (a) del recubrimiento YSZ-SG elaborado por APS y (b) su polvo de partida.

estabilizada. Al igual, algunos picos de circonita con una estructura cristalina monoclinica se presentan en el recubrimiento YSZ-SG. En esencia, fueron identificados las fases de la mezcla del óxido de Zr e Y con una estructura tetragonal y la circonita con estructura cristalina monoclinica. Un espectro similar para recubrimientos YSZ fue encontrado por Mayoral *et al.* [150], el cual fue realizado a un recubrimiento YSZ elaborado por la misma técnica. El espectro de Raman del polvo presenta las mismas fases y los resultados fueron similares a los encontrados por Aruna *et al.* [99].

5.1.6. Comportamiento a alta temperatura de los recubrimientos elaborados por APS sobre el sustrato de acero al carbono

La evolución del choque térmico en la superficie de los recubrimientos ZA, CSZ y YSZ-SG con su respectiva la capa de anclaje y sustrato de acero al carbono se observa en la Figura 5.9. El ensayo realizado a 1020°C muestra que el recubrimiento estuvo sometido a grandes esfuerzos térmicos y mecánicos debido a la gran pérdida de masa que sufría el sustrato (acero al carbono) por su baja resistencia a la oxidación. El sistema expuesto estaba compuesto por el sustrato más la capa de anclaje y el recubrimiento cerámico, el cual fue recubierto sólo por un lado del sustrato. Este sistema generaba que la superficie desnuda del sustrato se redujera (principalmente en dirección radial) y afectara el recubrimiento. Sin embargo, los recubrimientos pudieron ser comparados ya que todos los sistemas tenían el mismo material expuesto a alta temperatura. Los recubrimientos fueron estudiados hasta el ciclo térmico 80, ya que después de éste ciclo se presentaba una pérdida mayor al 30% de la superficie de los recubrimientos, tal y como se explicó en la metodología.

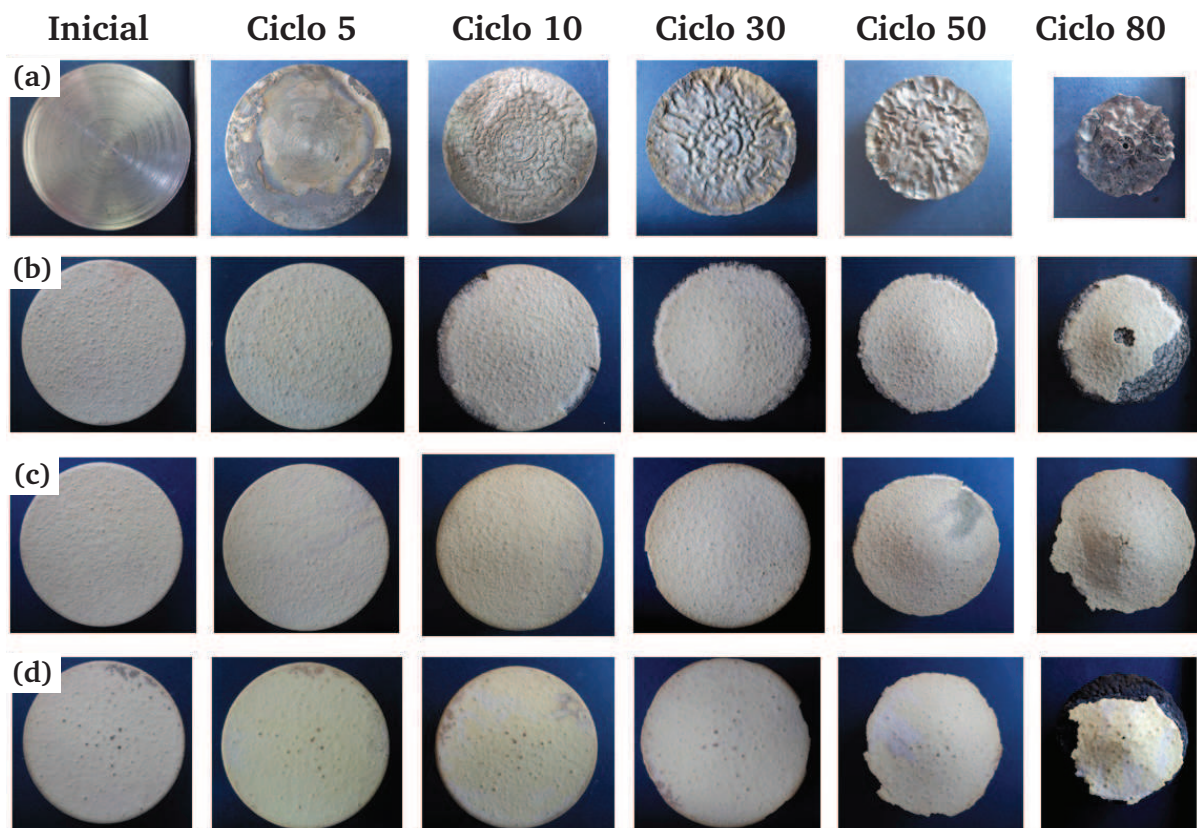


Figura 5.9. Comparación de las superficies en función de los ciclos térmicos de (a) El sustrato de acero al carbono desnudo y con los recubrimientos elaborados por APS sobre una capa de anclaje de NiCrAlCo-Y₂O₃ con un sustrato de acero al carbono de (b) ZA, (c) CSZ y (d) YSZ-SG

Debido a la reducción del área del sustrato durante la prueba, el recubrimiento ZA en el ciclo 30 empieza a presentar un abultamiento en la parte central de la muestra, hasta que se comienza a fracturar en el centro de la muestra después del ciclo 69, tal y como se ilustra en la última superficie de la Figura 5.9b. El recubrimiento ZA también presentó durante todos los ciclos térmicos pérdidas de material en la zona externa de la muestra. Un abultamiento central también se presentó en los recubrimientos CSZ y YSZ-SG al final del ensayo. La mayoría del desprendimiento en los recubrimientos CSZ y YSZ-SG se presentó en la zona externa de la muestra, la cual fue afectada por la pérdida de masa del sustrato debido a su oxidación. Algunas grietas se presentaron en la zona central del recubrimiento como consecuencia de la formación central del abultamiento y de la reducción radial del sustrato, y ésto se puede observar en la superficie de los recubrimientos CSZ y YSZ-SG en el ciclo 80 de la Figura 5.9c-d.

Finalmente en este análisis, los recubrimientos ZA y YSZ-SG presentaron una mayor pérdida de su superficie que el recubrimiento CSZ, como se observa en el ciclo 80 de la Figura 5.9. Esta pequeña diferencia de pérdida de la superficie del recubrimiento se ve reflejado en la pérdida de peso de toda la muestra como se observa en la Figura 5.10. En esta gráfica, se muestra la pérdida de peso acumulada del sistema recubrimiento-NiCrAlCo-Y₂O₃/sustrato (%) en función de los ciclos térmicos. En general, a pesar que los recubrimientos sólo cubren el 29.2% de la superficie expuesta a alta temperatura, la oxidación representada en la pérdida de peso acumulado en el sustrato se reduce de un 86% (Ver Figura 5.10) a aproximadamente a un 50% de pérdida de peso en el ciclo térmico 80 para el sistema con los recubrimientos cerámicos (Ver Figura 5.10). Esto muestra que los recubrimientos protegen eficazmente el sustrato.

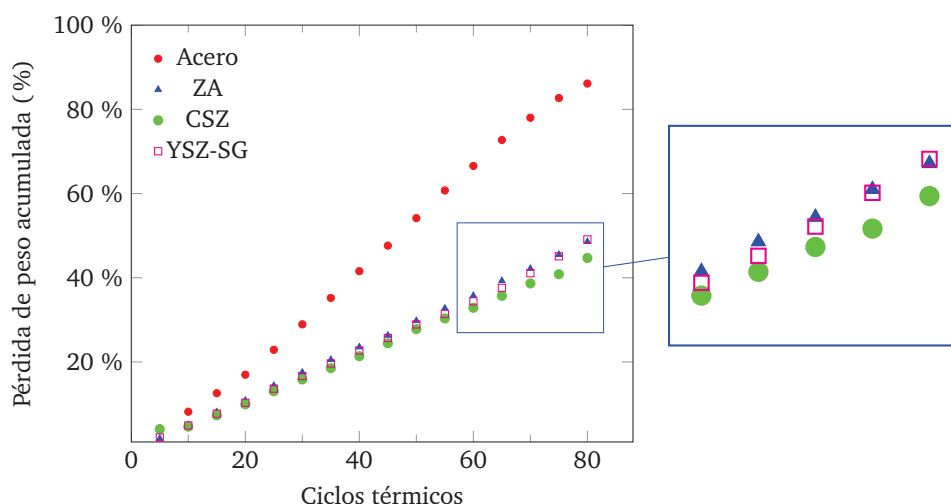


Figura 5.10. Pérdida de peso en función de los ciclos térmicos del sustrato acero al carbono desnudo, recubrimientos ZA, CSZ y YSZ elaborados sobre una capa de NiCrAlCo-Y₂O₃ por APS con un sustrato de acero al carbono

Exactamente, la Figura 5.10 muestra que el mejor comportamiento lo presentó el recubrimiento CSZ (símbolo=●), ya que su pérdida de peso acumulada en el ciclo 80 fue de 44.6% contra 49.1% y 48.5% de los recubrimientos YSZ-SG y ZA, respectivamente. Este comportamiento puede ser atribuido a la baja rigidez del recubrimiento CSZ, reflejado en su baja dureza como se mostrará más adelante en la sección 5.2.3 y a su baja conductividad térmica.

5.2. Recubrimientos elaborados por APS utilizando como sustrato la superaleación Inconel 718

Aunque se han realizado la mayor parte de las caracterizaciones de los recubrimientos sobre los sustratos de acero de bajo carbono, debido a su bajo costo, los recubrimientos elaborados sobre el Inconel 718 son los más importantes en este capítulo, ya que generalmente las barreras térmicas se fabrican sobre una superaleación que tiene buenas propiedades a alta temperatura.

Los mismos tres tipos de polvos de partida y los mismos parámetros de proyección fueron utilizados para fabricar los recubrimientos, tal como se hizo en los recubrimientos anteriores (sobre el sustrato de acero al carbono). Adicionalmente, se utilizó un segundo polvo de YSZ (ZrO_2 - 7% en peso de Y_2O_3) fabricado por la casa comercial H.C. Starck (Alemania), el cual se llamará durante todo el documento como YSZ-HCS para diferenciarlo del recubrimiento YSZ-SG elaborado a partir del polvo de YSZ de Saint Gobain.

En la Tabla 5.7 se muestra la codificación de los recubrimientos obtenidos, los cuales están en función del material aplicado y del espesor de la capa de anclaje obtenido. Los subíndices “H” y “L” indican que la capa de anclaje se realizó con un espesor alto ($260 \pm 50 \mu m$) y un espesor bajo ($140 \pm 10 \mu m$), respectivamente. La capa de anclaje de bajo espesor “L” ha sido realizadas durante el mismo ensayo para todos los recubrimientos cerámicos con un tiempo de proyección de 2 min. Este procedimiento fue el mismo para la capa de alto espesor “H” con un tiempo de proyección de 3 min, excepto para las muestras utilizadas para elaborar el recubrimiento YSZ-HCS_H para las cuales la capa de anclaje fue realizada separadamente y el espesor obtenido fue ligeramente superior ($340 \pm 60 \mu m$) debido a la dificultad de ajustar el flujo del distribuidor de polvos.

Para obtener el mismo espesor de los recubrimientos, las variables más difíciles de ajustar en el proceso de APS fue la intensidad de la vibración en el distribuidor de polvos y en consecuencia el tiempo de proyección, ya que una leve variación en estos parámetros cambiaba abruptamente el espesor de la capa de anclaje y de la capa cerámica. El mayor problema se presentó en

Tabla 5.7. Código y composición química de los recubrimientos por APS utilizando como sustrato Inconel 718 y los diferentes espesores de su capa de anclaje de NiCrAlCo-Y₂O₃

| Código | Composición química del recubrimiento elaborado | Espesor de capa de anclaje (μm) |
|----------------------|--|---------------------------------|
| YSZ-HCS _H | ZrO ₂ - 7% en peso de Y ₂ O ₃ | 340 ± 25 |
| ZA _H | ZrO ₂ - 36% en peso de Al ₂ O ₃ | 260 ± 50 |
| CSZ _H | ZrO ₂ - 17% en peso de CeO ₂ | |
| YSZ-SG _H | ZrO ₂ - 7% en peso de Y ₂ O ₃ | |
| ZA _L | ZrO ₂ - 36% en peso de Al ₂ O ₃ | 140 ± 10 |
| CSZ _L | ZrO ₂ - 17% en peso de CeO ₂ | |
| YSZ-SG _L | ZrO ₂ - 7% en peso de Y ₂ O ₃ | |
| YSZ-HCS _L | ZrO ₂ - 7% en peso de Y ₂ O ₃ | |

la vibración del distribuidor de polvos el cual fue afectada por la corriente generada por la antorcha.

Los tiempos de proyección estuvieron entre 3 y 4 min y se obtuvieron espesores de la capa cerámica entre 300 y 760 μm como se muestra en la Tabla 5.8.

Tabla 5.8. Espesor de la capa cerámica de los recubrimientos obtenidos por APS utilizando como sustrato Inconel 718 y capa de anclaje NiCrAlCo-Y₂O₃

| Recubrimiento | Espesor de la capa cerámica (μm) |
|------------------------|----------------------------------|
| ZA _H | 420 ± 20 |
| CSZ _H | 220 ± 30 |
| YSZ-SG _H | 300 ± 10 |
| YSZ-HCS _H * | 760 ± 30 |
| ZA _L | 420 ± 10 |
| CSZ _L | 500 ± 20 |
| YSZ-SG _L | 330 ± 10 |
| YSZ-HCS _L * | 760 ± 30 |

*El recubrimiento fue elaborado en el mismo ensayo.

5.2.1. Microestructura de los recubrimientos elaborados por APS sobre el sustrato de Inconel 718

La microestructura de la sección transversal pulida y la fractura de la sección transversal de los recubrimientos ZA_L , CSZ_L , $YSZ-SG_L$ y $YSZ-HCS_L$ se muestran en la Figura 5.11. Como se podía esperar, las microestructuras son muy similares a las presentadas en la Sección 5.1.2, en donde se utilizó un sustrato de acero al carbono con una capa de anclaje de espesor similar. Los recubrimientos CSZ y YSZ presentaban una estructura columnar dentro de sus lamelas (Ver Figura 5.11f y i) similar a lo que se había descrito antes.

El recubrimiento $YSZ-HCS_L$ adicional que se elaboró sobre el sustrato Inconel 718 presentaba una mayor densidad de grietas interlaminares y poros que el recubrimiento YSZ-SG como se puede comparar en la Figura 5.11h y k. El tamaño de partícula y la morfología interior (aglomerada) del polvo YSZ-HCS pudo influir en la microestructura del recubrimiento YSZ-HCS (mayor densidad de grietas y poros) comparándolo con el recubrimiento elaborado a partir del polvo de YSZ-SG. Por otra parte, los dos recubrimientos YSZ presentan una estructura columnar dentro de las lamelas y según la literatura, esto es producto de la solidificación direccionada del material debido al rápido enfriamiento [107]. En la fractura del recubrimiento YSZ-HCS se puede observar la presencia de poros dentro de las lamelas, como se muestra en la Figura 5.11l.

De igual forma, los recubrimientos ZA_H , CSZ_H , $YSZ-SG_H$, $YSZ-HCS_H$ que tenían un alto espesor en la capa de anclaje presentaron la misma microestructura ya que el espesor de ésta no influenciaba en su microestructura.

5.2.2. Fases y composición química de los recubrimientos elaborados por APS sobre el sustrato de Inconel 718

Las fases identificadas en los diagramas de DRX de los recubrimientos ZA_H , CSZ_H , $YSZ-SG_H$ y $YSZ-HCS_H$ se muestran en la Figura 5.12. Al igual que en su microestructura, los recubrimientos ZA, CSZ, YSZ-SG presentaron las mismas fases que las mostradas en la Sección 5.1.3. El espectro de DRX del recubrimiento ZA fue realizado a un ángulo de paso de 2θ muy lento ($0.015^\circ/\text{min}$) durante 14h y de esta forma permitió obtener un espectro con menos ruido y además permitió identificar otra fase, la cual tiene una fórmula química de $AlZr_2$ (Ver Figura 5.12a). Este compuesto intermetálico puede tener alguna relación con las lamelas de tonalidades grises de circonita y alúmina que se presenta en la sección transversal del recubrimiento ZA (Ver Figura 5.2). Pocos estudios experimentales han encontrado este compuesto intermetálico y generalmente se forma por la interacción difusional o reacción entre el Zr y Al debido a las

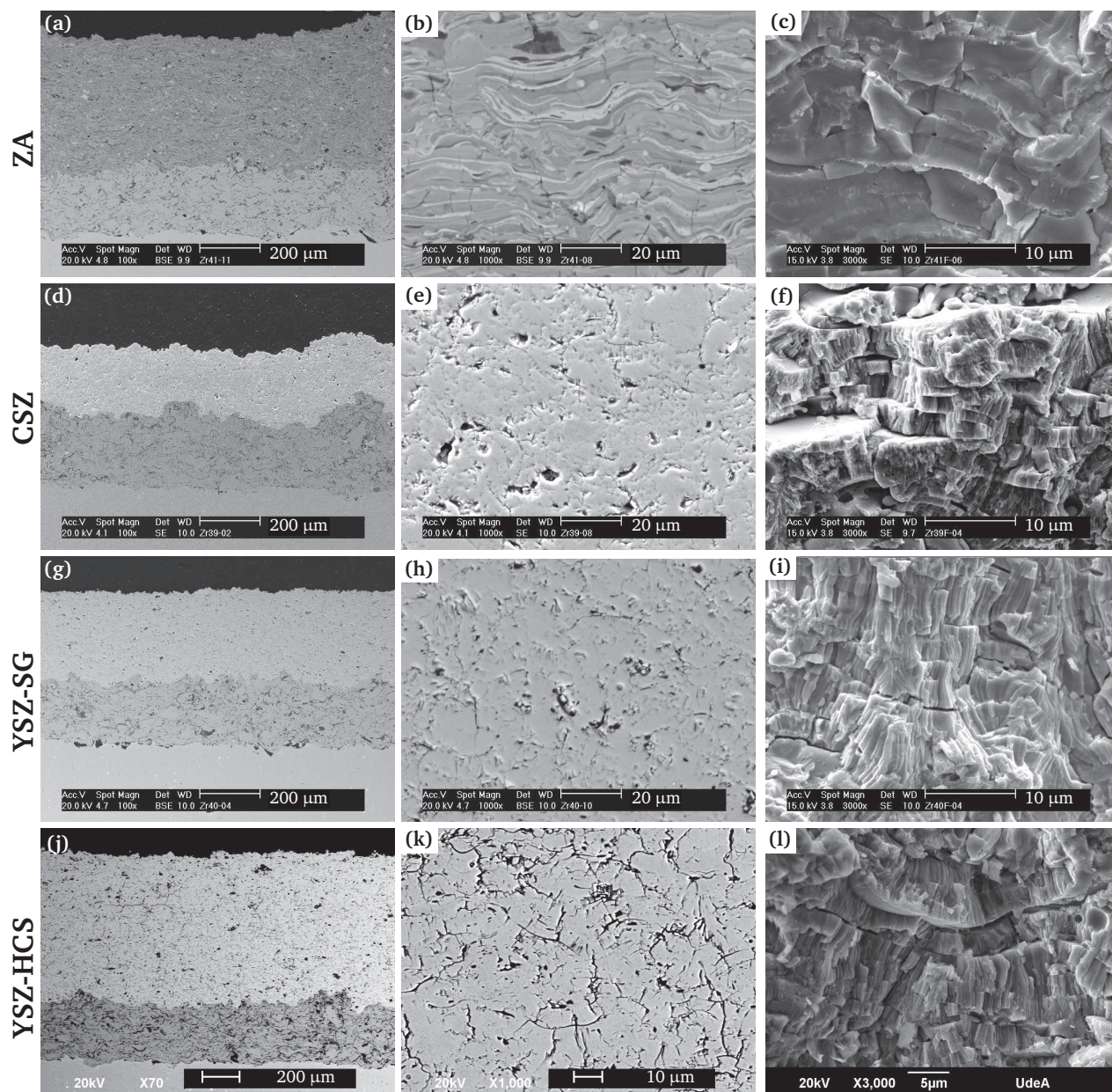


Figura 5.11. Microestructura de la sección transversal pulida y su fractura de los recubrimientos elaborados sobre un sustrato de Inconel 718 con una capa de anclaje de NiCrAlCo-Y₂O₃ de bajo espesor (a), (b), (c) ZA_L, (d), (e), (f) CSZ_L, (g)(h)(i) YSZ-SG_L y (j)(k)(l) YSZ-HCS_L

transformaciones de fase a muy altas temperaturas, como lo menciona Tao *et al.* en sus trabajos [151].

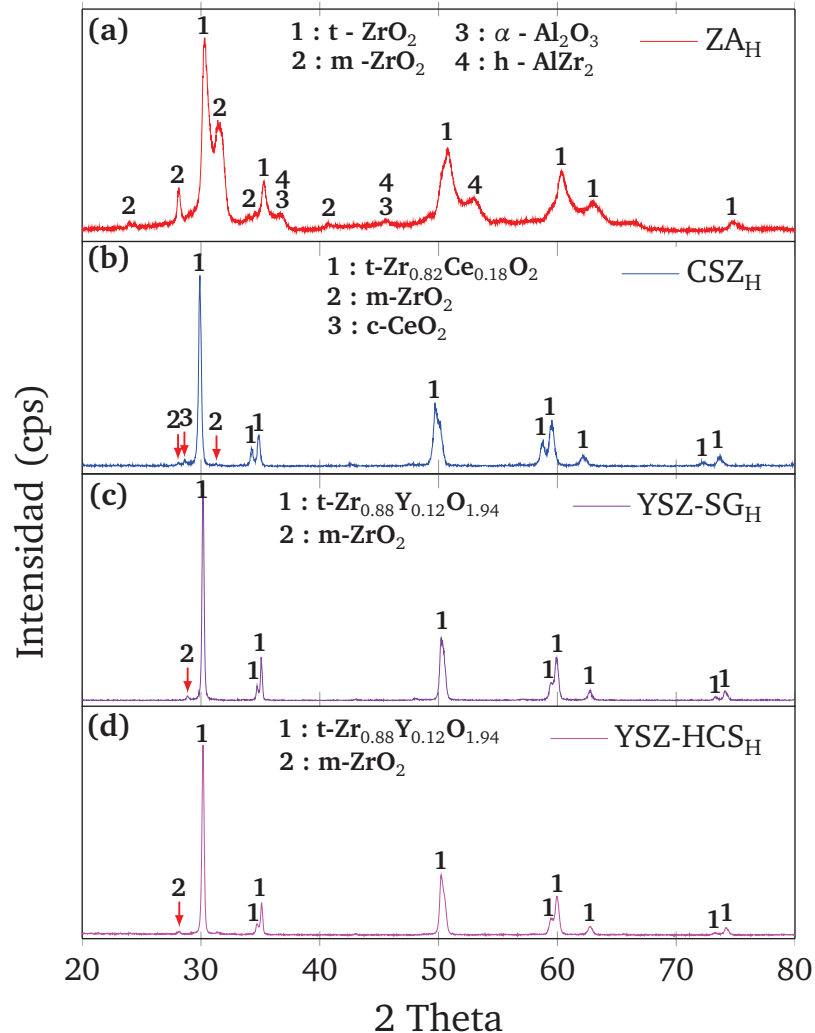


Figura 5.12. Difractograma de DRX de los recubrimientos cerámicos realizados sobre el sustrato de Inconel 718 con una capa de anclaje $\text{NiCrAlCo-Y}_2\text{O}_3$ de alto espesor: (a) ZA_H , (b) CSZ_H , (c) YSZ-SG_H y (d) YSZ-HCS_H

Las fases identificadas en el recubrimiento YSZ-HCS_H fueron una mezcla entre un óxido de Zr e Y, con una fórmula química de $\text{Zr}_{0.88}\text{Y}_{0.12}\text{O}_{1.94}$ y una estructura tetragonal (Ver Figura 5.12d), idéntica a la fase en el recubrimiento YSZ-SG (Ver Figura 5.12c). También una pequeña fracción de la circona con estructura monoclinica fue detectada en el ángulo de 2θ igual a 28.8° en el espectro del recubrimiento YSZ-HCS_H (Ver Figura 5.12d).

Un análisis de la composición química realizado al recubrimiento YSZ-HCS realizado por FRX es mostrado en la Tabla 5.9. Este resultado muestra que la cantidad de itria ($\approx 7\%$ en peso de

Y_2O_3) es muy similar a la del polvo de partida y también a la del recubrimiento YSZ-SG, por lo que se puede establecer estos dos recubrimientos tienen una composición química y fases muy parecidas pero la morfología de su materia prima es diferente. La cantidad de los otros compuestos químicos de los dos recubrimientos YSZ también es similar.

Tabla 5.9. FRX del recubrimiento YSZ-HCS

| Elementos | Porcentaje en peso (%) |
|-------------------------------|------------------------|
| ZrO ₂ | 91.24 |
| Y ₂ O ₃ | 6.99 |
| HfO ₂ | 1.41 |
| Otros | 0.36 |

5.2.3. Porosidad y microdureza de los recubrimientos elaborados por APS sobre el Inconel 718

Los resultados de la porosidad de los recubrimientos se muestran en la Figura 5.13. Los recubrimientos YSZ-HCS de bajo y alto espesor sobre la capa de NiCrAlCo-Y₂O₃ tienen el mismo valor de porosidad. Como estos recubrimientos cerámicos fueron elaborados en la misma proyección o ensayo (Ver Tabla 5.8), se puede decir que el espesor de la capa de anclaje de NiCrAlCo-Y₂O₃ no tiene una influencia en el tipo de porosidad de la capa de YSZ-HCS.

Al analizar los resultados de la porosidad, se puede ver que hay una gran variabilidad de los datos cuando se compara el mismo material con respecto al espesor de la capa de anclaje (bajo y alto). Por ejemplo, el recubrimiento ZA presenta una porosidad de $7.3 \pm 1\%$ para la capa de bajo espesor (ZA_L) y de $5.4 \pm 1\%$ para la capa de alto espesor (ZA_H), aunque el polvo de partida y que los parámetros de su elaboración fueron los mismos, es claro que la porosidad está ligada al estado de la superficie sobre la cual se deposita. También pequeñas variaciones en el gas de arrastre del polvo pudieron afectar la entalpía del plasma y el ingreso de la partículas a éste, así cambiando la porosidad.

Los recubrimientos ZA, CSZ y YSZ presentaron una porosidad entre 3 y 8% aproximadamente y son coherentes con valores encontrados en la literatura, los cuales están entre 3 y 10% para los mismos materiales. Comparando todos los recubrimientos, el recubrimiento ZA_L y el recubrimiento YSZ-HCS presentaron los valores promedio de porosidad más altos (7.3% y 7.5% respectivamente, Ver Figura 5.13).

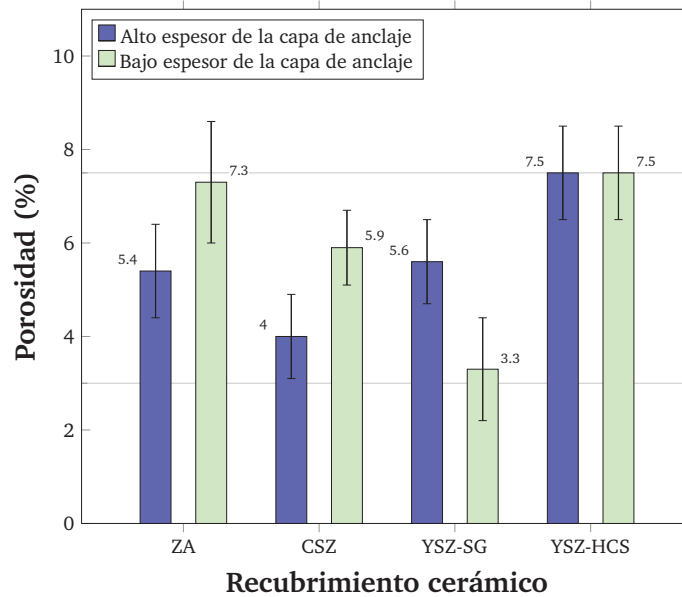


Figura 5.13. Porosidad de los recubrimientos elaborados por APS sobre el sustrato de Inconel 718 con una capa de anclaje de $\text{NiCrAlCo-Y}_2\text{O}_3$

Los valores promedio y la desviación estándar de la microdureza Vickers de los recubrimientos ZA, CSZ y YSZ son mostrados en la Figura 5.14. Esta Figura muestra que los recubrimientos ZA, YSZ-HCS y YSZ-SG tienen ligeramente la misma dureza para los dos espesores de la capa de anclaje de $\text{NiCrAlCo-Y}_2\text{O}_3$ y en consecuencia no hay mucha influencia del espesor de la capa de anclaje en la microdureza de estos recubrimientos. Sin embargo, el recubrimiento CSZ presenta una disminución en su microdureza cuando el espesor de la capa de $\text{NiCrAlCo-Y}_2\text{O}_3$ es bajo ($\text{HV}_{\text{CSZ}_L} = 690 \pm 140$) y quizás uno de los factores de que influyó fue su considerable porosidad (5.9 ± 1) comparado con el recubrimiento CSZ_H de alto espesor de la capa de anclaje (4% de porosidad y $\text{HV}_{300g} = 830 \pm 160$). Como se había dicho anteriormente, las dos capas de YSZ-HCS_L y YSZ-HCS_H fueron realizadas en la misma proyección, de la misma manera que no se observó diferencia en su microestructura y en la porosidad; ninguna diferencia se presentó en su microdureza.

El recubrimiento ZA presentó la microdureza promedio ligeramente más alta con un valor alrededor de HV_{300g} 1030, seguido del recubrimiento YSZ-SG, el cual presentó una microdureza promedio alrededor de HV_{300g} 990. El recubrimiento YSZ-HCS presentó una microdureza promedio de HV_{300g} 760, inferior a la del recubrimiento YSZ-SG elaborado a partir de polvos de Saint Gobain. Esta diferencia se pudo ser debida a la materia prima que ha conducido a una microestructura diferente (alta densidad de grietas) y una alto valor de porosidad (7.5%) con respecto al recubrimientos YSZ-SG. A pesar que los recubrimientos ZA presentaban una mezcla

de circona monoclinica y tetragonal, siendo la fase monoclinica de propiedades mecánicas inferiores a la de la fase tetragonal, los recubrimientos ZA presentaron la microdureza más alta comparado con los otros tres tipos de recubrimientos cerámicos, los cuales tenían un alto porcentaje de circona tetragonal. Estos resultados pueden establecer que la alúmina (Al_2O_3) endurece más la circona que la itria (Y_2O_3) y la ceria (CeO_2). También la microestructura más densa y bien fundida, sin estructura columnar dentro de sus lamelas mejora la microdureza del recubrimiento.

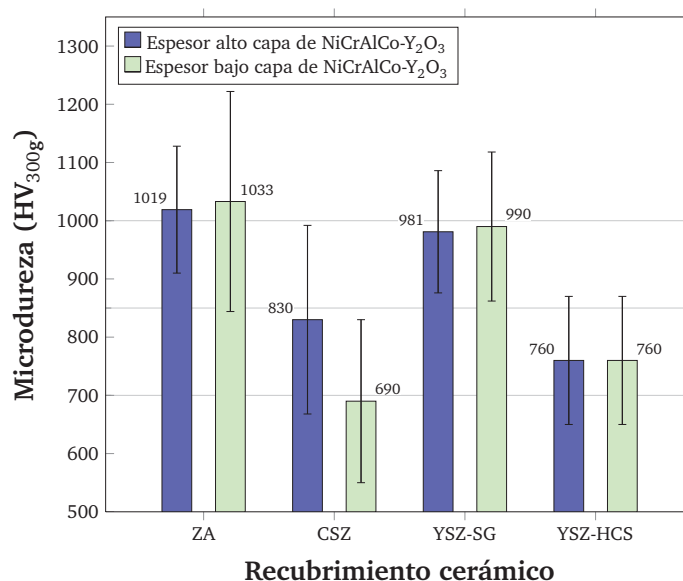


Figura 5.14. Microdureza de los recubrimientos elaborados por APS sobre el sustrato de Inconel 718 con una capa de anclaje de NiCrAlCo-Y₂O₃

5.2.4. Comportamiento tribológico de los recubrimientos elaborados por APS sobre el sustrato de Inconel 718

La Figura 5.15 muestra la tasa de desgaste calculada después del ensayo de desgaste de 800 ciclos realizado a los recubrimientos cerámicos. El recubrimiento ZA presenta la mayor resistencia al desgaste (baja tasa de desgaste, $4.6 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) comparado con los otros tres tipos de recubrimientos y esto puede explicarse en parte por su alta dureza. El análisis de la superficie de la pista de desgaste producida durante el ensayo indica que las muestras de ZA presentan una combinación entre deformaciones dúctiles y frágiles. Estos es debido al contacto entre el recubrimiento ZA y la bola de alúmina usada como contra-cuerpo, en donde se produce un moderado arrancamiento de partículas y marcas en la superficie de deslizamiento, contrario a lo que ocurrió en las muestras de CSZ y YSZ, las cuales mostraron un importante desprendimiento

de partículas producidas por deformaciones frágiles en las huellas de desgaste. Adicionalmente, fue evidenciado la formación de una capa adhesiva sobre la superficie de desgaste causada por el desecho del desgaste de estos tres tipos de recubrimientos (CSZ, YSZ-SG y YSZ-HCS), siendo más marcado en la muestra de CSZ. Las deformaciones frágiles en estos recubrimientos pueden estar relacionados con la porosidad y la estructura columnar observada dentro de las lamelas, generando una baja resistencia cohesiva entre ellas próximas a la superficie, lo que promovió su arrancamiento y la formación de trozos de partículas (desecho) en la superficie de las pista de desgaste que son oprimidos por el paso repetitivo de la bola. De esta manera, la capa adhesiva producida originó que ella se protegiera del desgaste abrasivo, siendo más efectivo el efecto protector en la muestra de CSZ, donde esta capa adhesiva cubría una mayor área donde presentó la más baja tasa de desgaste de los tres sistemas (Ver Figura 5.15), lo que se traduce en una mayor resistencia al desgaste. La deformación frágil, además puede estar relacionada con la diferencia de dureza entre el revestimiento y contra-cuerpo (bola de alúmina), sin embargo, en este caso es evidente que la microdureza no es la principal causa de desgaste, debido a que el recubrimiento CSZ que tuvo la dureza más baja (HV_{300g} 690), no fue el recubrimiento que presentó la más alta tasa de desgaste.

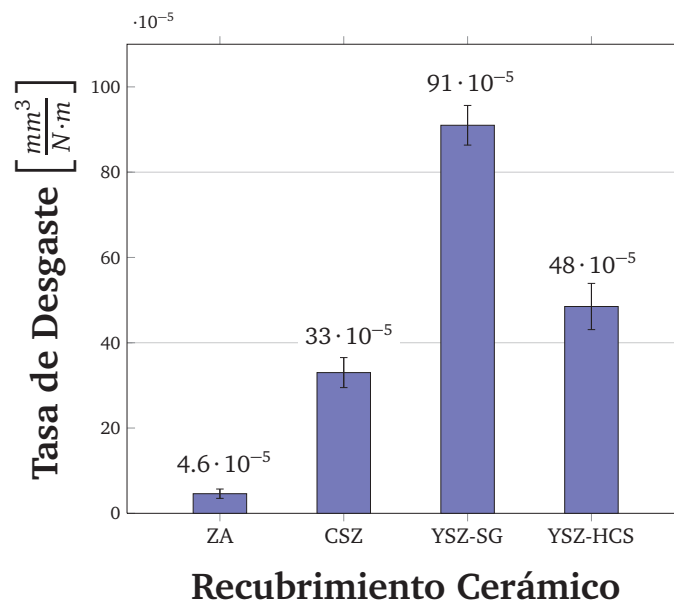


Figura 5.15. Tasa de desgaste de los recubrimientos ZA, CYZ, YSZ-SG y YSZ-HCS elaborados por APS sobre el sustrato de Inconel 718 con una capa de anclaje de $NiCrAlCo-Y_2O_3$ (Ensayo realizado a 8000 giros con un radio de 7.5 mm, lo que representa una distancia recorrida = 377 m. Carga utilizada 5 N)

Los resultados son igualmente verificados con el recubrimiento YSZ-SG que presentó la mayor tasa de desgaste ($91 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) con una microdureza promedio de las más altas

($HV_{300g} \approx 985$). Por otra parte, similares tasas de desgaste en recubrimientos de circona-alúmina elaborados por APS fueron encontrados por otros investigadores [152].

Una hipótesis que pudo influir en la alta resistencia al desgaste de los recubrimientos ZA, se debe a que éste tiene teóricamente un mayor coeficiente de conductividad térmica que los recubrimientos CSZ y YSZ y por tanto esto ayudó a que el calor que se generaba en la superficie de contacto se disipara más fácil que en el recubrimiento ZA que en los recubrimientos CSZ y YSZ. Adicionalmente, este calentamiento en la superficie de contacto durante el ensayo de desgaste quizás generó transformaciones de fase en estas zonas de contacto y de esta forma fragilizó el material cerámico, disminuyendo su resistencia al desgaste.

5.2.5. Comportamiento a la corrosión de los recubrimientos elaborados por APS sobre el sustrato de Inconel 718

Para todas las muestras, el recubrimiento cerámico y la capa de anclaje de $NiCrAlCo-Y_2O_3$ fueron tratados en la simulación de los datos como una capa. Los resultados del ensayo de impedancia electroquímica realizados a las 7 horas, 1 día, 14 días y 21 días de la exposición de cada recubrimiento a la solución salina (3.5 % en peso de NaCl) son presentados en la Figura 5.16 para las muestras realizadas con un bajo espesor en la capa de anclaje. Todos los diagramas de Nyquist fueron graficados con la misma escala para poder comparar el comportamiento de los recubrimientos. Un comportamiento similar de todas las curvas en los diagramas de Nyquist fue encontrado en otros recubrimientos estudiados por varios investigadores [153–155] y también utilizando como electrólito una solución de NaCl [140, 156, 157].

Los diagramas de Nyquist y de Bode realizados de los datos experimentales fueron utilizados para los ensayos de las simulaciones de la respuesta electroquímica de los recubrimientos. Sus comportamientos fueron simulados con un circuito equivalente como se muestra en la Figura 5.16e. Este circuito contiene elementos de fase constante (CPE) en lugar de capacitores ideales debido a la heterogeneidad típica en la microestructura de los recubrimientos y además para mejorar la respuesta de la simulación realizada a la impedancia experimental de los recubrimientos. El circuito consta de la resistencia del electrólito (R_e) y los procesos electroquímicos que pueden estar relacionados con la capa cerámica (R_{tc} y CPE_{tp}), con los defectos como poros y grietas (R_{def} y CPE_{def}) y con la transferencia de carga en la interfase entre el electrólito y la capa (R_c y CPE_c). La resistencia a la polarización (R_p) fue determinada por la extrapolación de las curvas del diagrama de Nyquist cuando la frecuencia de aproximaba a cero [138], es decir cuando los datos simulados cortaban la impedancia real (eje X). Para efectos prácticos, fue

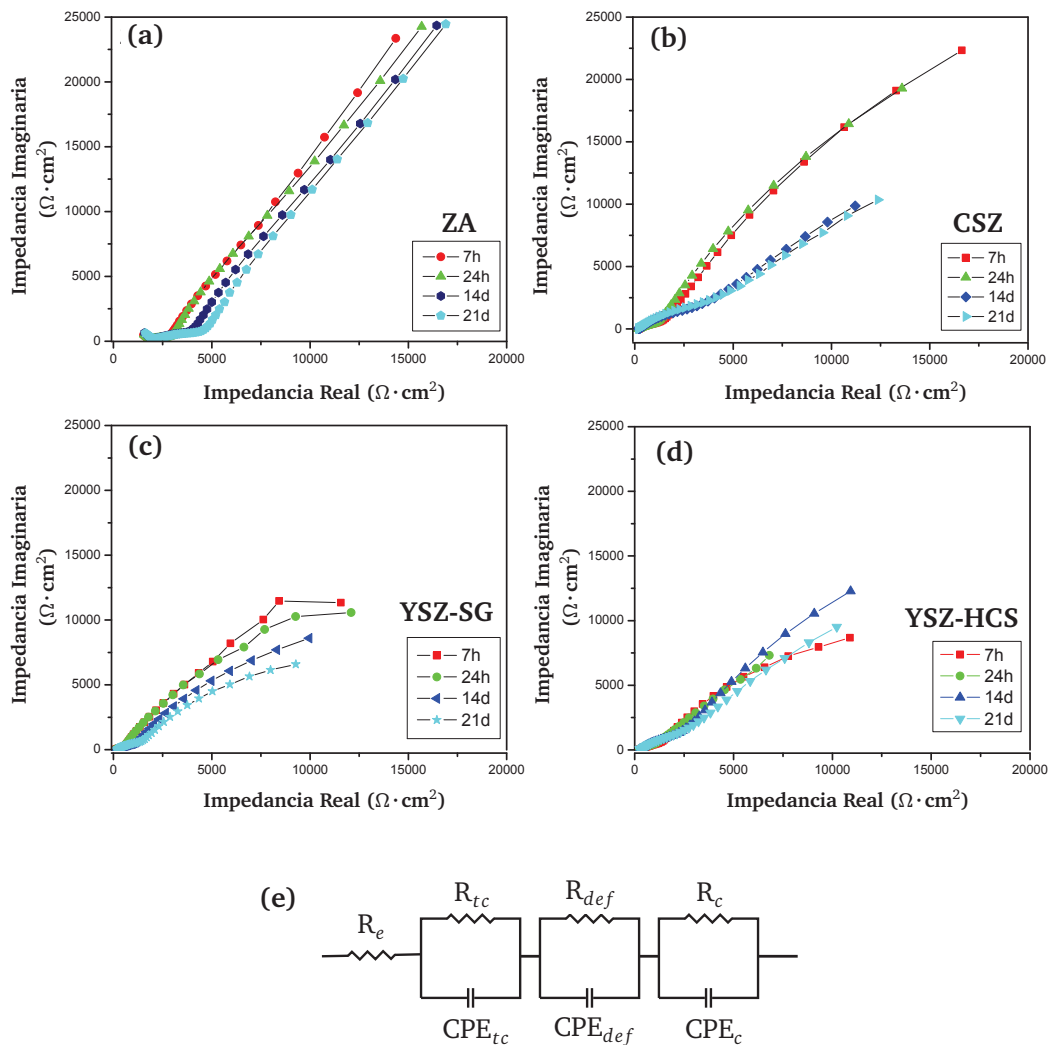


Figura 5.16. Resultados experimentales de la impedancia de los recubrimientos elaborados sobre el sustrato de Inconel 718 con una capa de anclaje de bajo espesor: (a) ZA_L , (b) CSZ_L , (c) YSZ-SG_L , (d) YSZ-HCS_L y (e) el circuito equivalente para simular los datos y hallar el R_p

tomada una frecuencia de 10^{-9} Hz para cada simulación y de esta manera calcular la resistencia a la polarización (R_p).

Los resultados de la resistencia a la polarización en diferentes tiempos de exposición a la solución salina de los recubrimientos elaborados por APS sobre el sustrato de Inconel 718 con una capa de $\text{NiCrAlCo-Y}_2\text{O}_3$ de bajo espesor son mostrados en la Tabla 5.10. Los valores muestran que el recubrimiento YSZ-SG_L tiene la más baja resistencia a la polarización a las 7 horas y su resistencia disminuye casi a la mitad durante el tiempo evaluado (desde $47630 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a las 7 horas hasta $23240 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a los 21 días). El otro recubrimiento circona YSZ-HCS_L elaborado con el polvo de H.C. Starck presenta una ligera mejora en su R_p durante el tiempo evaluado

con respecto a la muestra de YSZ-SG_L, donde el recubrimiento a los 7 horas muestra una resistencia de $81220 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y al cabo de los 21 días presenta una ligera disminución hasta llegar a $64430 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Esta muestra presenta un aumento de su resistencia al día 1 ($188620 \Omega \cdot \text{cm}^2$) quizás debido a que las grietas interlaminares, poros y espacios entre las columnas de las lamelas presentaron una obstrucción temporal de la solución reduciendo la concentración de cloruros. Los valores del recubrimiento CSZ_L muestran que la disminución de su R_p durante el tiempo evaluado es bajo (desde $113000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a las 7 horas hasta $82600 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a los 21 días) y no disminuye en gran proporción como en las muestras de YSZ. Por el contrario, la R_p del recubrimiento ZA_L no presenta ningún cambio importante después de las 24 horas de exposición a la solución salina ($\approx 270000 \Omega \cdot \text{cm}^2$) y es constante durante el resto del tiempo evaluado. Este valor constante de la R_p , evidenciada desde las 24 horas hasta el día 21 de exposición del recubrimiento ZA_L a la solución, puede estar relacionada con la obstrucción temporal de los poros y grietas interlaminares con los iones de la solución reduciendo de ésta manera los cloruros disponibles para reaccionar electroquímicamente con la superficie del sustrato. Finalmente, es importante resaltar que el recubrimiento ZA_L tuvo la mayor resistencia a la polarización de los cuatro sistemas, posiblemente gracias a que éste presentaba una microestructura bien fundida dentro de sus lamelas y no presentaba una estructura columnar dentro de ellas y además es conocido que la alúmina (Al_2O_3) tiene buenas capacidades de resistencia a la corrosión (mejores que la ZrO_2) y en este caso puede mejorar la resistencia a la polarización con respecto a los recubrimientos YSZ y CSZ.

Tabla 5.10. Valores de resistencia a la polarización (R_p) obtenidos de la simulación de los datos experimentales de los recubrimientos elaborados por APS sobre el sustrato de Inconel 718 con una capa de $\text{NiCrAlCo-Y}_2\text{O}_3$ expuestos a diferentes tiempos a la solución salina

| Recubrimientos | Rp a diferentes tiempos ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | | | |
|----------------|--|--------|---------|---------|
| | 7 horas | 1 día | 14 días | 21 días |
| YSZ-SG | 47630 | 38870 | 29580 | 23240 |
| YSZ-HCS | 81220 | 188620 | 84490 | 64430 |
| CSZ | 113000 | 119200 | 85200 | 82600 |
| ZA | 198760 | 273500 | 268800 | 271700 |

5.2.6. Comportamiento a alta temperatura de los recubrimientos elaborados por APS sobre el sustrato de Inconel 718

El comportamiento a alta temperatura de los recubrimientos elaborados por APS sobre el sustrato de la superaleación Inconel 718 fue evaluado en tres ensayos: el choque térmico

realizado a 1020°C, un ensayo isotérmico realizado a 100 y 200h a 1050°C y un ensayo de corrosión en caliente a alta temperatura. Los resultados de estos ensayos serán presentados a continuación.

5.2.6.1. Choque térmico de los recubrimientos elaborados por APS

Los resultados de la resistencia al choque térmico de los recubrimientos elaborados por APS sobre el sustrato de Inconel 718 con una capa de NiCrAlCo-Y₂O₃ se muestran en la Figura 5.17. Esta Figura muestra el número de ciclo térmico en el cual aparece la primera fractura en la superficie de los recubrimientos, específicamente cuando aparece la primera delaminación o falla. Esta delaminación ocurre principalmente en el borde de la muestra. Como se puede ver en la Figura 5.17, los recubrimientos que más resistieron al choque térmico fueron YSZ-SG y CSZ_H. El ensayo se realizó hasta los 400 ciclos y en éste ciclo, los recubrimientos YSZ-SG y CSZ_H no presentaron ninguna falla en su superficie.

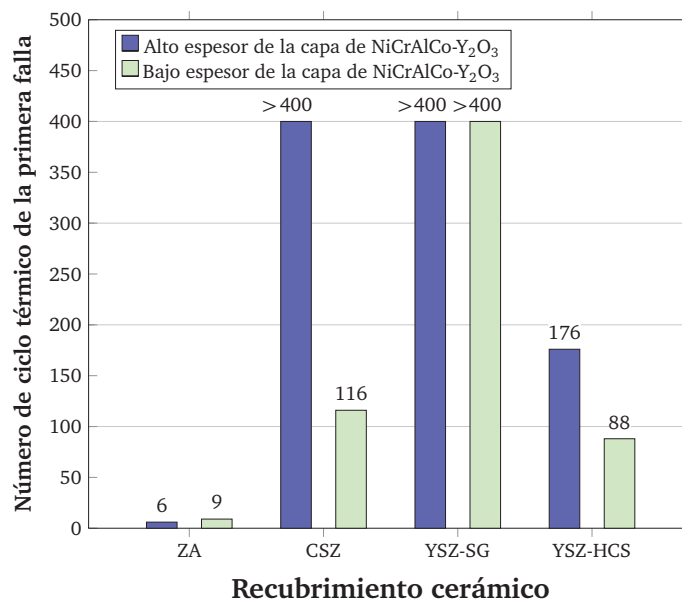


Figura 5.17. Número de ciclo térmico de la primera falla de los recubrimientos elaborados por APS sobre el sustrato de Inconel 718 con una capa de NiCrAlCo-Y₂O₃

Es bastante claro que los recubrimientos que tuvieron la más baja resistencia al choque térmico fueron los recubrimientos ZA_H y ZA_L, los cuales presentaron su primera falla en los ciclos 6 y 9 respectivamente. Esta resistencia es muy baja y es muy difícil de considerarlos como el tipo de recubrimientos utilizados para barreras térmicas. Los recubrimientos YSZ-HCS_H y YSZ-HCS_L presentaron su primera falla en el ciclo térmico número 176 y 88 respectivamente.

Este comportamiento de la resistencia al choque térmico de los recubrimientos YSZ-HCS pudo estar influenciado por su gran espesor (760 μm), ya que las muestras pudieron tener mayores esfuerzos residuales que disminuyeron su resistencia al choque térmico.

De la misma manera, la baja resistencia al choque térmico del recubrimiento CSZ_L con respecto al recubrimiento CSZ_H se pudo haber debido a el espesor de su capa de NiCrAlCo-Y₂O₃ y a su alta porosidad (CSZ_L=5.9% vs CSZ_H=4%).

La ganancia de peso de los recubrimientos elaborados por APS sobre el sustrato de Inconel y la capa de anclaje de NiCrAlCo-Y₂O₃ en función de los ciclos térmicos se muestra en la Figura 5.18. El área expuesta en el ensayo fue la misma en todas las muestras, por lo que su ganancia en peso puede ser comparable. Los recubrimientos ZA no fueron tenidos en cuenta en la Figura 5.18 ya que presentaron una baja resistencia a choque térmico (<10 ciclos). Las curvas de los recubrimientos presentaron un comportamiento logarítmico, el cual es normal ya que ocurre generalmente cuando la capa de óxido formada dificulta el proceso de oxidación, en virtud de la difusión a través de ella. La capa de óxido correspondiente a la oxidación de capa de anclaje de NiCrAlCo-Y₂O₃. La curva del sustrato de Inconel (curva: —★—) tuvo un comportamiento lineal, el cual se observa en metales con películas de óxido porosas donde el transporte de los iones a través del óxido es rápido y no presenta ninguna barrera a la continuación de la oxidación.

Contrario a los recubrimientos elaborados sobre el sustrato de acero de bajo carbono, todas las recubrimientos (cerámico + capa de NiCrAlCo-Y₂O₃) realizadas sobre el sustrato de Inconel 718 ganaron peso gracias a la estabilidad térmica del Inconel y a que este sustrato no se desprendía productos de oxidación en la parte desnuda de la muestra. La ganancia en peso durante el choque térmico se generó principalmente por la oxidación de la capa de NiCrAlCo-Y₂O₃. En la gráfica se observa que la muestra de Inconel sin recubrimiento (curva: —★—) fue la que inicialmente presentó la más baja ganancia de peso debido a la baja rugosidad de su acabado superficial que presentaba antes del ensayo (< 0.2 μm). Es importante especificar que los recubrimientos fueron realizados sobre el mismo sustrato con el mismo acabado superficial y que la cara por donde fue recubierta tenía una elevada rugosidad (Chorro abrasivo, Ra= \approx 8 μm), al igual que la capa de anclaje (Ra= \approx 21 μm) y por estos dos motivos, las muestras con recubrimiento ganaron más peso que el Inconel. Además, los recubrimientos compuestos de YSZ-HCS (curva: —△— y curva: —●—) y CSZ_L (curva: —●—) fueron mostrados hasta el ciclo donde se ocasionaba su primera falla (Ver Figura 5.17), ya que luego de ésta, su pérdida de masa era bastante grande y no dejaba mostrar el efecto de la ganancia de peso en los otros recubrimientos.

Los recubrimientos de bajo espesor en su capa de anclaje representados con las curvas azules en la Figura 5.18 (YSZ-SG_L, curva: —□—; CSZ_L, curva: —●— y YSZ-HCS_L, curva: —△—) mostraron

una más baja ganancia de peso durante el ensayo de choque térmico que los recubrimientos que tenían un alto espesor en la capa de anclaje representados por las curvas rojas (YSZ-SG_H curva: $-\square-$; CSZ_H, curva: $-\bullet-$ y YSZ-HCS_H, curva: $-\triangle-$). Este fenómeno se debe a que los recubrimientos que tenían mayor espesor en la capa de NiCrAlCo-Y₂O₃ generaban mayores productos de oxidación debido a su mayor cantidad de volumen que los de bajo espesor.

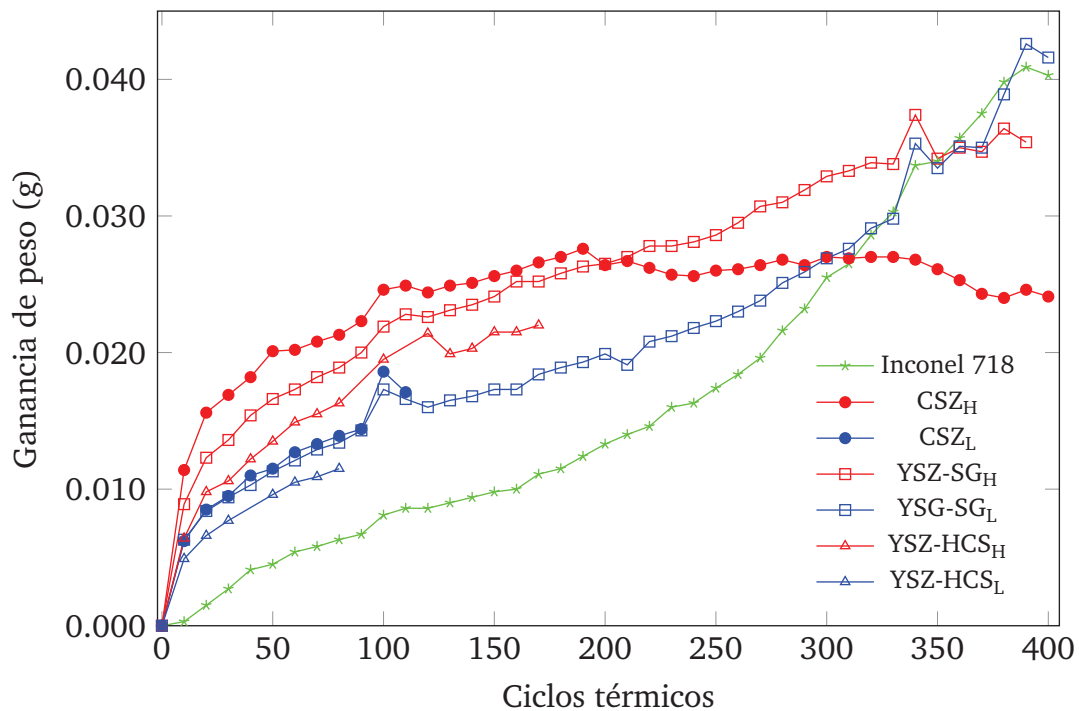


Figura 5.18. Ganancia de peso durante el ensayo de choque térmico de los recubrimientos elaborados por APS sobre el sustrato de Inconel 718 con la capa de NiCrAlCo-Y₂O₃

Además, se puede observar en la Figura 5.18 que al final del ensayo de choque térmico, la ganancia de peso del Inconel 718 desnudo (curva: $-\star-$) iguala la ganancia en peso de los recubrimientos YSZ-SG (curva: $-\square-$ y curva: $-\square-$) y supera la ganancia en peso del recubrimiento CSZ_H (curva: $-\bullet-$), lo que evidencia la capacidad protectora del recubrimiento a los choques térmicos. Este último recubrimiento es el más estable con respecto a su ganancia de peso ya que al final se mantiene en una ganancia aproximada de 25 mg, lo que equivale a una muy baja ganancia en peso de la muestra del 0.115 %.

Por otro lado, en la Figura 5.19 se muestra la superficie de los recubrimientos de ZA después de los choques térmicos N° 6 y N° 9. Se puede ver una falla catastrófica en su superficie que está compuesta de una gran área de delaminación. Esta falla se ocasionó entre la capa cerámica y la capa de NiCrAlCo-Y₂O₃. La posible causa de la falla en los recubrimientos de ZA pudo

ser la gran cantidad de la fase de circona monoclinica que contiene el recubrimiento que en el momento del choque térmico pudo cambiar a la fase tetragonal generando un cambio de volumen en la celda cristalina [158–160], lo que originaba la formación de las grietas y su posterior fractura y delaminación.

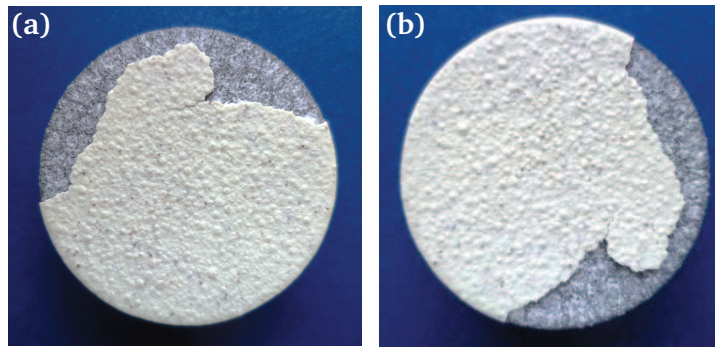


Figura 5.19. Falla en la superficie del recubrimiento de (a) ZA_H después del choque térmico N° 6 y (b) ZA_L después del choque térmico N° 9

En la Figura 5.20 se muestra la falla de la superficie de los recubrimientos de YSZ-HCS. El recubrimiento $YSZ-HCS_L$ presentó su primera falla después del choque térmico 88 (Ver Figura 5.20a) y a lo largo del ensayo continúa su delaminación en los bordes de la muestras como se muestra en su superficie después del choque térmico N° 200 (Ver Figura 5.20b). El recubrimiento $YSZ-HCS_H$ presentó su primera falla después del ciclo 178 y la Figura 5.20c muestra su superficie después del choque térmico N° 200. La falla prematura de estos recubrimientos YSZ-HCS comparados con los recubrimientos de YSZ-SG puede ser atribuido a la pequeña cantidad de la fase circona monoclinica que tiene el recubrimiento, como también a su gran espesor y/o su microestructura, como se mencionó anteriormente. Adicionalmente, quizás la mayor resistencia al choque térmico del recubrimiento $YSZ-HCS_H$ (espesor alto de la capa de $NiCrAlCo-Y_2O_3$) con respecto al $YSZ-HCS_L$ puede ser atribuido a la mayor resistencia a los esfuerzo térmicos por el mayor espesor de la capa de $NiCrAlCo-Y_2O_3$.

La falla en la superficie de los recubrimientos de CSZ durante el ensayo de choque térmico se muestra en la Figura 5.21. El recubrimiento CSZ_L presentó su primera falla en el choque térmico N° 116 como se muestra en la Figura 5.21a y continua su delaminación hasta el final del ensayo (choque térmico N° 400), donde su superficie presenta una delaminación casi total en el borde de la muestra (Ver Figura 5.21b). El recubrimiento CSZ_H presenta pequeños desprendimientos en su superficie, evidenciados por algunas zonas más blancas como se señalan en la Figura 5.21c, lo cual es producto del desprendimiento posiblemente de partículas sin fundir que quedaron sobre la superficie en el momento de la elaboración del recubrimiento. De la misma manera que los recubrimientos YSZ-HCS, el recubrimiento CSZ_H presentó una mayor resistencia al choque

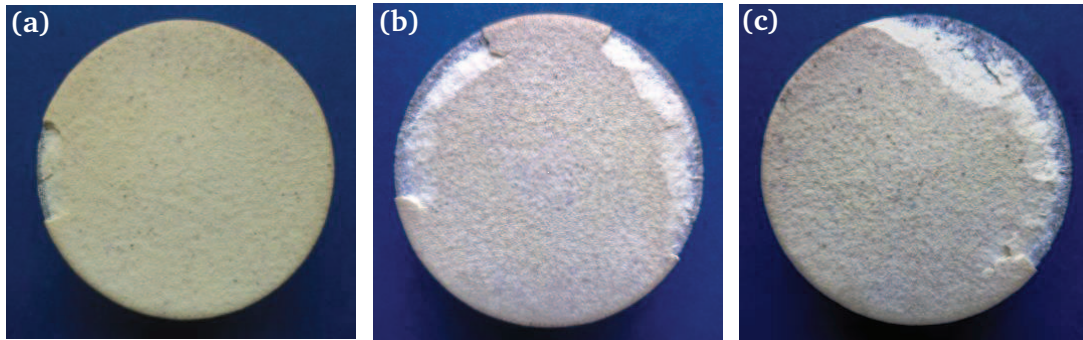


Figura 5.20. Falla en la superficie del recubrimiento de (a) YSZ-HCS_L después del choque térmico N° 88 y (b) N° 200. (c) Recubrimiento YSZ-HCS_H después del choque térmico N° 200

térmico que el recubrimiento CSZ_L quizás consecuencia de que las muestras realizadas con el alto espesor tienen mayor capacidad de resistir los esfuerzos térmicos.



Figura 5.21. Falla en la superficie del recubrimiento de (a) CSZ_L después del choque térmico N° 116 y (b) 400; (c) Recubrimiento CSZ_H después del choque térmico N° 400

Finalmente, los resultados de la superficie de los recubrimientos de YSZ-SG después del ensayo de choque térmico se muestra en la Figura 5.22, donde se puede evidenciar que los recubrimientos elaborados sobre la capa de anclaje de bajo y alto espesor no sufrieron ningún agrietamiento, ni presencia de grietas en su superficie. Pequeños desprendimientos de material se presentaron en el recubrimiento YSZ-SG_H, provenientes probablemente de las partículas de partida no fundidas presentes en su superficie.

5.2.6.2. Oxidación isotérmica realizada a los recubrimientos elaborados por APS

En los ensayos de oxidación isotérmica se dejaron los recubrimientos a una temperatura de 1050°C en un horno durante 100 y 200 horas. El horno no tenía ninguna atmósfera en especial, es decir los recubrimientos se oxidaban en presencia de aire. Primero en esta sección se van a mostrar los resultados evaluados a 100h y 200h correspondiente a la modificación de las

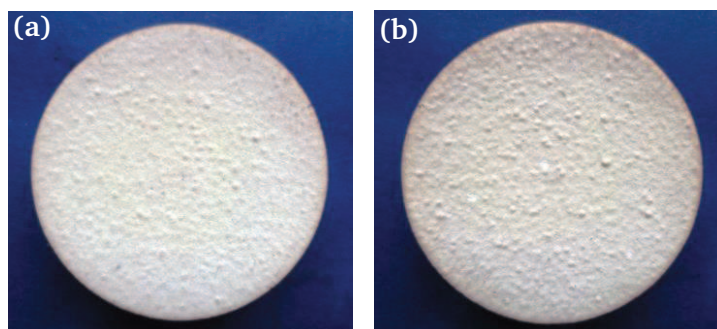


Figura 5.22. Falla en la superficie de los recubrimientos después del choque térmico N° 400: (a) YSZ-SG_L
(b) YSZ-SG_H

fases de los recubrimientos y luego se realizará un análisis de la microestructura de su sección transversal pulida.

Los difractogramas de DRX de los recubrimientos ZA_H y ZA_L de la Figura 5.23a muestran que no hubo ningún cambio apreciable cuando se comparan los recubrimientos evaluados a 100 y 200h. Se presentan las mismas fases que en el recubrimiento inicialmente: la fase circona con una estructura monoclinica y tetragonal y la fase de alúmina con estructura cristalina romboedra conocida como Al₂O₃- α . Sin embargo, las intensidades de los picos correspondientes a las fases de m-ZrO₂ y Al₂O₃- α aumentaron ligeramente en los difractogramas de los recubrimientos expuestos durante 100 horas con respecto a los de 200 horas, quizás a la desestabilización de la circona tetragonal.

Los difractogramas de los recubrimientos CSZ_H y CSZ_L en la Figura 5.24 muestran que durante las 100 horas de exposición, el recubrimiento CSZ_H presenta la ausencia de la fase c-CeO₂ con respecto a los recubrimientos iniciales. Esta fase vuelve a aparecer una ligera intensidad, la cual es un poco mayor que el detectada en el recubrimiento inicial (sin exposición a alta temperatura), tal y como se muestra en los espectros de color azul de la Figura 5.24. De la misma forma, la fase de la circona monoclinica también presenta una ligera mayor intensidad en los espectros de 200 horas que en los espectros de 100 horas. Debido a que las intensidades están relacionadas con la cantidad de éstas fase en el recubrimiento, se puede decir que los recubrimientos de CSZ empiezan presentar cambios estructurales después de 200 horas expuestos al horno con el incremento de las fases circona monoclinica y de ceria cúbica.

Los difractogramas de los recubrimientos YSZ-HCS_H y YSZ-HCS_L se muestran en la Figura 5.25. En estos espectros se puede apreciar que todavía se presenta la fase circona monoclinica en pequeñas intensidades como se presentó en el recubrimiento inicial (Ver Figura 5.12). Esta fase tiene picos mejor definidos en los recubrimientos expuestos a 200 horas. Se puede decir, que

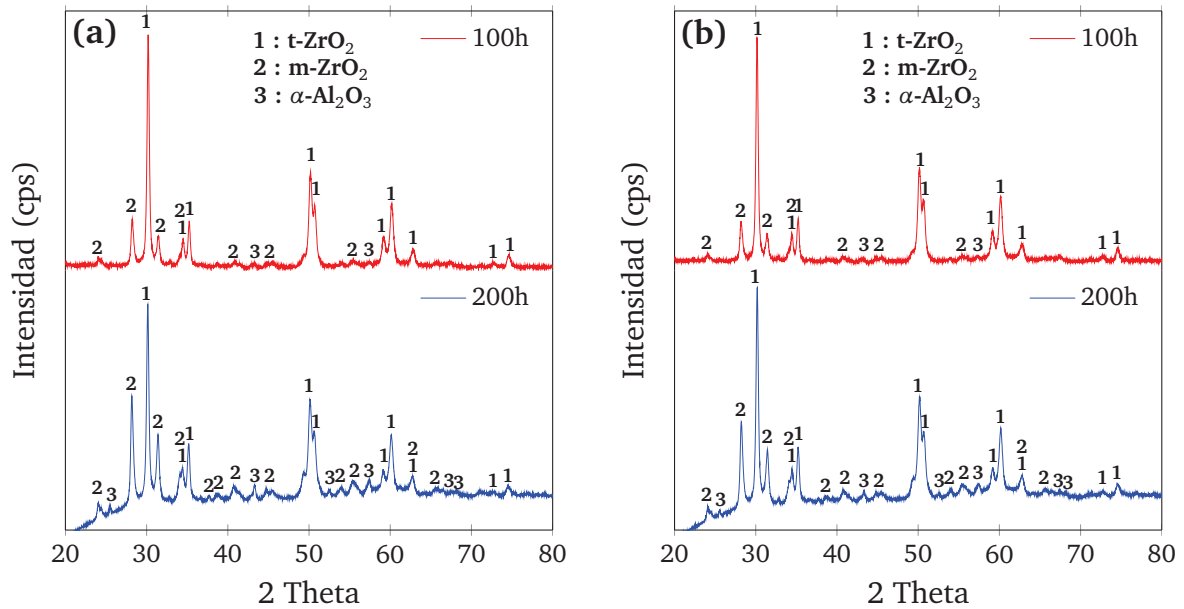


Figura 5.23. Difractogramas de DRX de los recubrimientos sometidos a oxidación isotérmica durante 100 y 200h (a) ZAH (b) ZAL

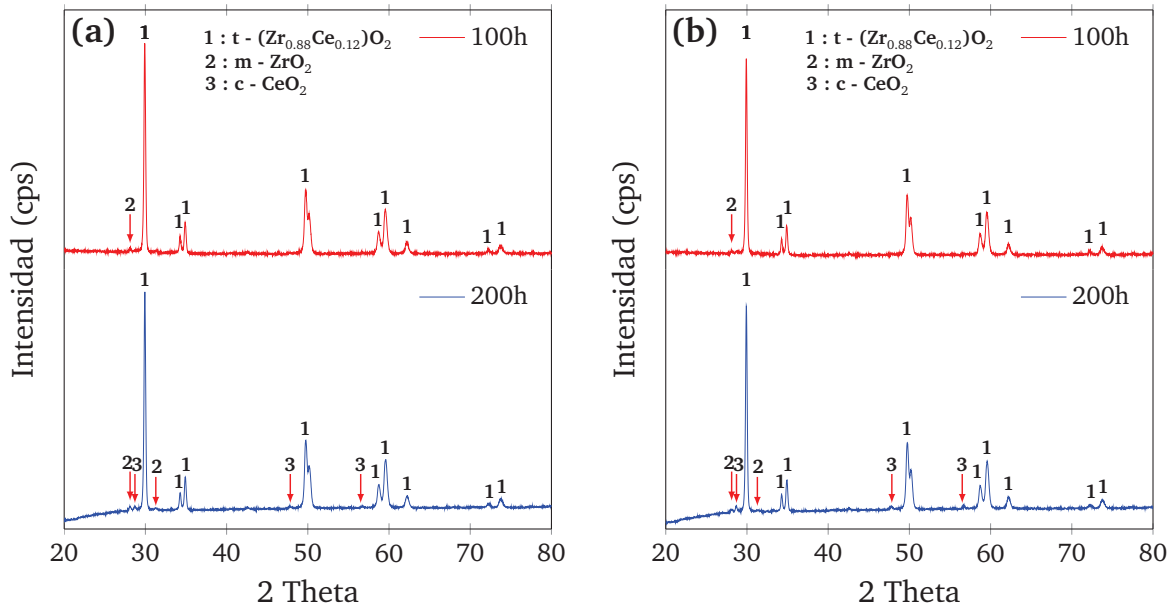


Figura 5.24. Difractogramas de DRX de los recubrimientos sometidos a oxidación isotérmica durante 100 y 200h (a) CSYH (b) CSZL

una pequeña cantidad de la fase circona monoclinica aumento en el cambio de 100 a 200 horas de exposición a alta temperatura.

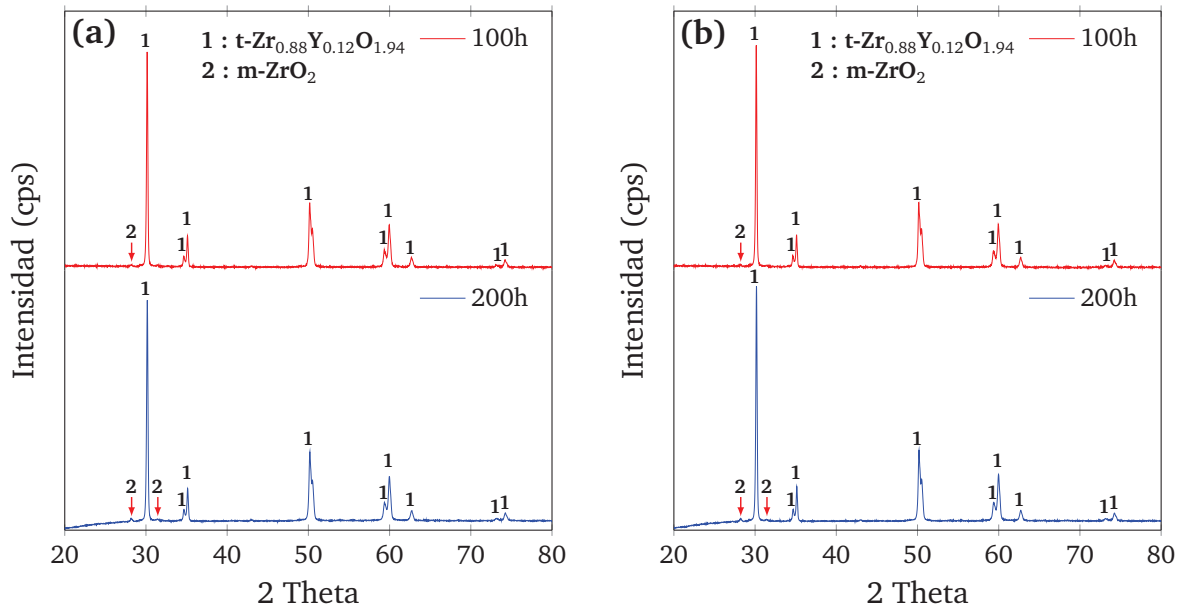


Figura 5.25. Difractogramas de DRX de los recubrimientos sometidos a oxidación isotérmica durante 100 y 200h (a) YSZ-HCS_H (b) YSZ-HCS_L

Finalmente, los difractogramas de los recubrimientos YSZ-SG_H y YSZ-SG_L expuestos a una oxidación isotérmica se muestran en la Figura 5.26. A diferencia de las fases encontradas en el recubrimiento antes del ensayo isotérmico, los recubrimientos YSZ-SG expuestos a 100 y 200 horas no fue detectada la fase circona monoclinica, lo que indica que la pequeña cantidad de la fase monoclinica se disuelve gracias a su proceso sinterización que se realiza durante el tratamiento isotérmico.

El ensayo isotérmico fue realizado a todos los recubrimientos elaborados por APS a 100 y 200 horas, sin embargo en la caracterización de la microestructura de la sección transversal sólo serán presentados los resultados correspondientes a los recubrimientos que tenían un bajo espesor en su capa de anclaje, es decir a los recubrimientos ZA_L, CSZ_L, YSZ-SG_L YSZ-HCS_L, ya que los otros tuvieron con comportamiento similar. A continuación se mostraran los resultados de los recubrimientos mencionados evaluados a 100 horas en el ensayo de oxidación isotérmica (Figuras 5.27 a la 5.30).

La microestructura del recubrimiento ZA_L después de expuesto durante 100 horas es mostrada en la Figura 5.27. El recubrimiento no presentó ningún desprendimiento después del ensayo, ni la presencia de grietas dentro de la capa cerámica, como se puede ver en la micrografía de

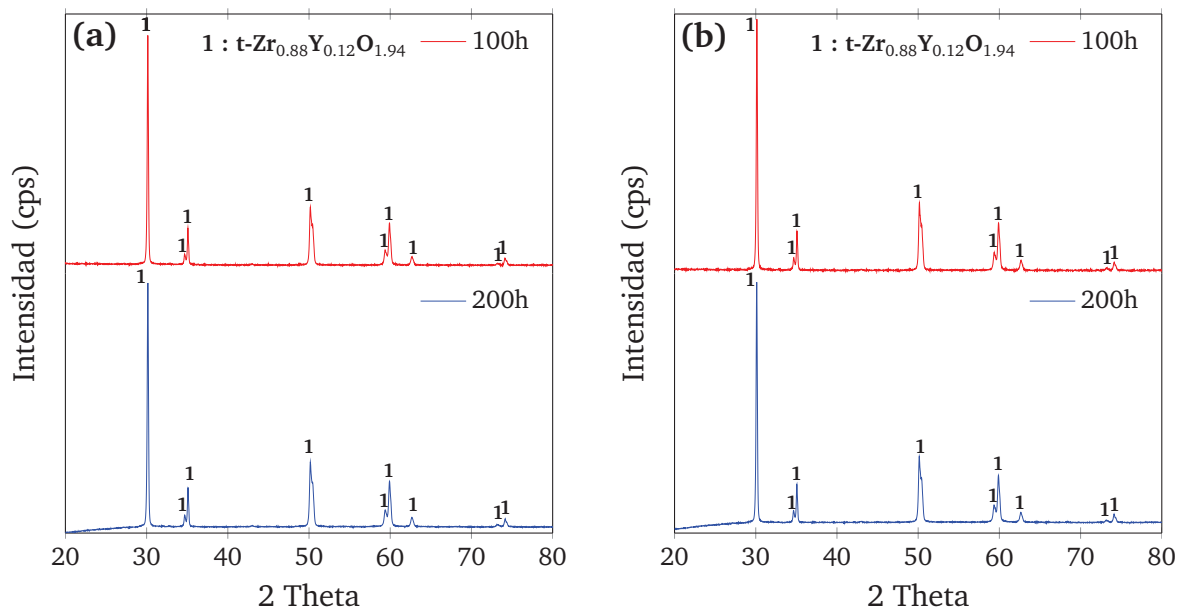


Figura 5.26. Difractogramas de DRX de los recubrimientos sometidos a oxidación isotérmica durante 100 y 200h (a) YSZ-SG_H (b) YSZ-SG_L

la Figura 5.27a. Una ampliación de la capa de NiCrAlCo-Y₂O₃ se muestra en la Figura 5.27b, la cual presenta una oxidación en la interfase entre ésta y la capa cerámica la cual es llamada “óxido crecido térmicamente” o TGO (en inglés). Este TGO es formado durante el tratamiento térmico. Además es notable que los límites de las lamelas de la capa de NiCrAlCo-Y₂O₃ también presentan una oxidación (zonas negras dentro de la capa de la Figura 5.27b) y esto es debido a que en el momento que se formó la lamela, el compuesto rico en Al, Co e Y₂O₃ que se deposita en su exterior, se oxida más rápido que la aleación del interior de la lamela, la cual está compuesta principalmente de Ni y Cr.

En la Figura 5.27c se muestra con más detalle la capa oxidada térmicamente, la cual según análisis de EDS (Ver Figura 5.27d) está compuesta principalmente por Cr, Fe, Ni, Al y O. La capa de TGO tiene un espesor aproximado de 5 μm . La medición del espesor de esta capa es bastante difícil, debido a la alta rugosidad presente en la superficie de la capa de anclaje debido a la elaboración por APS de esta capa.

La microestructura de la sección transversal del recubrimiento CSZ_L sometido a oxidación isotérmica durante 100 horas se muestra en la Figura 5.28. La Figura 5.28a muestra una vista general del sistema, donde la capa cerámica tiene una gran densidad de grietas cerca a la superficie. También, el recubrimiento CSZ a medida que se acerca a la capa de anclaje se encuentra más sinterizado y algunas lamelas cambian ligeramente de tonalidades de gris. Según

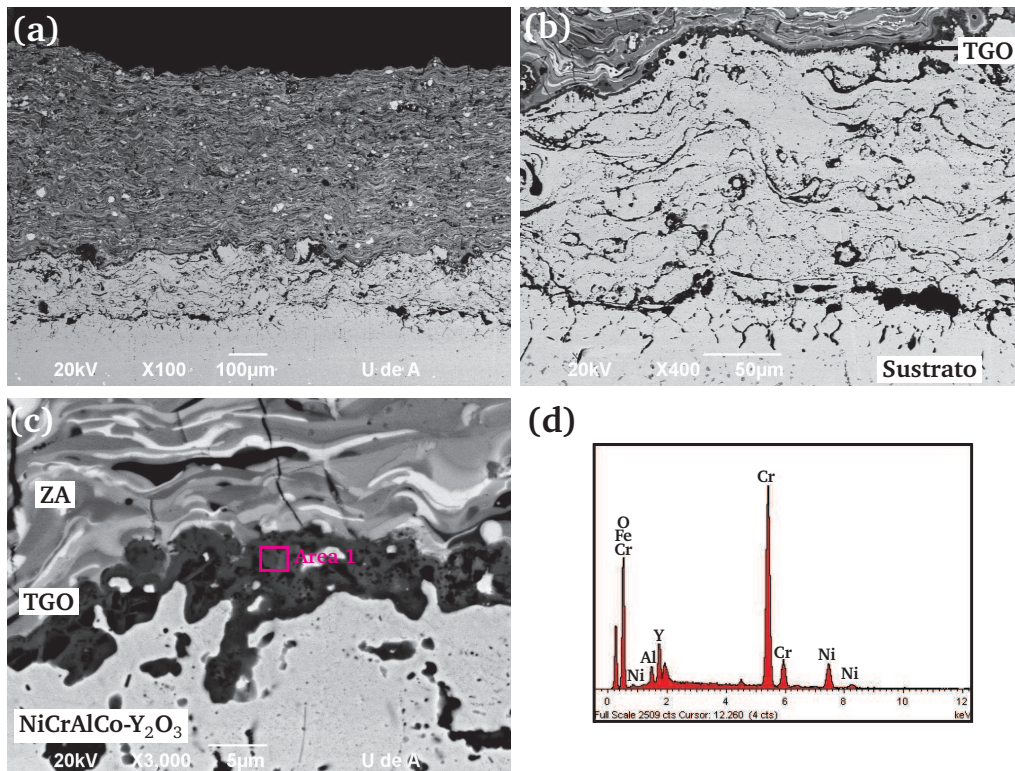


Figura 5.27. Microestructura de la sección transversal del recubrimiento ZA_L después del ensayo de oxidación isotérmico a 100h (a) Vista general (b) Ampliación de la capa de anclaje (c) Ampliación de la zona del TGO (d) EDS realizado al área 1

EDS no fue detectado un cambio significativo en la composición química. Una ampliación de la capa de anclaje se muestra en la Figura 5.28b, donde se observa el mismo comportamiento encontrado en el recubrimiento ZA , es decir, es difícil diferenciar la interfase entre el sustrato y la capa de $NiCrAlCo-Y_2O_3$. Un ampliación de la sección del TGO se muestra en la Figura 5.28c. Esta capa de TGO tiene un espesor aproximado entre 3 – 9 μm . La composición elemental del TGO fue similar a la encontrada en el recubrimiento ZA_L y será presentada más adelante.

La microestructura del recubrimiento $YSZ-SG_L$ evaluado en un tiempo de 100 horas se muestra en la Figura 5.29. La vista general del sistema se ilustra en la Figura 5.29a, donde se demuestra que el recubrimiento cerámico no presenta grietas apreciables, solamente contiene grietas provenientes en su morfología inicial.

Una ampliación de la capa de anclaje se muestra en la micrografía de la Figura 5.29b. El mismo comportamiento de los recubrimientos ZA_L y CSZ_L se presenta en la capa de anclaje del recubrimiento $YSZ-SG_L$, donde ella se oxida tanto en la interfase entre la capa de anclaje y capa YSZ formando el TGO, como también en los límites o partes externas de cada lamela. Además, la Figura muestra que la interfase entre la capa de anclaje y el sustrato es poco apreciable debido

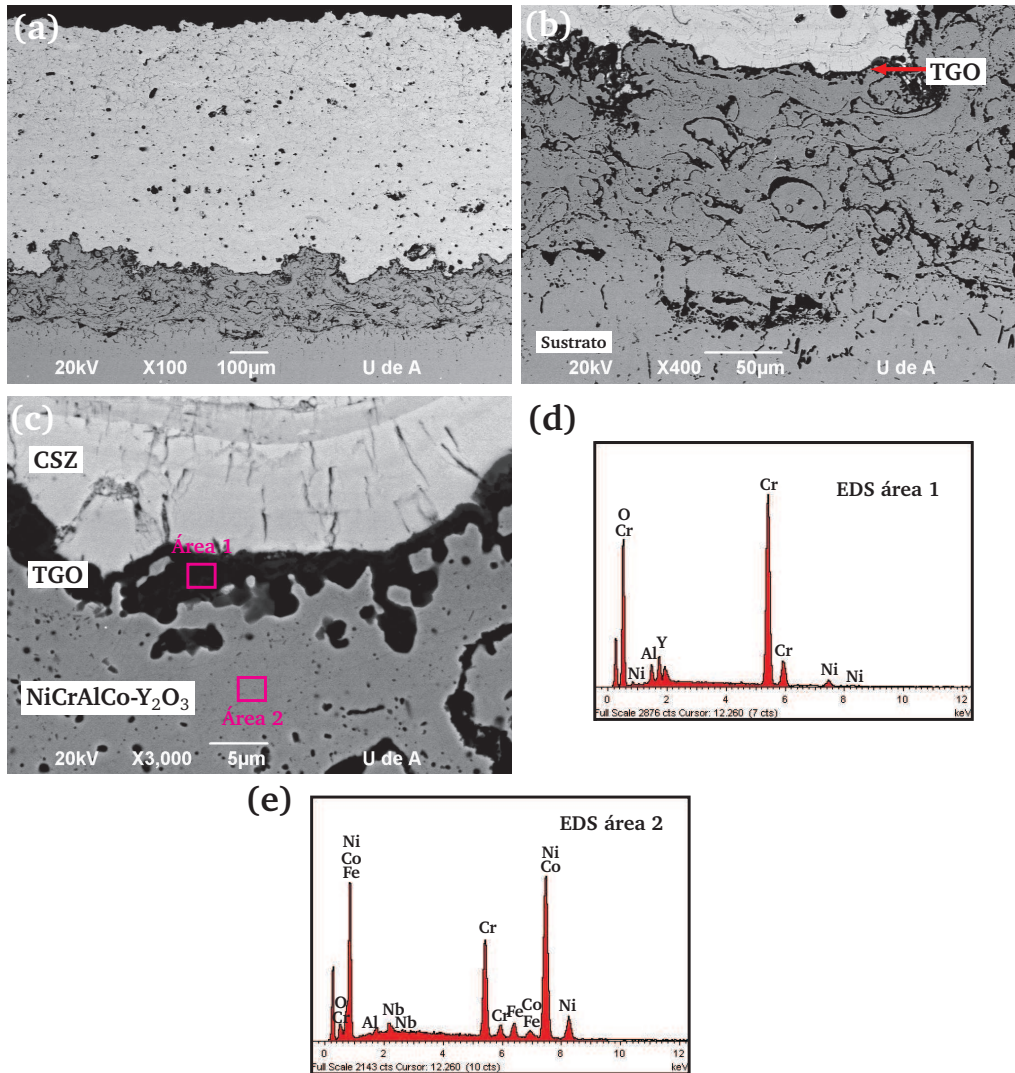


Figura 5.28. Microestructura de la sección transversal del recubrimiento CSZ_L después del ensayo de oxidación isotérmico a 100h (a) Vista general (b) Ampliación de la capa de anclaje (c) Ampliación de la zona del TGO (d) EDS realizado al área 1 dentro del TGO (e) EDS realizado al área 2 de la capa de anclaje

a que se presentó una alta difusión entre estos dos materiales, ya que ellos son muy similares (a base de níquel). De acuerdo a análisis de EDS realizados en la interfase sustrato-capo de anclaje, las partes oscuras mostradas en la Figura 5.29b, son ricas en elementos de Ti, Al y O. El titanio es proveniente del sustrato de Inconel 718 y el aluminio proviene de la capa de anclaje. Sin embargo, el titanio no parece difundirse a través de la capa de anclaje según análisis de EDS, sino que llega hasta esta interfase.

También un resultado interesante de resaltar es que se encontró niobio y hierro proveniente del Inconel 718 en la capa de anclaje, lo que evidencia que estos elementos lograron difundirse

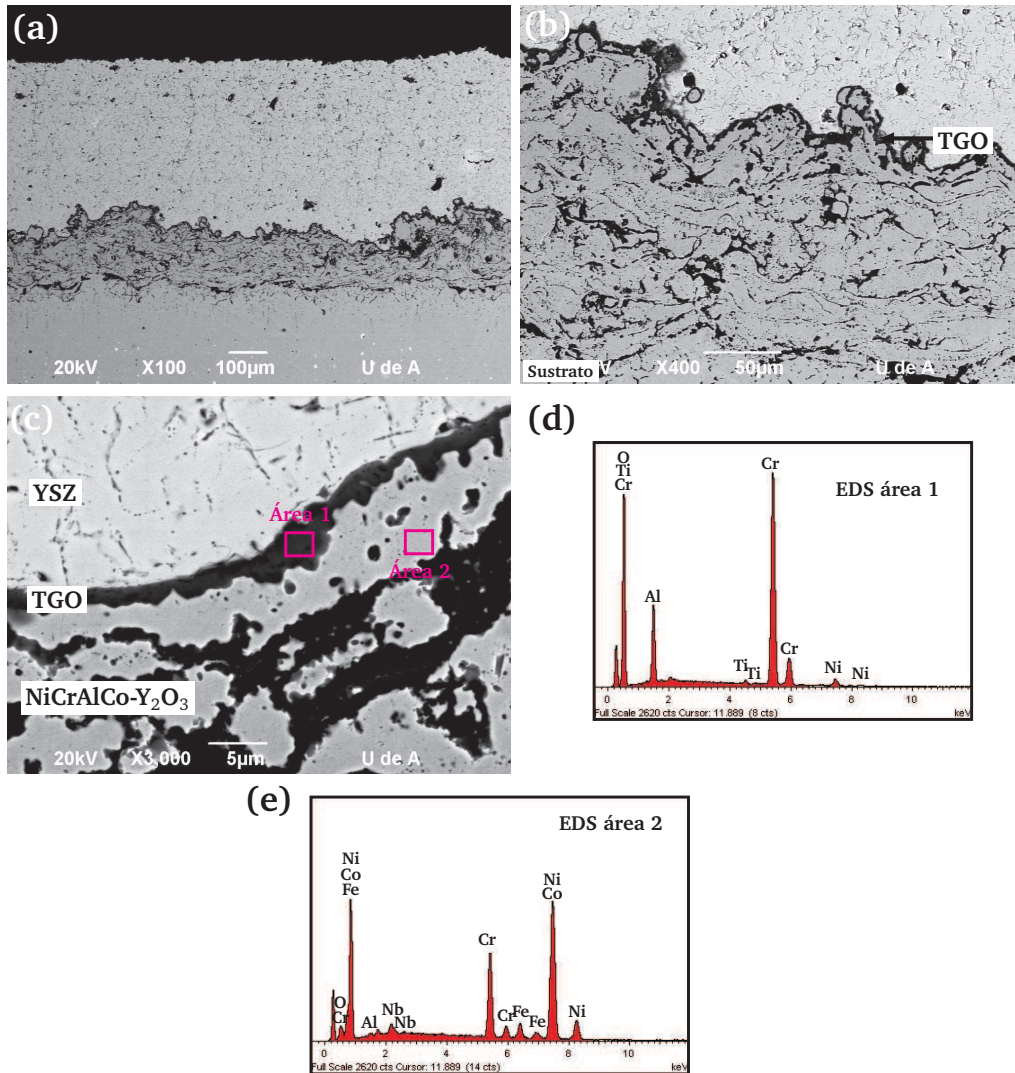


Figura 5.29. Microestructura de la sección transversal del recubrimiento YSZ-SG_L después del ensayo de oxidación isotérmico a 100h (a) Vista general (b) Ampliación de la capa de anclaje (c) Ampliación de la zona del TGO (d) EDS realizado al área 1 dentro del TGO (e) EDS realizado al área 2 de la capa de anclaje

desde el sustrato y lograron atravesar una gran parte de la capa de anclaje de NiCrAlCo-Y₂O₃. Esto quiere decir que el niobio y el hierro son elementos bastante inestable dentro de la aleación Inconel 718, como lo fue demostrado en el análisis de EDS realizado a la capa de anclaje cerca a ésta interfase (Ver Figura 5.29c, Área 2 y en la Figura 5.29e). La composición elemental se mostrará más adelante.

La microestructura de la sección transversal del recubrimiento YSZ-HCS_L se muestra en la Figura 5.30. Una vista general del sistema se muestra en la Figura 5.30a. La capa de anclaje oxidada se muestra en la Figura 5.30b, donde presenta el mismo comportamiento de los

recubrimientos anteriores. Ésta también presenta el óxido crecido térmicamente (TGO) y además ligeras oxidaciones en los límites de las lamelas de $\text{NiCrAlCo-Y}_2\text{O}_3$ dentro de la capa de anclaje.

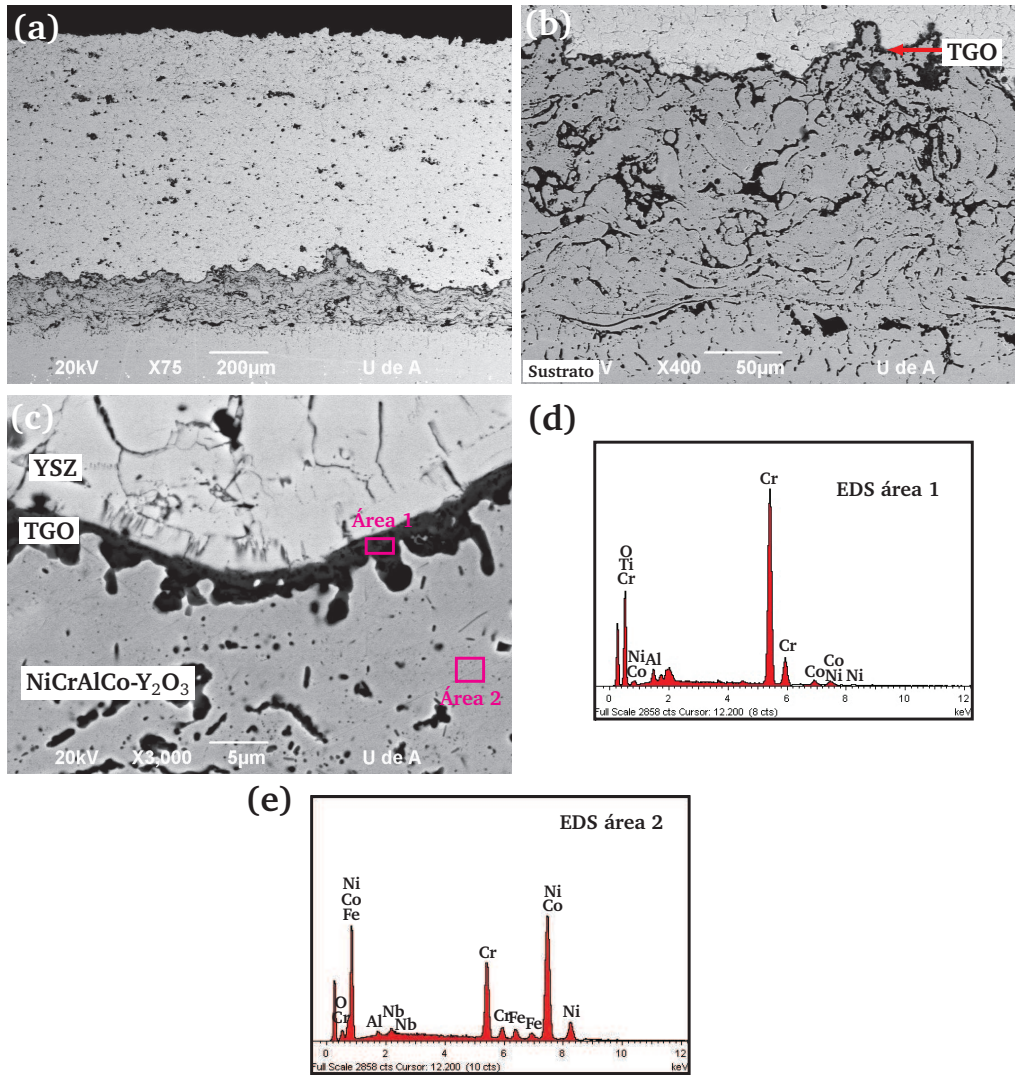


Figura 5.30. Microestructura de la sección transversal del recubrimiento YSZ-HCS_L después del ensayo de oxidación isotérmico a 100h (a) Vista general (b) Ampliación de la capa de anclaje (c) Ampliación de la zona del TGO (d) EDS realizado al área 1 dentro del TGO (e) EDS realizado al área 2 de la capa de anclaje

Un resumen de los análisis de EDS realizados sobre la zonas de la capa intermedia de TGO de los cuatro recubrimientos es mostrado en la Tabla 5.11. Se puede observar que los principales elementos de la capa de TGO son cromo y oxígeno como también contiene aluminio y níquel elementos en pequeñas cantidades. Es importante resaltar que en los recubrimientos YSZ no se presentaron trazas del elemento itrio en el TGO, quizás a que estos recubrimientos pudieron retardar esta formación gracias a su mayor capacidad de aislamiento térmico.

Tabla 5.11. Composición elemental del TGO tomado a partir de los EDS realizados a los recubrimientos evaluados a 100h de exposición al aire en un horno a 1050°C

| Elementos porcentaje en peso (%) | Recubrimiento Cerámico | | | |
|--|------------------------|------------------|---------------------|----------------------|
| | ZAL | CSZ _L | YSZ-SG _L | YSZ-HCS _L |
| Cromo | 52.5 | 58.4 | 55.3 | 70.4 |
| Oxígeno | 26.1 | 30.6 | 32.1 | 20.9 |
| Níquel | 13.1 | 3.6 | 3.4 | 3.1 |
| Aluminio | 2.5 | 2.5 | 8.7 | 2.2 |
| Itrio | 5.4 | 4.9 | – | – |
| Hierro | 0.5 | – | – | – |
| Titanio | – | – | 0.5 | 0.3 |
| Cobalto | – | – | – | 3.1 |

Un resumen de los análisis de EDS realizados en las zonas dentro de la capa de NiCrAlCo-Y₂O₃ cerca a la capa cerámica es mostrada en la Tabla 5.12. En la Tabla, los elementos Ni, Cr y Co corresponden a la composición de la capa de anclaje de NiCrAlCo-Y₂O₃ y en cambio es de resaltar que los elementos niobio (Nb) e hierro (Fe) provienen del sustrato de Inconel 718, que además fueron capaces de difundirse a través de la capa de anclaje de un espesor de $\approx 140 \mu\text{m}$. También, los elementos aluminio e itrio no fueron detectados, ya que normalmente éstos se encuentran en los límites de las lamelas, donde es probablemente que con mayor facilidad se oxida. Una baja cantidad de oxígeno fue detectada en la capa de anclaje ($< 2\%$) comparado con la cantidad encontrada en el TGO ($> 20\%$). La cantidad de todos los elementos en la capa de anclaje fue similar en todos los recubrimientos realizados sobre la capa de anclaje de NiCrAlCo-Y₂O₃ de bajo espesor expuestos a 100 horas de oxidación isotérmica.

Tabla 5.12. Composición elemental de la capa de anclaje tomado a partir de los EDS realizados a los recubrimientos evaluados a 100h de exposición al aire en un horno a 1050°C

| Elementos porcentaje en peso (%) | Recubrimiento Cerámico | | | |
|--|------------------------|------------------|---------------------|----------------------|
| | ZAL | CSZ _L | YSZ-SG _L | YSZ-HCS _L |
| Níquel | 71.4 | 70.8 | 69.6 | 71.2 |
| Cromo | 19.9 | 18.9 | 18.7 | 19.9 |
| Cobalto | 2.7 | 2.3 | 2.4 | 2.5 |
| Oxígeno | 1.4 | 2.0 | 1.8 | 1.7 |
| Hierro | 3.2 | 3.6 | 4.3 | 3.3 |
| Niobio | 1.4 | 2.5 | 2.6 | 1.5 |
| Aluminio | – | – | 0.5 | – |

A continuación se presentarán los resultados correspondientes al estudio de la microestructura de los recubrimientos expuestos a una oxidación isotérmica a 200 horas (Figuras 5.31 a 5.32).

El recubrimiento $Z\text{A}_L$ expuesto a 200 horas de oxidación no presentó delaminación después del ensayo pero en la microestructura de su sección transversal se pudo observar grandes grietas que tenían su origen o se propagan a través del pico más alto de la capa de $\text{NiCrAlCo-Y}_2\text{O}_3$ (Ver Figura 5.31). En los otros tipos de capas cerámicas expuestas a las 200h no se presentaron grietas paralelas al sustrato.

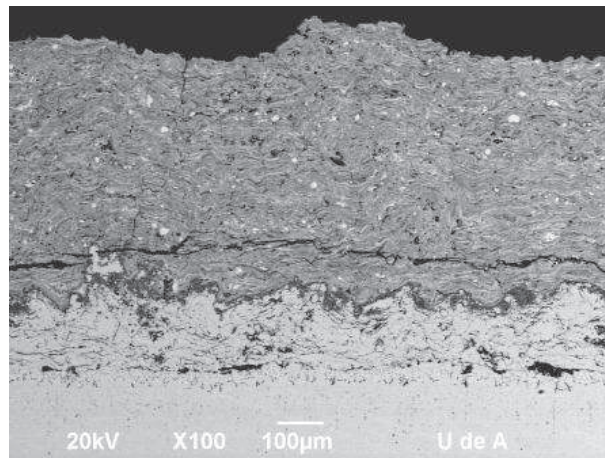


Figura 5.31. Microestructura de la sección transversal del recubrimiento $Z\text{A}_L$ después de la oxidación isotérmica a 200°C

Por otra parte, la microestructura de la sección transversal de la capa de anclaje y del TGO formado en los recubrimientos $Z\text{A}_L$, CSZ_L , YSZ-SG_L y YSZ-HCS_L evaluados a 200 horas se muestran en la Figura 5.32. La capa de TGO es más evidente entre la capa cerámica y la capa de anclaje, como se puede observar en las Figuras 5.32a-c-e-f. Sin embargo, igual a lo encontrado en los recubrimientos expuestos durante 100 horas, la capa de anclaje también presenta ligeras oxidaciones en los límites de cada lamela. Estas zonas, como se mencionó anteriormente antes del tratamiento estaban compuestas principalmente por Al, Co e Y y éstos compuestos son los encargados de retardar la oxidación. La interfase entre la capa de anclaje y el sustrato de Inconel es poco apreciable debido al alto grado de difusión que se presentó entre ellos durante la oxidación isotérmica. Este comportamiento fue similar al de los recubrimientos de 100 horas. Según análisis de EDS, en los sustratos se encontraron precipitados ricos en niobio, los cuales son producto de la exposición del Inconel 718 a alta temperatura y se observó que generalmente se dirigen hacia el borde de esta aleación.

Como se puede ver en la Figura 5.32, medir el espesor de las capas de TGO es bastante complejo, similar a lo reportado por Evans *et al.* [161]. Sin embargo, comparando las Figuras 5.32b-d-f-h,

el espesor entre las capas de TGO de todos los recubrimientos es similar. El espesor puede variar entre 1 – 10 μm . Según la literatura, cuando la capa crecida térmicamente (TGO) alcanza un espesor después de 8 μm , comienza a disminuir la adherencia entre la capa cerámica y la capa de anclaje generando la delaminación del cerámico.

La composición elemental del TGO de todos los recubrimientos analizada por la técnica de EDS es mostrada en la Tabla 5.13. La Tabla muestra que el óxido crecido térmicamente a los 200 horas, está compuesto principalmente por cromo y oxígeno con pequeñas cantidades de Ni y Al. El cromo se encuentra en una cantidad aproximada de 62% y el oxígeno contiene una cantidad aproximada de 32%. El compuesto posiblemente que se forma es el Cr_2O_3 , ya que este compuesto tiene 68.4% en peso de Cr y 31.4% en peso de O. También las pequeñas cantidades de titanio encontradas en el TGO provienen del sustrato de Inconel 718. Comparando los elementos detectados por EDS del TGO de los recubrimientos expuestos a 100 y 200 horas, se puede establecer que hay un ligero cambio en el porcentaje en peso de los elementos de Cr, O y Ni. Sin embargo, los elementos presentes en el TGO no cambian drásticamente.

Tabla 5.13. Composición elemental del TGO tomado a partir de los EDS realizados a los recubrimientos evaluados a 200 h de exposición al aire en un horno a 1050°C

| Elementos porcentaje en peso (%) | Recubrimiento Cerámico | | | |
|--|------------------------|------------------|---------------------|----------------------|
| | ZA _L | CSZ _L | YSZ-SG _L | YSZ-HCS _L |
| Cromo | 61.2 | 61.4 | 61.3 | 63.5 |
| Oxígeno | 33.8 | 29.9 | 34.0 | 32.0 |
| Níquel | 3.6 | 5.7 | 3.1 | 2.1 |
| Aluminio | – | 3.1 | 1.6 | 1.2 |
| Titanio | 1.4 | – | – | 1.2 |

La composición elemental realizado por EDS a la capa de anclaje de $\text{NiCrAlCo-Y}_2\text{O}_3$ de los recubrimientos expuestos a 200 horas se muestra en la Tabla 5.14. En la Tabla se puede ver que los elementos de Ni, Cr y Co son los elementos presentes antes del tratamiento isotérmico, en cambio los elementos de Fe y Nb son elementos provenientes del sustrato de Inconel 718. Estos elementos fueron capaces de difundirse a través de la capa de anclaje. La cantidad de hierro presente en la capa de anclaje de las diferentes muestras es de aproximadamente de 6% y para el niobio es de aproximadamente de 3.2% en peso. También, la Tabla muestra que se presenta una baja cantidad de oxígeno en la capa de anclaje (< 1.9%). Comparando los resultados de la composición elemental de la capa de anclaje por EDS en los recubrimientos expuestos a 100 y 200 horas se puede evidenciar que la cantidad de cromo disminuye de aproximadamente $\approx 19\%$ a las 100 horas hasta $\approx 17\%$ a las 200 horas. Esto quiere decir que quizás el cromo se

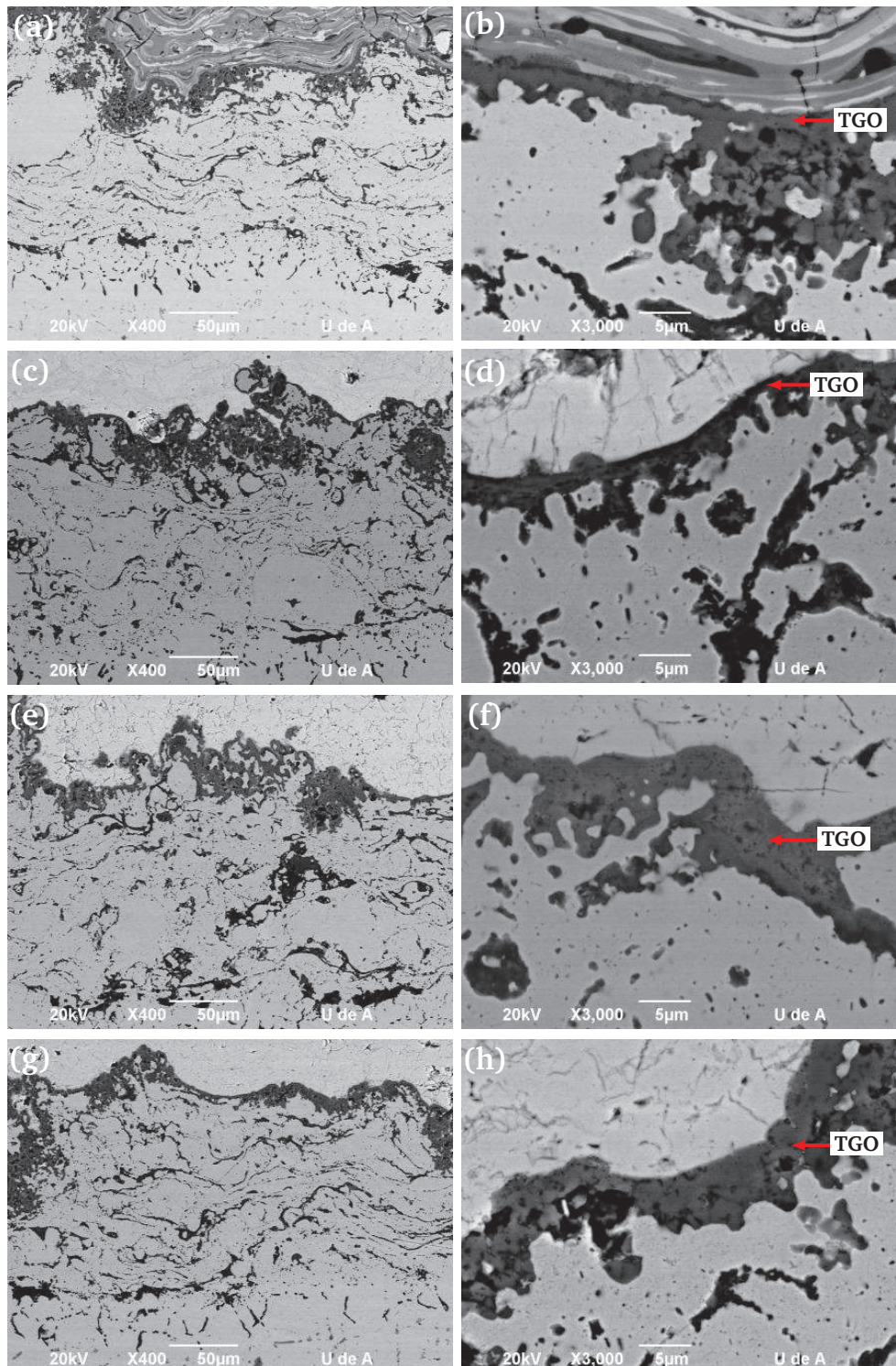


Figura 5.32. Sección transversal de la interfase capa de anclaje - capa cerámica y la ampliación del TGO de los recubrimientos sometidos a oxidación isotérmica durante 200 horas: (a) y (b) $ZrAl_2$; (c) y (d) CSZ_L ; (e) y (f) $YSZ-SG_L$; (g) y (h) $YSZ-HCS_L$

está difundiendo cada vez más hacia la capa de TGO. De la misma manera el niobio aumenta su cantidad ya que pasa de un rango de 1.4-2.6% a las 100 horas a valores que están entre 3-3.6% a las 200 horas. Similar, el hierro aumenta su cantidad ya que pasa de un rango de 3.2-4.3% a las 100 horas a valores entre 5.6-6.4% en peso a las 200 horas. Por consiguiente, el Fe y Nb se aumentan su cantidad y su difusión desde el sustrato a la capa de NiCrAlCo-Y₂O₃ en el tiempo evaluado.

Tabla 5.14. Composición elemental de la capa de anclaje tomado a partir de los EDS realizados a los recubrimientos evaluados a 200 h de exposición al aire en un horno a 1050°C

| Elementos porcentaje en peso (%) | Recubrimiento Cerámico | | | |
|--|------------------------|------------------|---------------------|----------------------|
| | ZA _L | CSZ _L | YSZ-SG _L | YSZ-HCS _L |
| Níquel | 67.8 | 70.4 | 69.9 | 70.8 |
| Cromo | 17.4 | 17.2 | 18.1 | 17.8 |
| Cobalto | 2.5 | 1.8 | 1.8 | 2.3 |
| Oxígeno | 1.9 | 1.6 | 1.3 | – |
| Hierro | 6.4 | 5.6 | 6.0 | 6.0 |
| Niobio | 3.1 | 3.5 | 3.0 | 3.1 |
| Aluminio | 1.1 | – | – | – |

5.2.6.3. Corrosión en caliente a alta temperatura realizado a los recubrimientos elaborados por APS sobre el sustrato de Inconel 718

Los recubrimientos fueron sometidos a corrosión en caliente por el contacto de una sal sobre su superficie a una temperatura de 1050°C durante 40 horas, tal y como se describió en la sección 2.2.4. La superficie de los recubrimientos expuestos a la corrosión en caliente se muestra en la Figura 5.33.

La Figura muestra que los recubrimientos ZA no presentaron ninguna delaminación después del ensayo y su posterior enfriamiento. Sin embargo, el recubrimiento ZA_L presentó un grieta en el centro de la muestra como se puede ver en la Figura 5.33g. El recubrimiento ZA_H presentó ligeros desprendimientos de partículas de su superficie como se puede ver los colores más blancos de su superficie en la Figura 5.33c. Los recubrimientos CSZ presentaron los mayores daños estructurales, ya que en la Figura 5.33a, la muestra CSZ_H presenta una grieta que atravesó toda la superficie generando su delaminación. De igual forma, la muestra CSZ_L (Ver Figura 5.33e) presenta una gran afectación de la sal debido a que el área donde estaba en contacto con ella generó una delaminación radial en el centro de la superficie. Finalmente, los recubrimientos

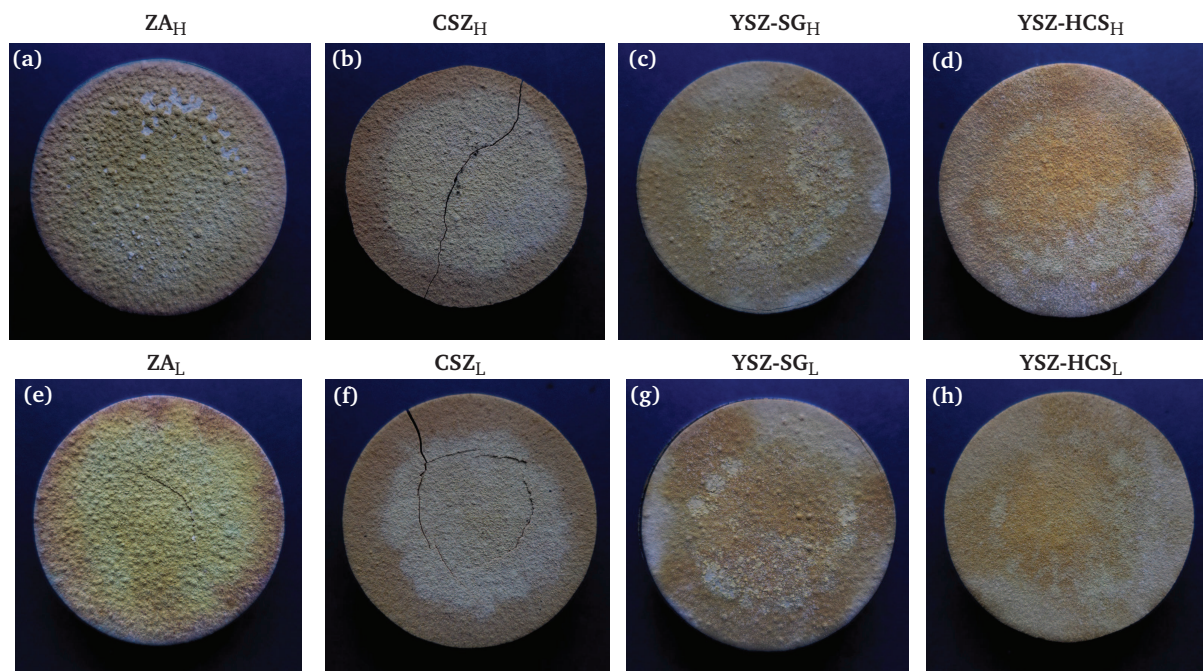


Figura 5.33. Superficie de los recubrimientos expuestos a alta temperatura en un ambiente de $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{V}_2\text{O}_5$: (a) ZA_H , (b) CSZ_H , (b) YSZ-SG_H , (d) YSZ-HCS_H , (e) ZA_L , (f) CSZ_L , (g) YSZ-SG_L , (h) YSZ-HCS_L

YSZ-SG y YSZ-HCS no presentaron la presencia de ninguna grieta ni ninguna delaminación en su superficie, tal y como se evidencia en la Figura 5.33b-d-f-h.

A continuación se presentarán principalmente los resultados de análisis de MEB y EDS realizados a los recubrimientos ZA_L , CSZ_L , YSZ-SG_L y YSZ-HCS_L expuestos a corrosión en caliente, ya que los otros recubrimientos presentaron un comportamiento similar como se verificó en las fotografías de la Figura 5.33.

Los resultados del análisis de la superficie del recubrimiento ZA_L se muestran en la Figura 5.34. Se puede observar que la superficie del recubrimiento cambia totalmente, es decir, no se evidencia la presencia de los splats que forman el recubrimiento (Ver Figura 5.2c). La superficie afectada muestra dos tipos de morfologías que corresponde a cristales que empiezan a sobresalir de la superficie que tienen un tamaño entre $50 - 100 \mu\text{m}$ (Ver Figura 5.34a) mientras que la otra morfología está compuesta de unos finos gránulos con un tamaño menor a $5 \mu\text{m}$ (Ver Figura 5.34c). Según los análisis de EDS realizados a los dos tipos de morfologías (Ver Figura 5.34c-d), los cristales de gran tamaño ($50 - 100 \mu\text{m}$) están compuestos en mayoría por Al y O, mientras que la otra morfología está compuesta principalmente por Zr y O con algunos elementos minoritarios de Hf y Al. Los análisis de EDS no han permitido poner en evidencia sobre la superficie residuos u otros compuestos formados a partir de la sal, ya que no se detectó la presencia de elementos como Na y V que pudieran interactuar con los compuestos

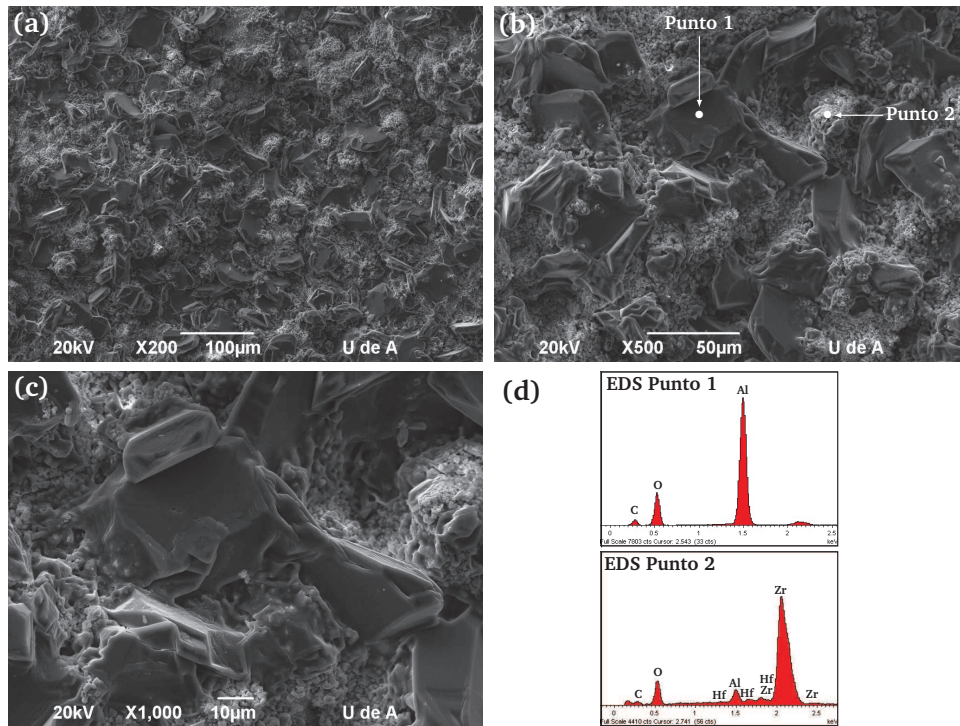


Figura 5.34. Análisis de la superficie del recubrimiento ZA_L después del ensayo de corrosión en caliente (a) 100X (b) 500X (c) 1000X (d) EDS realizados en los puntos 1 y 2

del recubrimiento ($ZrO_2-Al_2O_3$). Además, se puede demostrar que la corrosión en caliente fue capaz de generar la nucleación de la alúmina que estaba dentro de la estructura cristalina de la circonita tetragonal perteneciente al recubrimiento.

De otro lado, los resultados del análisis de la superficie del recubrimiento CSZ_L se muestra en la Figura 5.35, donde se evidencia que el recubrimiento CSZ presenta una estructura diferente a la mostrada antes del tratamiento de corrosión en caliente (Ver Figura 5.3c). Una estructura granular menor a $10\ \mu m$ se puede ver en la Figura 5.35c. La Figura 5.35d expone dos análisis por EDS realizados en la superficie (Ver Figura 5.35b) en donde sólo se detectó la presencia de zonas compuestas de Ce y O. Los EDS no se evidenciaron la presencia de zonas compuestas de Zr, ni tampoco zonas de residuos o nuevos compuestos formados por la interacción del recubrimiento con la sal (Na y V). Similares comportamientos fueron encontrados por Nejadi *et al.* [80] y Ahmadi-Pinadi *et al.* [81].

La superficie del recubrimiento $YSZ-SG_L$ después del ensayo de corrosión en caliente se muestra en la Figura 5.36. Según análisis de EDS (Ver Figura 5.36d), los cristales que se formaron sobre la superficie están compuestos principalmente de itrio, vanadio y oxígeno, lo que evidencia la interacción de la sal con la superficie del recubrimiento. Otro EDS evidencia la presencia de los elementos del recubrimiento Zr y O con trazas de V. El largo de los cristales formados es de

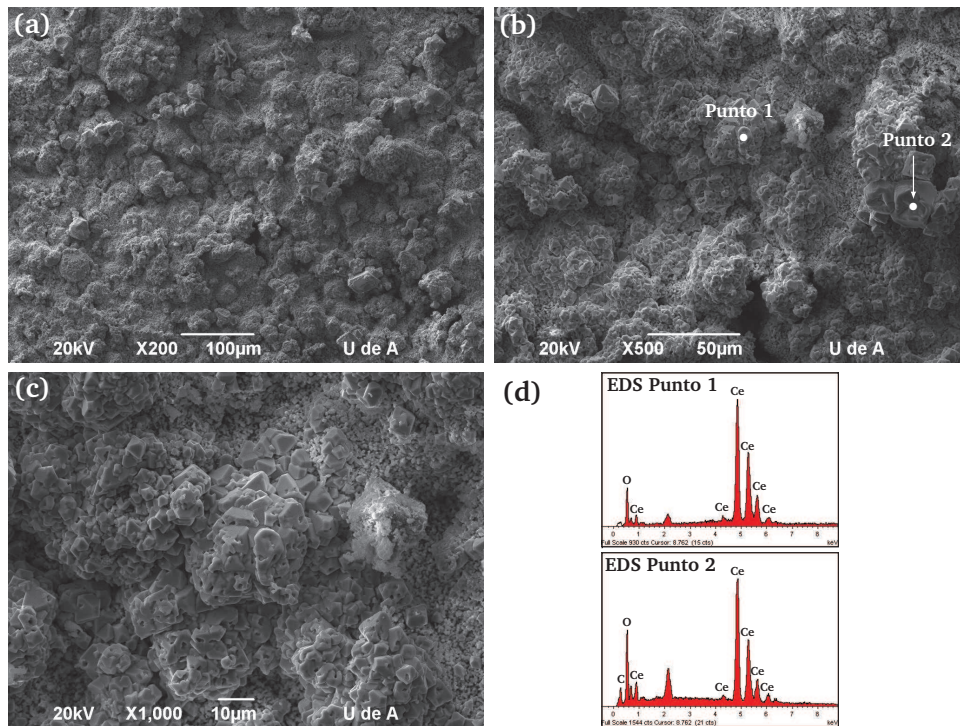


Figura 5.35. Análisis de la superficie del recubrimiento CSZ_L después del ensayo de corrosión en caliente (a) 100X (b) 500X (c) 1000X (d) EDS realizados en los puntos 1 y 2

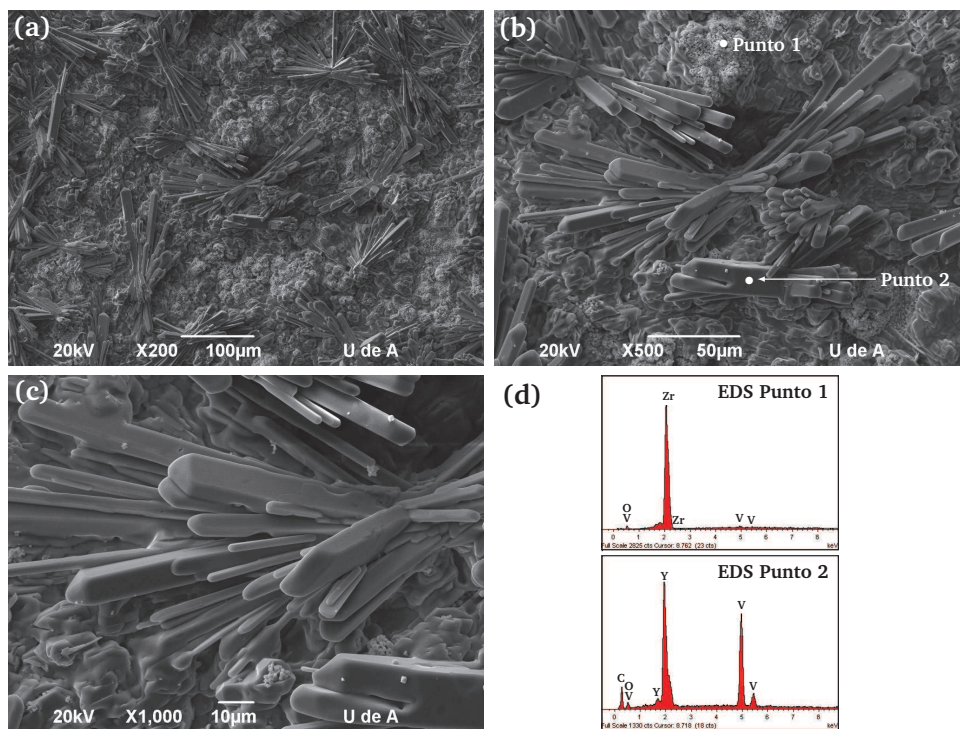


Figura 5.36. Análisis de la superficie del recubrimiento YSZ-SG_L después del ensayo de corrosión en caliente (a) 100X (b) 500X (c) 1000X (d) EDS realizados en los puntos 1 y 2

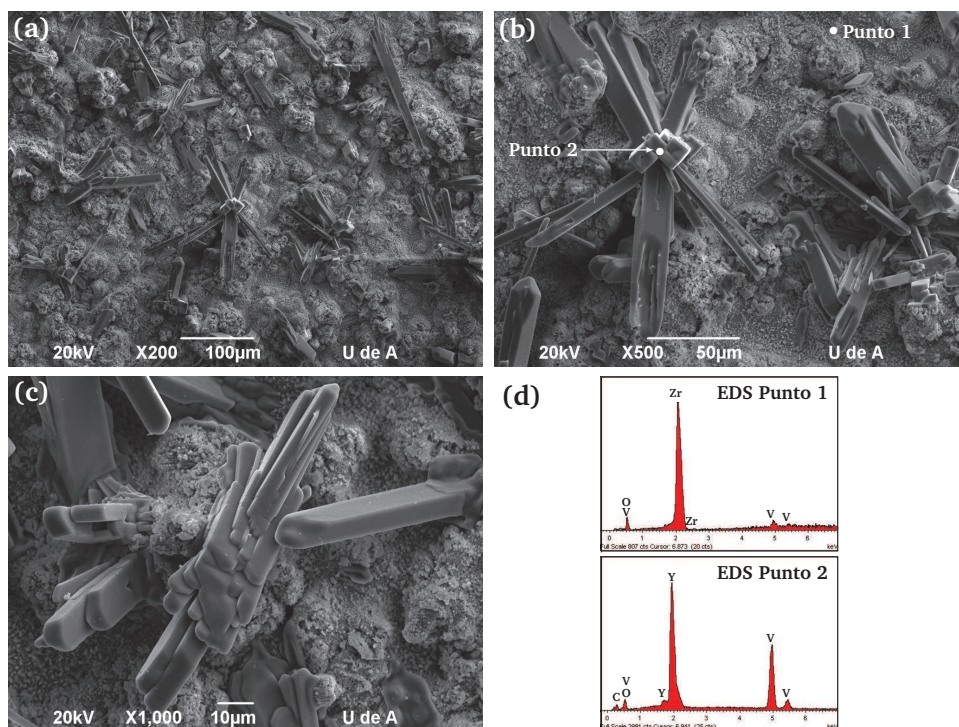


Figura 5.37. Análisis de la superficie del recubrimiento YSZ-HCS_L después del ensayo de corrosión en caliente (a) 100X (b) 500X (c) 1000X (d) EDS realizados en los puntos 1 y 2

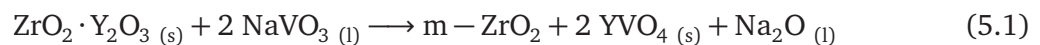
aproximadamente entre 50 – 100 μm y tienen un ancho de aproximadamente entre 1 – 10 μm , como se muestra en la Figura 5.36b-c. Un comportamiento igual se presenta en la superficie del recubrimiento YSZ-HCS_L, la cual se muestra en la Figura 5.37. Según análisis de EDS, los mismos elementos fueron encontrados en los cristales que se forman en la superficie del recubrimiento. Los elementos encontrados fueron itrio, vanadio y oxígeno. Otro análisis de EDS confirma los componentes iniciales del recubrimiento (Zr y O), con ligeras cantidades de vanadio (Ver Figura 5.37d).

A continuación se presentarán los resultados de los análisis de la superficie de los recubrimientos expuesto a la corrosión caliente mediante DRX (Ver Figura 5.38). Las fases identificadas en el difractograma de DRX en la superficie del recubrimiento ZA_L (Ver Figura 5.38a) fueron circona con únicamente estructura monoclinica y alúmina romboédrica ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$). Estos resultados son coherentes con lo encontrado en los análisis de MEB. Además, la superficie no presenta evidencia de fases formadas por las sales con los componentes del recubrimiento. La sal genera la desestabilización de la fase circona tetragonal del recubrimiento ZA, formando cristales de alúmina romboédrica y convirtiendo toda la circona tetragonal en monoclinica. Es importante recalcar que la sal NaVO_3 que se forma a alta temperatura (Ver Ecuación 1.12), no forma

otros compuestos con el recubrimiento pero acelera el proceso de desestabilización de la fase tetragonal a alta temperatura.

Las fases identificadas en el difractograma de DRX en la superficie del recubrimiento CSZ_L (Ver Figura 5.38b) fueron el óxido de cerio con estructura cristalina cúbica (c-CeO₂), circona con estructura cristalina monoclinica y tetragonal. La pequeña intensidad de estas dos fases, en especial la t-ZrO₂, se interpreta como la pequeña cantidad de éstas en la superficie del recubrimiento expuesta a la sal. A pesar que el CeO₂ sólo fue detectado por análisis de EDS en la superficie del recubrimiento CSZ, las fases de m-ZrO₂ y t-ZrO₂ quizás están debajo de la capa que forma este óxido (CeO₂) o no fueron detectadas en el EDS debido a que se presentan en muy pocas cantidades o zonas muy localizadas. La desestabilización de la fase inicial t-(Zr_{0.88}Ce_{0.12})O₂ del recubrimiento genera su delaminación debido principalmente a la formación de las fases m-ZrO₂ y c-CeO₂. Según Nejati *et al.* [80], la delaminación ocurre también debido a las esfuerzos que surgen de la formación de productos de corrosión en caliente. Según Ahmadi-Pinadi *et al.* [81] afirma que la desestabilización del recubrimiento CSZ ocurre por su interacción con la sal NaVO₃ formando el compuesto CeVO₄. Sin embargo, en este estudio no fue evidenciado la formación de este compuesto. La delaminación también puede ocurrir por el cambio de volumen que sufre el material cuando cambia de fase de circona tetragonal a circona monoclinica sobre todo cuando se calienta o enfría el material.

Las fases identificadas en el difractograma de DRX en la superficie del recubrimiento YSZ-SG_L (Ver Figura 5.38c) fueron el vanadato de itrio (YVO₄) con una estructura tetragonal, circona monoclinica (m-ZrO₂) y picos de baja intensidad de la fase circona tetragonal (t-ZrO₂). La formación de la fase de YVO₄ se debe a la interacción de la sal que se forma a alta temperatura (NaVO₃) con el estabilizante de la circona (Y₂O₃), como se muestra en la reacción 5.1.



Esta reacción fue propuesta por Ghasemi *et al.* [162] y además menciona que el compuesto Na₂O no fue detectado en el EDS, al igual que en esta tesis, posiblemente a que tuvo un proceso de volatilización o sublimación. Además el investigador sugiere que el NaVO₃ fundido sólo aumentó la movilidad de los átomos y mejora la difusión de la itria.

Como se puede observar en la Figura 5.38d, las mismas fases fueron identificadas en el recubrimiento YSZ-HCS_L pero se presenta una mayor intensidad en los picos de la circona monoclinica. Esto quiere decir que hay mayor cantidad de fase monoclinica en recubrimiento YSZ-HCS_L que en el recubrimiento YSZ-SG_L. Esto se pudo haber debido a que el recubrimiento

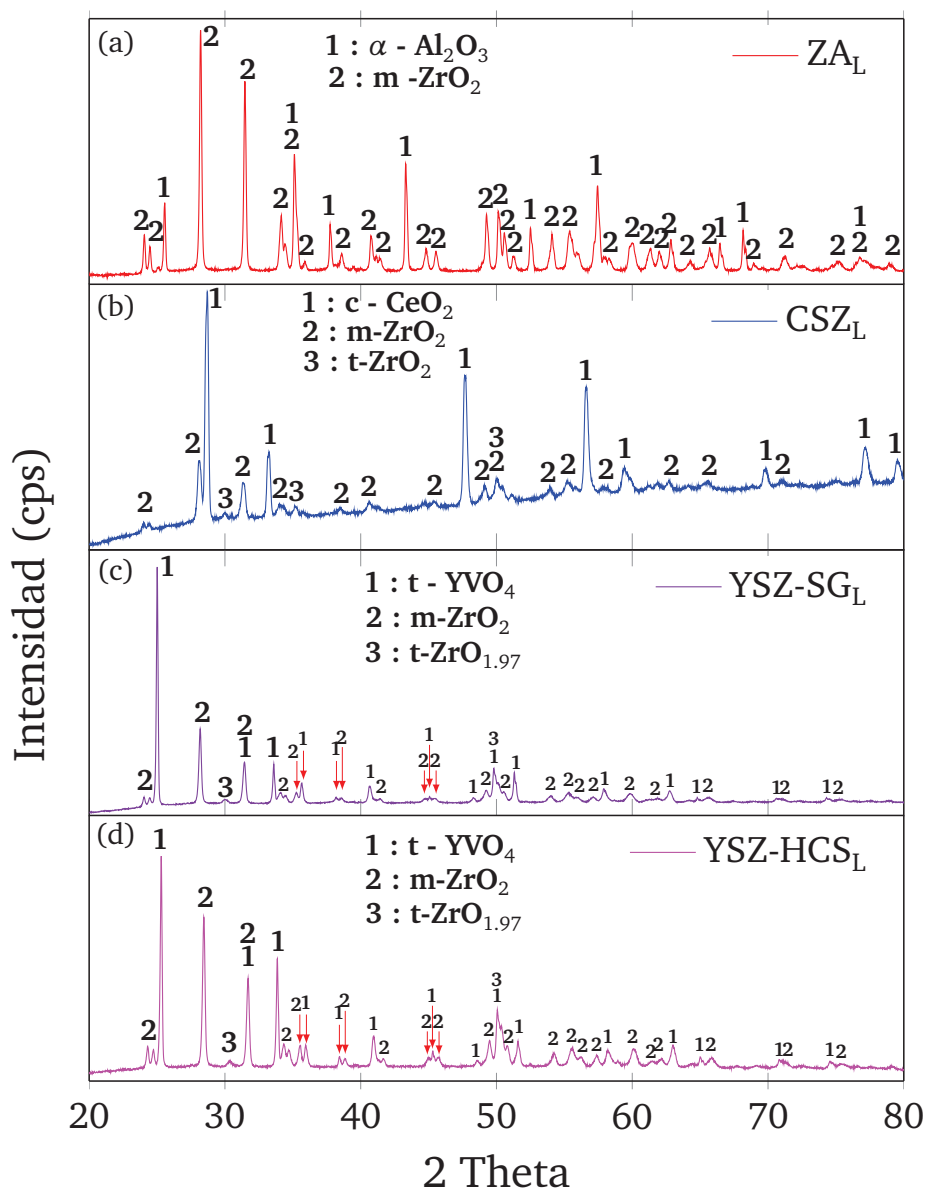


Figura 5.38. DRX de la superficie de los recubrimientos sometidos a corrosión en caliente: (a) ZA_L (b) CSZ_L (c) YSZ-SG_L y (d) YSZ-HCS_L

HCS inicialmente tenía mayor cantidad de circona monoclinica que el recubrimiento YSZ-SG. De la misma forma, el recubrimiento YSZ-HCS presentó la formación del mismo compuesto en su superficie (YVO_4) que el recubrimiento YSZ-SG.

Resumen

Un resumen de todas las características más importantes de los recubrimientos elaborados por APS se muestran en la Tabla 5.15. Los código “L” y “H” en la Tabla se refieren al bajo y alto espesor de la capa de anclaje de $NiCrAlCo-Y_2O_3$ del sistema, respectivamente.

Tabla 5.15. Resumen de la características más importantes de los recubrimientos elaborados por APS

| Característica | Recubrimiento Cerámico | | | |
|--|--|--|---|---|
| | ZA | GSZ | YSZ-SG | YSZ-HCS |
| Microestructura (dentro de las lamelas) | Densa bien fundida | Columnar | Columnar | Columnar |
| Fases | t-ZrO ₂ , m-ZrO ₂ y Al ₂ O ₃ -α | t-Zr _{0.88} Ce _{0.18} O ₂ m-ZrO ₂ c-CeO ₂ | t-Zr _{0.88} Y _{0.12} O ₂ m-ZrO ₂ | t-Zr _{0.88} Y _{0.12} O ₂ m-ZrO ₂ |
| Composición química por FRX del elemento diferente a la ZrO ₂ (% en peso) | 36% Al ₂ O ₃ | 17% CeO ₂ | 7.5% Y ₂ O ₃ | 7% Y ₂ O ₃ |
| Porosidad (%) | L: 5.4 H: 7.3 | L: 4.0 H: 5.9 | L: 5.6 H: 3.3 | L: 7.5 H: 7.5 |
| Microdureza (HV _{300g}) | L: 1033 H: 1019 | L: 690 H: 830 | L: 981 H: 990 | L: 760 H: 760 |
| Resistencia al desgaste (mm ³ · N ⁻¹ · m ⁻¹) | 4.6 · 10 ⁻⁵ | 33 · 10 ⁻⁵ | 91 · 10 ⁻⁵ | 48 · 10 ⁻⁵ |
| Resistencia a la polarización a los 21 días (Ω · cm ²) | 271700 | 82600 | 23240 | 64430 |
| Resistencia al choque térmico a 1020°C | L: 9 H: 6 | L: 116 H: >400 | L: >400 H: >400 | L: 88 H: 176 |
| Ensayo de oxidación isotérmica a 1050°C durante 200h | TGO compuesto de Cr, O, Ni y Al con espesor entre 1 – 10 μm. Capa de anclaje elementos adicionales de Fe (≈6%) y Nb (3-3.6%) | | | |
| Superficie después del ensayo de corrosión en caliente a 1050°C durante 40h | Ligeras grietas | Fracturas apreciables, desprendimientos del recubrimiento | Ningún cambio apreciable | Ningún cambio apreciable |
| Fases encontradas después del ensayo de corrosión en caliente | m-ZrO ₂ Al ₂ O ₃ -α | m-ZrO ₂ c-CeO ₂ t-ZrO ₂ | t-YVO ₄ m-ZrO ₂ t-ZrO _{1.97} | t-YVO ₄ m-ZrO ₂ t-ZrO _{1.97} |

Resultados y discusión: Recubrimientos elaborados por proyección térmica por plasma a partir de suspensiones

Al igual que el capítulo anterior, este capítulo está organizado en dos partes: en la primera parte se describe los ensayos preliminares y recubrimientos elaborados por plasma a partir de suspensiones (SPS) sobre el sustrato de *acero al carbono* AISI/SAE 12L15 y en la segunda parte se expone los resultados de las propiedades de los recubrimientos elaborados por SPS elaborados sobre el sustrato de *Inconel 718*. Adicionalmente, se presenta los resultados del comportamiento a alta temperatura de estos recubrimientos. Los polvos de tamaño nanométrico utilizados para preparar la suspensión se muestran en la Tabla 6.1. Algunas mezclas entre ellos fueron realizadas para obtener la composición química deseada.

Tabla 6.1. Polvos utilizados para preparar las suspensiones y su código

| Código | Composición química de los polvos | Fabricante |
|---------------|-----------------------------------|----------------------------|
| 8YSZ-Al | 8 % en mol de Y_2O_3 | UCM Advanced ceramics GmbH |
| 8YSZ-US | 8 % en mol de Y_2O_3 | US Research Nanomaterials |
| 3YSZ-Al | 3 % en mol de Y_2O_3 | UCM Advanced ceramics GmbH |
| 3YSZ-US | 3 % en mol de Y_2O_3 | US Research Nanomaterials |
| Al_2O_3 -US | 100 % Al_2O_3 | US Research Nanomaterials |

6.1. Recubrimientos elaborados por SPS utilizando como sustrato un acero al carbono

6.1.1. Elaboración de los recubrimientos por proyección térmica por plasma (SPS)

Basados en la poca literatura para elaborar estos tipos de recubrimientos [45, 48, 115, 163, 164], se realizaron cuatro ensayos preliminares sin capa de anclaje utilizando los diferentes parámetros de proyección como se muestra en la Tabla 6.2. Las suspensiones fueron preparadas según Bacciochini [22] con un 10 y 20 % en peso y 1.5 y 2.1 % de dispersante respectivamente.

Tabla 6.2. Condiciones de proyección térmica de los ensayos preliminares para realizar los recubrimientos por SPS

| Cond. | Intensidad (A) | Distancia de proyección (mm) | Relación de flujo de gases (l/min) | Temperatura de precalentamiento (°C) | Tiempo de proyección (min) | Porcentaje de sólidos en la suspensión (%) |
|-------|----------------|------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------|--|
| 1 | 500 | 40 | Ar-H ₂ : 45/15 | 300 | 4 | 10 |
| 2 | 500 | 30 | Ar-H ₂ : 45/15 | 300 | 1:30 | 20 |
| 3 | 600 | 30 | Ar-He: 40/20 | 300 | 2+2+2 | 10 |
| 4 | 500 | 30 | Ar-He: 40/20 | 200 | 1+1+1+1 | 20 |

Adicionalmente, en los cuatro experimentos es importante precisar que se utilizó sustratos de acero al carbono (12L15) con un acabado espejo y el polvo 8YSZ-Alemania para preparar la suspensión en etanol. El tiempo utilizado para la condición 4 fue de 4 min en total con paradas cada minuto esperando que el sustrato no sobrepasara los 400°C y luego esperando que su temperatura disminuyera a $\approx 200^\circ\text{C}$. Todos los equipos para elaborar el recubrimiento por SPS, se describieron en la sección 2.1.2. Todos los ensayos fueron realizados con la antorcha F4 con un diámetro de 7 mm. La microestructura de los recubrimientos elaborados en las condiciones de proyección 1, 2 y 4 se muestran en la Figura 6.1.

La microestructura del recubrimiento con la condición 3 no fue mostrada ya que no se evidenció la presencia de ninguna capa. Las micrografías de las condiciones 1 y 2 muestran una irregularidad y desprendimientos en el recubrimiento. De acuerdo a las cuatro condiciones de la Tabla 6.2, se pudo observar mediante inspección visual que la superficie de los recubrimientos obtenidos que las tres primeras condiciones mostraron un excesivo calentamiento del sustrato lo que

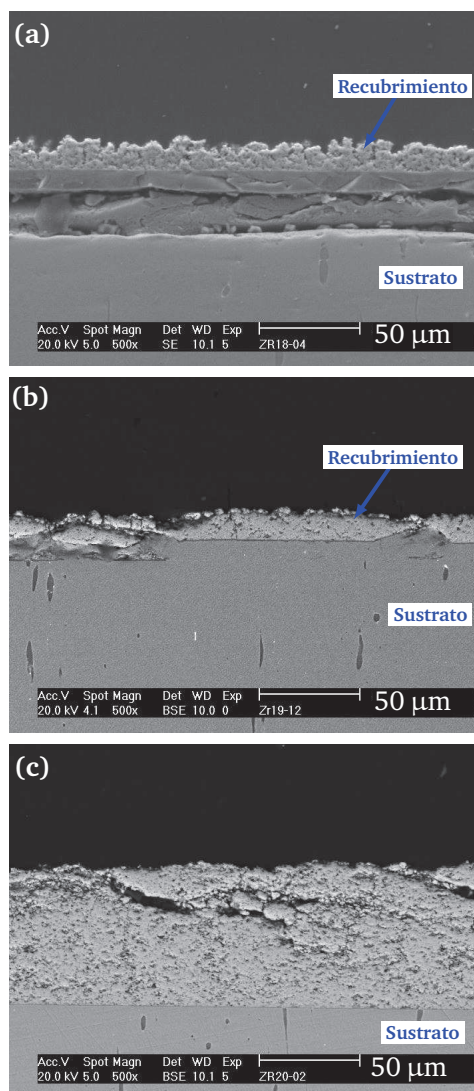


Figura 6.1. Microestructura de los recubrimientos elaborados por SPS con la suspensión a base del polvo nanométrico 8YSZ-Alemania y de acuerdo a las condiciones de proyección de la Tabla 6.2:
(a) Condición 1, (b) Condición 2 y (c) Condición 4

originaba demasiados esfuerzos residuales que desprendían grandes zonas del recubrimiento. Las principales razones por las cuales se originó este fenómeno fueron: la alta entalpía que tiene la mezcla de gases Ar-H₂ que generaba un calentamiento excesivo del sustrato, la cercana distancia entre la antorcha y el sustrato (3 – 4 cm) y la alta susceptibilidad a la oxidación y el alto coeficiente de dilatación térmica del acero.

La Figura 6.1c muestra que los mejores parámetros de proyección térmica de los evaluados corresponde a la condición 4 debido a que se obtiene un recubrimiento con una microestructura

homogénea y de mayor espesor. Por consiguiente, se decidió continuar elaborando los recubrimientos con la condición 4. El tiempo de proyección se realizó en intervalos de un minuto, esperando que el sustrato no superara una temperatura de 400°C. También, más adelante se presentarán recubrimientos con las mismas condiciones pero se cambió la distancia de proyección a 50 mm logrando también resultados satisfactorios.

A continuación se presentarán la microestructura de los recubrimientos elaborados sobre el sustrato de acero al carbono, el cual fue utilizado para realizar pruebas preliminares debido al bajo costo de este sustrato y tratar de encontrar parámetros de proyección obteniendo microestructuras homogéneas en los recubrimientos.

6.1.2. Microestructura de los recubrimientos elaborados por SPS sobre el sustrato de acero al carbono

Dos polvos de circonita estabilizada con 8% en mol de itria (8YSZ) de dos diferentes fabricantes y dos distancias de proyección fueron utilizados para elaborar los recubrimientos sobre el sustrato de acero al carbono, como se muestra en la Tabla 6.3, donde además se indica la codificación de las muestras. Antes de la proyección de la suspensión, una capa de anclaje de NiCrAlCo-Y₂O₃ de un espesor aproximado de 320 ± 15 μm fue elaborado sobre el sustrato de acero como en las muestras elaboradas por APS. Los parámetros de elaboración de esta capa fueron los mismos utilizados en el proceso APS y estos fueron mostrados en el Capítulo 5 (Ver Tabla 5.2). Sin embargo, como lo requiere la técnica de SPS para una mejor adherencia del recubrimiento, la capa de anclaje de NiCrAlCo-Y₂O₃ fue previamente preparada mediante un pulido con un acabado espejo (Ra < 0.1 μm).

Tabla 6.3. Codificación y distancia de proyección de los recubrimientos elaborados por SPS con una suspensión a base de polvos nanométricos 8YSZ

| Código de los recubrimientos | Tipo de polvo nanométrico de la suspensión | Distancia entre la antorcha y el sustrato (cm) |
|------------------------------|--|--|
| 8YSZ-Al _{3 cm} | 8YSZ-Alemania | 3 |
| 8YSZ-US _{3 cm} | 8YSZ-US | 3 |
| 8YSZ-Al _{5 cm} | 8YSZ-Alemania | 5 |
| 8YSZ-US _{5 cm} | 8YSZ-US | 5 |

La microestructura de la sección transversal de los recubrimientos realizados muestra una influencia de la distancia de proyección (Ver Figura 6.23) en su microestructura. A una distancia

de 5 cm, los recubrimientos presentan una mayor porosidad y además un menor espesor (apenas la mitad de los recubrimientos de 3 cm: $25\ \mu\text{m}$) y esto fue presentado en los dos tipos de suspensiones utilizadas (Ver Figura 6.23c y d). Este fenómeno puede ser debido a la solidificación de las partículas durante el trayecto de la proyección térmica y no llegaron a la superficie de la muestra para formar el recubrimiento. Los recubrimientos 8YSZ-Al_{3 cm} y 8YSZ-US_{3 cm} elaborados a una distancia de 3 cm tienen una estructura más homogénea, más densa y un espesor aproximado de $55 - 60\ \mu\text{m}$ (Ver Figura 6.23a y b). Estos resultados indican que la distancia de proyección es un parámetro importante para la realización de recubrimientos por SPS con el objetivo de obtener una capa de mayor espesor con una estructura más homogénea y con una baja porosidad. La observación de los recubrimientos 8YSZ-Al y 8YSZ-US no permitieron mostrar una influencia de la materia prima en su microestructura.

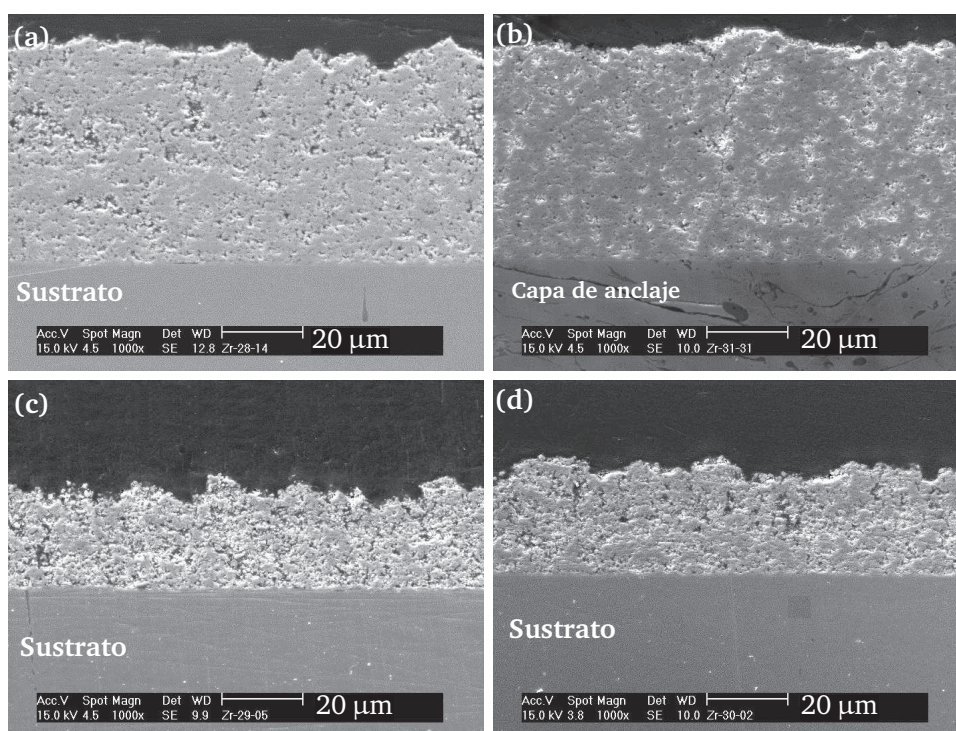


Figura 6.2. Microestructura de la sección transversal de los recubrimientos 8YSZ elaborados por SPS (a) 8YSZ-Al_{3 cm} (b) 8YSZ-US_{3 cm}, (c) 8YSZ-Al_{5 cm} y (d) 8YSZ-US_{5 cm}

Las dos fases identificadas a partir de los difractogramas de DRX son de las mismas proporciones para todos los recubrimientos, como se muestra en la Figura 6.3. La fase más importante en los recubrimientos es la circonita con estructura tetragonal con fórmula $\text{Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.18}\text{O}_{1.91}$ proveniente de la materia prima y la fase de muy baja proporción es la circonita monoclínica (m-ZrO_2), la cual se origina por el rápido enfriamiento en el proceso de la elaboración de los recubrimientos.

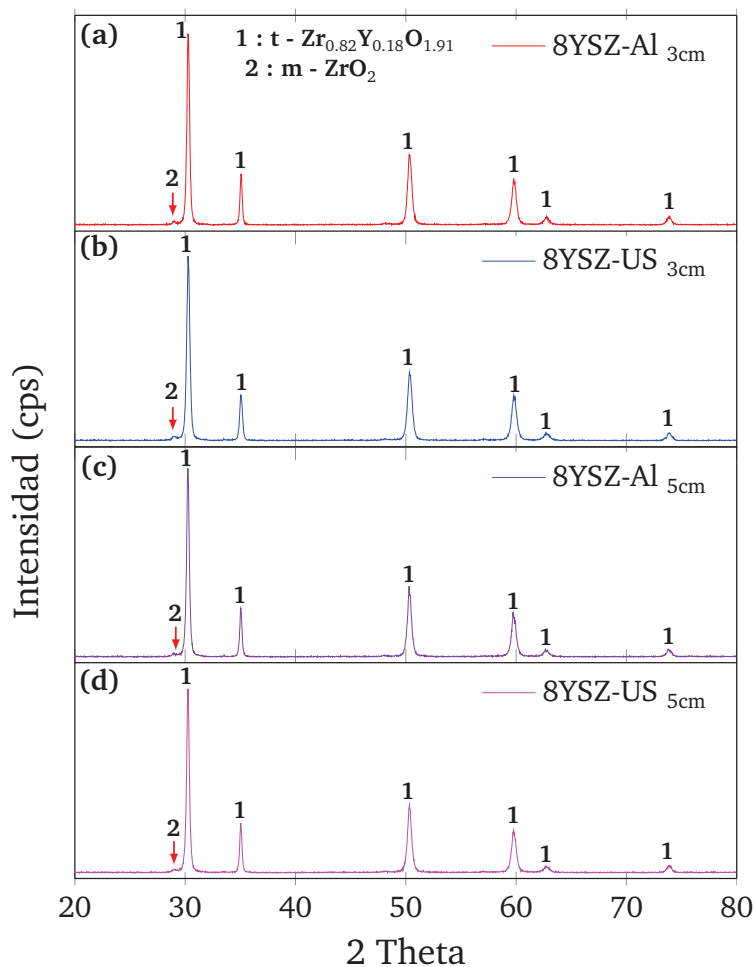


Figura 6.3. DRX de los recubrimientos de 8YSZ elaborados por SPS

A continuación se presentarán los resultados de los recubrimientos elaborados sobre el sustrato de Inconel 718 con una capa de anclaje de NiCrAlCo-Y₂O₃ pulida (acabado espejo). Estos recubrimientos fueron elaborados a una distancia de proyección de 3 cm teniendo el objetivo de lograr una estructura homogénea y de gran espesor en ellos. Los parámetros de proyección térmica fueron indicados en la Tabla 6.2 (Condición 4). Los parámetros de la elaboración de la capa de anclaje fueron los mismos utilizados en el proceso de APS (Ver Tabla 5.2).

6.2. Recubrimientos elaborados por SPS utilizando como sustrato la superaleación Inconel 718

Cinco recubrimientos fueron elaborados a partir de diferentes suspensiones con partículas nanométricas y su codificación es indicada en la Tabla 6.4.

Tabla 6.4. Codificación de los recubrimientos elaborados por SPS sobre el sustrato de Inconel 718 con la capa de NiCrAlCo-Y₂O₃ pulida

| Código de los recubrimientos por SPS | Polvos nanométricos utilizados para las suspensiones |
|--|---|
| 8YSZ-Al | 8YSZ-Alemania |
| 8YSZ-US | 8YSZ-US |
| 4.5YSZ-Al | 8YSZ-Alemania + 3YSZ-Alemania* |
| 4.5YSZ-US | 8YSZ-US + 3YSZ-US* |
| 8YSZ-Al + Al ₂ O ₃ | 8YSZ-Al + 36% en peso de Al ₂ O ₃ * |

*Mezcla estequiométrica

La composición química de la suspensión de 4.5% en mol de Y₂O₃ (8% en peso de Y₂O₃) para cada fabricante de polvos (Al y US) fue preparada mezclando estequiométricamente los polvos 8YSZ y 3YSZ (37.3% en peso de 8YSZ y 62.7% en peso de polvo de 3YSZ). Esta composición para las suspensiones fue fabricada ya que generalmente los recubrimientos usados como barreras térmicas elaboradas por APS tienen una composición similar a ésta (7-8% en peso de Y₂O₃).

La microestructura, las fases, la porosidad, la microdureza, la resistencia a la corrosión y el comportamiento a alta temperatura de estos recubrimientos serán presentados en las siguientes secciones.

6.2.1. Microestructura de los recubrimientos elaborados por SPS sobre el sustrato de Inconel 718

En la Tabla 6.5 se muestran los espesores de los recubrimientos obtenidos por SPS con las mismas condiciones de proyección. Las tres primeras composiciones tienen un espesor similar, en cambio la composición del recubrimiento 4.5YSZ-US obtenido a partir de la suspensión de los polvos del fabricante US Research Nanomaterials presentó un bajo espesor. Esto puede explicarse por la dificultad de obtener una suspensión homogénea y estable a pesar de los ensayos preliminares realizados, ya que la suspensión tuvo la tendencia a tener altas velocidades

de sedimentación generando problemas en la inyección. Su rápida sedimentación comparada con la suspensión elaborada con los polvos de composición 4.5YSZ-Al del fabricante UCM Advanced Ceramics pudo deberse a su bajo tamaño de partícula (40 nm) lo que generaba una alta tensión superficial y la formación de aglomerados, a pesar del estudio de la cantidad de dispersante analizada en trabajos anteriores [22, 45, 48, 115].

Al contrario, el recubrimiento de 8YSZ-Al + Al₂O₃ obtuvo un mayor espesor debido a la mayor estabilidad de la suspensión. Sin embargo, la alta dispersión de los datos ($\pm 12 \mu\text{m}$) comparada con los otros recubrimientos es debido a la rugosidad más grande que presenta su superficie y que se podrá observar más adelante en su microestructura transversal.

Tabla 6.5. Espesor de los recubrimientos obtenidos por la técnica de SPS

| Recubrimientos por SPS | Espesor obtenido (μm) |
|--|------------------------------------|
| 8YSZ-Al | 90 \pm 4 |
| 8YSZ-US | 83 \pm 2 |
| 4.5YSZ-Al | 88 \pm 3 |
| 4.5YSZ-US | 50 \pm 2 |
| 8YSZ-Al + Al ₂ O ₃ | 125 \pm 12 |

La sección transversal del recubrimiento 8YSZ-Al (Ver Figura 6.4) muestra una estructura homogénea con una porosidad apreciable y una baja densidad de grietas. En las micrografías de la Figura 6.4b y c se muestra que el recubrimiento exhiben un microestructura *bimodal*, es decir, presenta zonas de una elevada fusión en las lamelas y zonas donde se preserva la estructura nanométrica proveniente del polvo de partida. El análisis por EDS (Figura 6.4d) indica la presencia de los elementos Zr, O, Y y Hf.

La sección transversal del recubrimiento 8YSZ-US (Figura 6.5) muestra que el recubrimiento también presenta una estructura bimodal con zonas totalmente fundidas y zonas que preservan la estructura nanométrica proveniente de su materia prima (8YSZ-US), como se puede observar en las micrografías de la Figura 6.5b, c y d. El análisis por EDS mostró la presencia de los mismos elementos Zr, Y, O y Hf del polvo de partida.

Comparando los dos recubrimientos de la misma composición se puede decir que el recubrimiento 8YSZ-US posee una mayor cantidad de zonas nanométricas y que de acuerdo a algunas magnificaciones, las zonas nanométricas del recubrimiento 8YSZ-US poseen un tamaño de grano más pequeño que las del recubrimiento 8YSZ-Al, lo cual está muy relacionado con el tamaño de partícula de su materia prima.

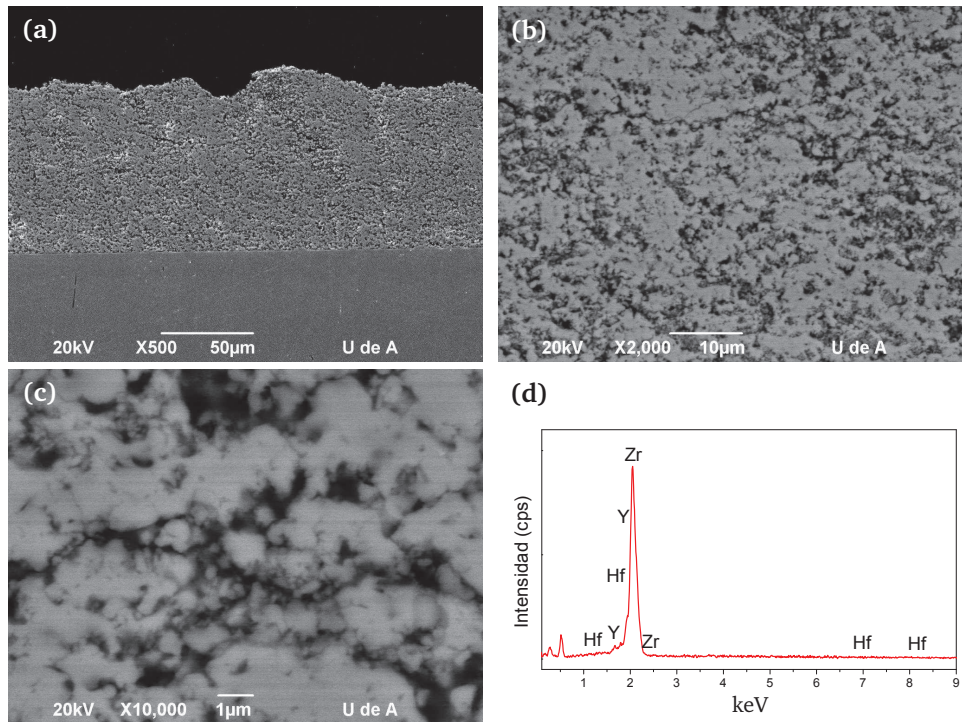


Figura 6.4. Sección transversal del recubrimiento 8YSZ-Al elaborado por SPS (a) Vista de la interfase, (b) y (c) Ampliación de la capa cerámica, (d) EDS realizado a toda la zona de la micrografía (b) de 2000X

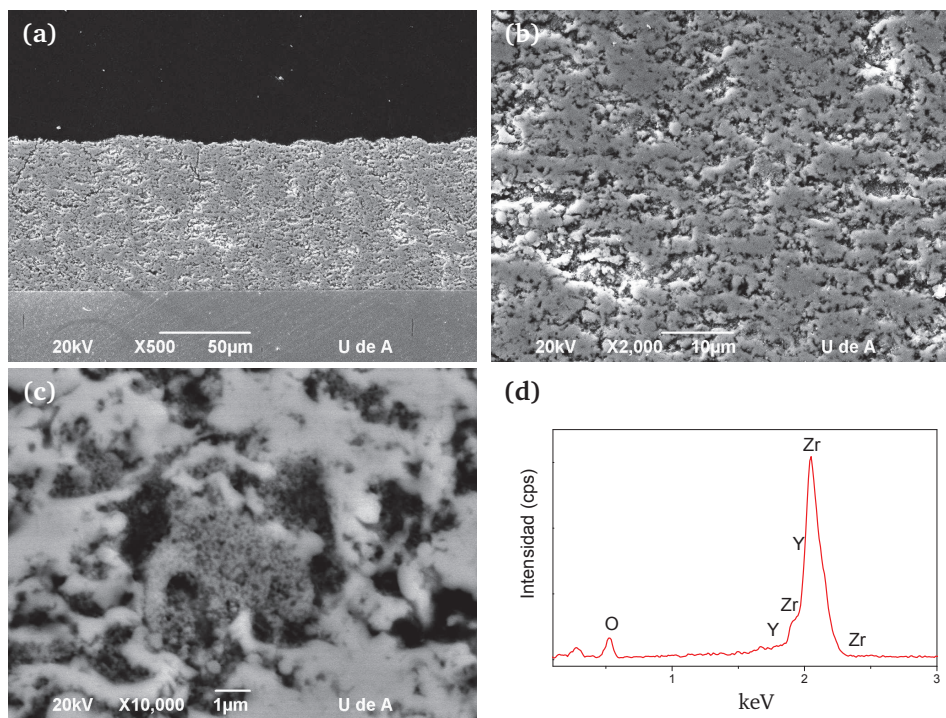


Figura 6.5. Sección transversal del recubrimiento 8YSZ-US elaborado por SPS (a) Vista de la interfase, (b) y (c) Ampliación de la capa cerámica, (d) EDS realizado a toda la zona de la micrografía (b) de 2000X

La sección transversal del recubrimiento 4.5YSZ-Al (Figura 6.6) muestra también una estructura bimodal, compuesta de zonas fundida y otras semifundidas correspondientes a zonas nanoestructuradas provenientes de las partículas que se semifundieron durante su tratamiento dentro del jet de plasma. Este recubrimiento es el que presenta la mayor cantidad de zonas nanoestructuradas de los cinco tipos de recubrimientos elaborados. Los elementos detectados por EDS (Ver Figura 6.6e) son los mismos que los de su materia prima.

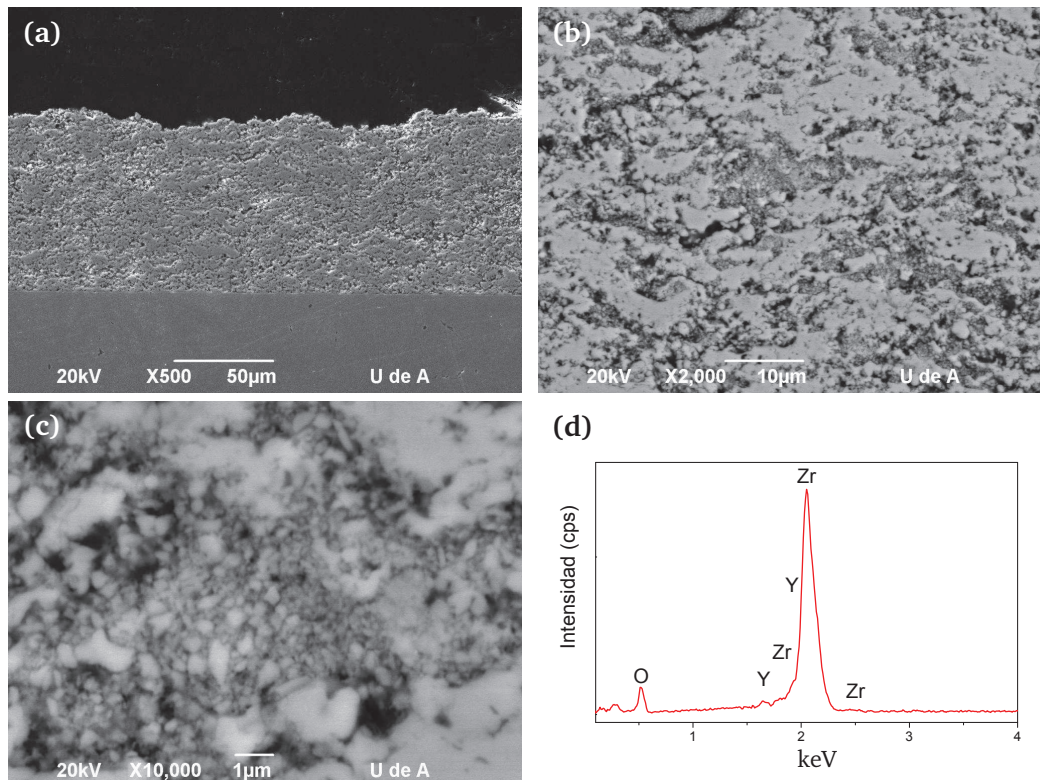


Figura 6.6. Sección transversal del recubrimiento 4.5YSZ-Al elaborado por SPS (a) Vista de la interfase, (b) y (c) Ampliación de la capa cerámica, (d) EDS realizado a toda la zona de la micrografía (b) de 2000X

La sección transversal del recubrimiento 4.5YSZ-US (Figura 6.7) presentó muy poca cantidad de zonas nanoestructuradas (Ver flechas en la Figura 6.7c) y por consiguiente, toda su estructura tiene un alto grado de fusión. Una de las posibles razones que pudo haber originado esta alta fusión fue la excesiva aglomeración que presentó la suspensión durante su elaboración. Sin embargo, el recubrimiento es homogéneo y no presenta una porosidad excesiva y tampoco se evidencia la presencia de grietas. De la misma manera, se verificó la composición elemental del recubrimiento mediante un análisis de EDS (Ver Figura 6.7d), el cual mostró la presencia de los mismos elementos Zr, Y, Hf y O de su materia prima.

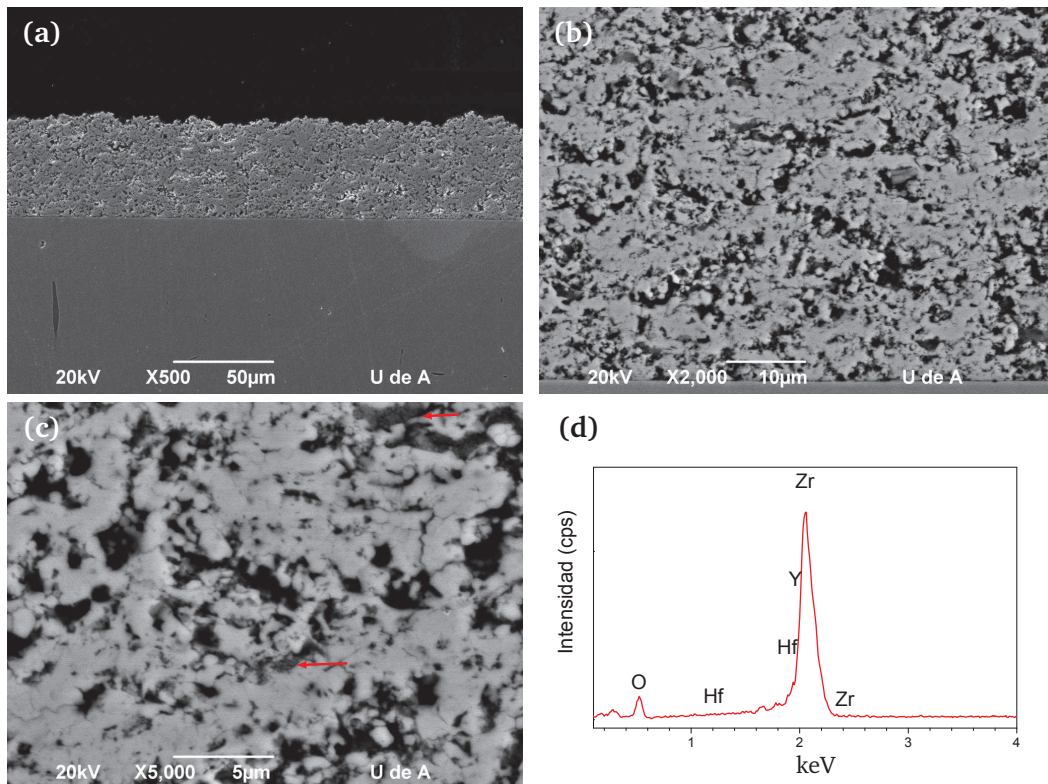


Figura 6.7. Sección transversal del recubrimiento 4.5YSZ-US elaborado por SPS (a) Vista de la interfase, (b) y (c) Ampliación de la capa cerámica, (d) EDS realizado a toda la zona de la micrografía (b) de 2000X

La sección transversal del recubrimiento de 8YSZ-Al + Al₂O₃ elaborado por SPS se muestra en la Figura 6.8. La micrografía mostrada en la Figura 6.8b fue tomada en el modo de electrones electrodispersados (BSE-izquierda) y secundarios (SE-derecha) en la cual se puede ver en la imagen BSE que el recubrimiento está formado por finas lamelas de color blanco y otras con diferentes tonalidades de gris. También se encuentra partículas no fundidas embebidas en algunas lamelas (Ver Figura 6.8c). Estos resultados en su microestructura, es similar a lo encontrado en los recubrimientos de ZrO₂-Al₂O₃ elaborados por APS con el polvo micrométrico, pero lógicamente el recubrimiento elaborado por SPS posee lamelas más pequeñas, casi poco perceptibles (menores a 1 µm). El análisis por EDS realizado en el interior del recubrimiento (Ver Figura 6.8d, punto 1) indica que las lamelas están compuestas de una mezcla entre la ZrO₂ y la Al₂O₃. Debido a que las partículas blancas dentro de la microestructura son muy pequeñas (< 1 µm), fue difícil realizar un análisis EDS para conocer exactamente su composición pero según la forma angular de estas podrían corresponder a partículas provenientes del polvo de su materia prima 8YSZ-Al.

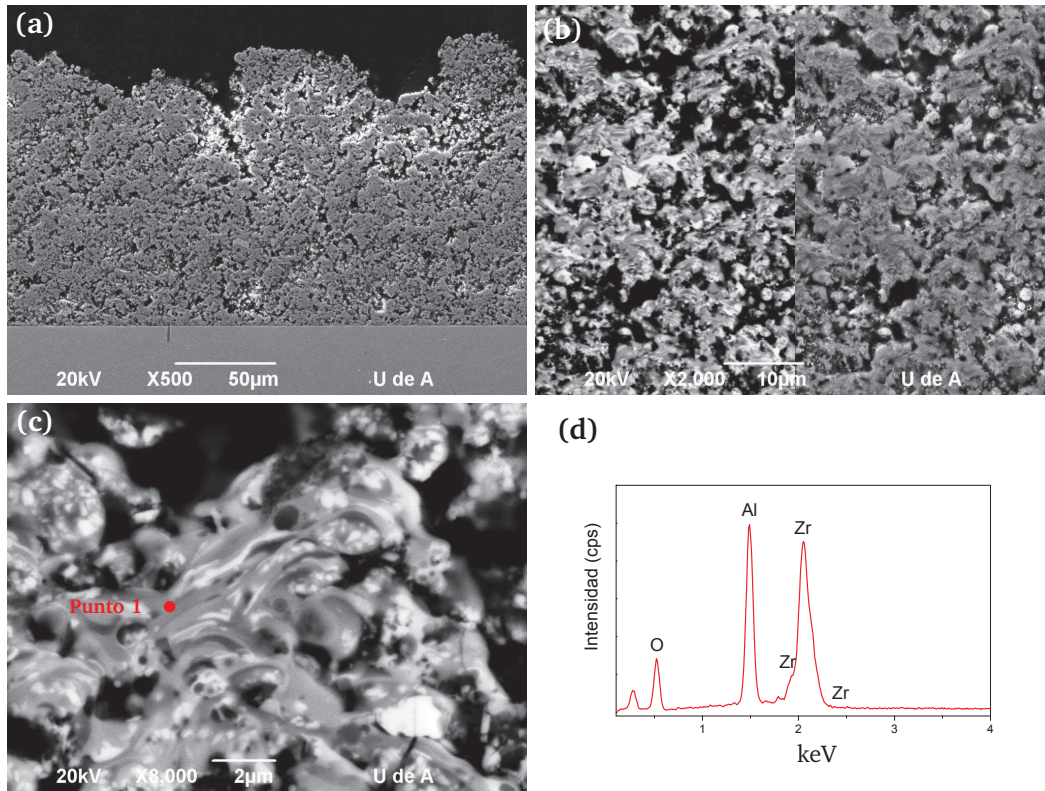


Figura 6.8. Sección transversal del recubrimiento 8YSZ-Al + Al₂O₃ elaborado por SPS (a) Vista de la interfase, (b) y (c) Ampliación de la capa cerámica, (d) EDS realizado al punto 1

Los resultados de la FRX realizado a los recubrimientos por SPS son mostrados en la Tabla 6.6. En ella se puede observar que las composiciones de los recubrimientos 8YSZ corresponden a un porcentaje en peso de Y₂O₃ cercano al del polvos utilizado como materia prima. El porcentaje en peso de Y₂O₃ de los recubrimientos de 4.5YSZ es igualmente cercano al calculado para lograr la mezcla de la materia prima utilizada para su elaboración, la cual fue una suspensión de 8% en peso de Y₂O₃ (4.5YSZ).

Por el contrario, los resultados de FRX del recubrimiento 8YSZ-Al + Al₂O₃ muestran que la misma relación entre la circona-itra (8YSZ) pero la cantidad de alúmina es baja con respecto a la calculada, ya que se utilizó un 36% en peso. Esto pudo deberse a que la alúmina presentó una mayor velocidad de sedimentación durante la elaboración del recubrimiento que generó que se aumentara el porcentaje de YSZ. A pesar de esto, se seguirá utilizando el código establecido inicialmente para el recubrimiento.

Tabla 6.6. Resultados de los análisis por FRX realizados a los recubrimientos elaborados por SPS sobre una sustrato de Inconel 718 con una capa de NiCrAlCo-Y₂O₃ pulida

| Recubrimiento SPS | Elementos (% en peso) | | | | |
|--|-----------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|-------|
| | ZrO ₂ | Y ₂ O ₃ | HfO ₂ | Al ₂ O ₃ | Otros |
| 8YSZ-Al | 84.74 | 12.29 | 1.49 | 0.21 | 1.27 |
| 8YSZ-US | 84.81 | 12.48 | 1.54 | 0.25 | 0.92 |
| 4.5YSZ-Al | 90.39 | 7.69 | 1.47 | 0.45 | – |
| 4.5YSZ-US | 89.88 | 7.93 | 1.74 | 0.45 | – |
| 8YSZ-Al + Al ₂ O ₃ | 62.03 | 8.91 | 0.97 | 28.09 | – |

6.2.2. Fases de los recubrimientos elaborados por SPS sobre el sustrato de Inconel 718

Los difractogramas de DRX de los recubrimientos elaborados por SPS sobre el sustrato de Inconel con una capa de NiCrAlCo-Y₂O₃ (Figura 6.9) presentan la fase tetragonal con fórmula química de Zr_{0.82}Y_{0.18}O_{1.91} en una gran proporción en todos los recubrimientos. Una pequeña intensidad de la fase circona monoclinica (m-ZrO₂) es presentada en los recubrimientos de 8YSZ y 4.5YSZ, donde la más gran cantidad fue encontrada en el recubrimiento 4.5YSZ-US (Ver Figura 6.9d), ya que en su difractograma es más evidente los picos en los ángulos de 2θ igual a 28.2° y 31.4°.

En los recubrimientos de 4.5YSZ, a pesar que fueron fabricados a partir de una suspensión con una gran cantidad del polvo de 3YSZ (62.7%), éstos presentaban una muy baja cantidad de la fase m-ZrO₂ proveniente de esta materia prima, de acuerdo con los difractogramas presentados en su caracterización (Ver Figura 3.25 y Figura 3.27). Esto quiere decir que durante el proceso de SPS y la composición química de mezcla de la suspensión 4.5YSZ hizo que se pudiera transformar una gran cantidad de la circona monoclinica que existía en su materia prima (3YSZ, Ver Figura 3.25 y Figura 3.27) y pasara a aumentar la cantidad de la fase de circona tetragonal (t - Zr_{0.82}Y_{0.18}O_{1.91}).

En el recubrimiento de 8YSZ-Al + Al₂O₃, además de la fase t - Zr_{0.82}Y_{0.18}O_{1.91}, presenta otra fase adicional correspondiente a la alúmina romboedra (Al₂O₃-α), pero su intensidad es bastante baja con respecto a la circona a pesar de su representativa cantidad en el recubrimiento (28% en peso, Ver Tabla 6.6). Este fenómeno pudo haber ocasionado a que la alúmina se transformó a una fase amorfa o está presente dentro de la estructura de la circona estabilizada que ocasiona que no sea detectada en el difractograma de DRX.

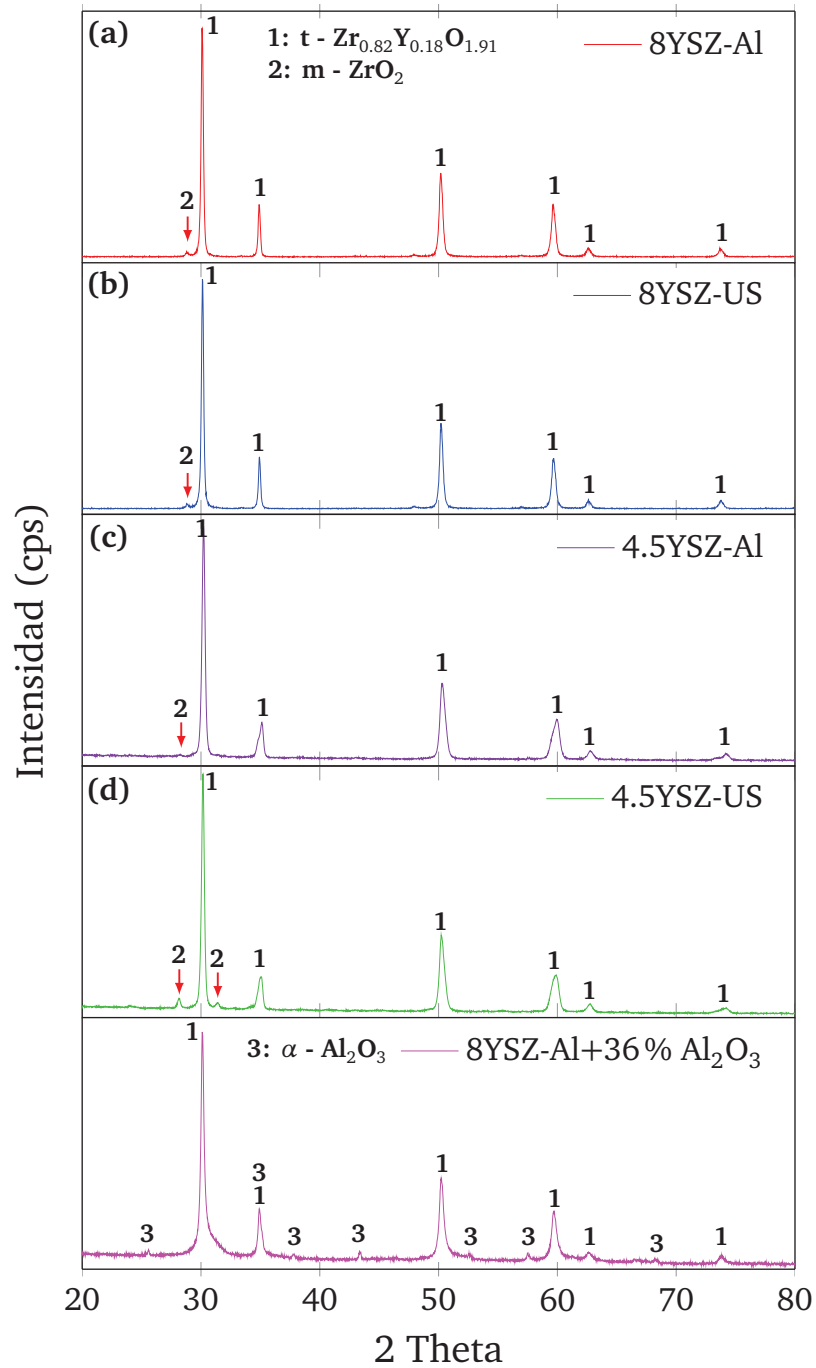


Figura 6.9. DRX de los recubrimientos elaborados por SPS sobre el sustrato de Inconel 718 con una capa de anclaje de $\text{NiCrAlCo-Y}_2\text{O}_3$

6.2.3. Análisis por espectroscopía Raman de los recubrimientos elaborados por SPS sobre el sustrato de Inconel

Los espectros Raman realizados a la superficie de los recubrimientos elaborados por SPS son mostrados en la Figura 6.10. En estos espectros se puede observar que al igual que en los resultados de DRX (Ver Figura 6.9), los recubrimientos tienen en una gran presencia de la fase de circona tetragonal. Esta fase está asociada con los picos presentes en las bandas en los valores alrededor de 148, 256 y 630 cm^{-1} . Es importante resaltar que el recubrimiento de 4.5YSZ-US presenta una intensidad apreciable de la fase de circona monoclinica, la cual se presenta principalmente en las bandas alrededor de 178 y 190 cm^{-1} . Además, los resultados de los espectros Raman están muy relacionado con los análisis de DRX, ya que en el Raman se presentaron las mismas fases. Otros investigadores como Aruna [99] ha encontrado las mismas fases en recubrimientos elaborados por APS con la misma composición química.

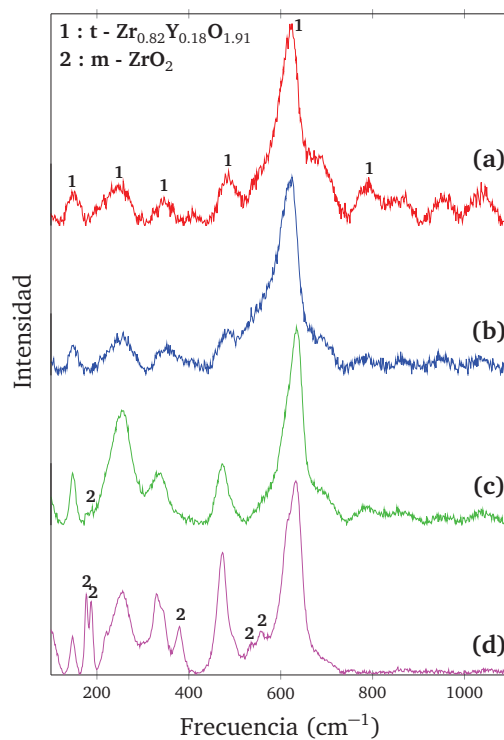


Figura 6.10. Raman de los recubrimientos elaborados por SPS sobre un sustrato de Inconel 718 con una capa de anclaje de $\text{NiCrAlCo-Y}_2\text{O}_3$:
(a) 8YSZ-Al (b) 8YSZ-US (c) 4.5YSZ-Al (d) 4.5YSZ-US

El espectro Raman del recubrimiento de 8YSZ-Al + Al_2O_3 es mostrado en la Figura 6.11. Los picos en las bandas de 1420 y 1529 cm^{-1} están asociados a la alúmina romboedra ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$)

como lo presentó en uno de sus trabajos el investigador Boullosa-Eiras [148]. Los otros picos en las bandas entre 400 y 600 cm^{-1} están asociados con la fase de la circona tetragonal que proviene de su materia prima (8YSZ-Al).

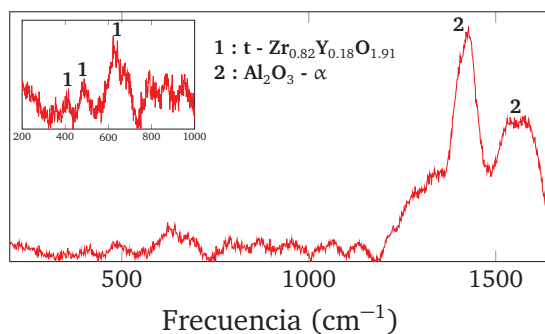


Figura 6.11. Raman del recubrimiento de 8YSZ-Al + Al_2O_3 elaborado por SPS sobre un sustrato de Inconel 718 con una capa de anclaje de $\text{NiCrAlCo-Y}_2\text{O}_3$

6.2.4. Porosidad y microdureza de los recubrimientos elaborados por SPS sobre el sustrato de Inconel

La porosidad de los recubrimientos elaborados por SPS calculada a partir de análisis de imágenes de la sección transversal pulida se muestra en la Figura 6.12. En la Figura se puede ver que el recubrimiento de 8YSZ-Al + Al_2O_3 presenta una porosidad demasiado alta (61 %) y esto se debe a que el recubrimiento es muy heterogéneo donde inclusive la resina fue capaz de introducirse en los espacios vacíos que presentaba. En general, los recubrimientos de 8YSZ y 4.5YSZ presentaron una porosidad entre 5.6 y 13.5 %.

Por otro lado, se realizaron diferentes ensayos de microdureza entre las cargas de 10 g y 100 g para utilizar la más adecuada para cada recubrimiento. El resultado de la carga seleccionada principalmente evitaba el agrietamiento que se pudiera presentar en el recubrimiento y en las puntas de la huella de indentación. Todo esto se realizó teniendo en cuenta la norma ASTM 1327 mencionada en la metodología (Sección 2.2.3). Finalmente, las cargas utilizadas para cada recubrimiento se muestran en la Tabla 6.7.

Los resultados de la microdureza realizada a la sección transversal de los recubrimientos elaborados por SPS se muestran en la Figura 6.13. En la Figura se puede ver que los recubrimientos elaborados a partir de los polvos nanométricos de “US Research Nanomaterials” (8YSZ-US y 4.5YSZ-US) presentan una mayor microdureza que los recubrimientos elaborados a partir de los polvos nanométricos de “Advanced Ceramics” (8YSZ-Al y 4.5YSZ-Al). Esto puede estar

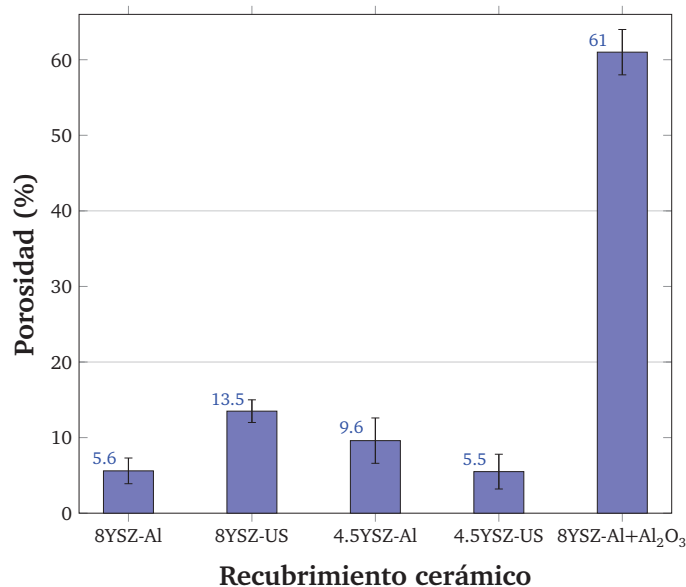


Figura 6.12. Porosidad medida en la sección transversal de los recubrimientos elaborados por SPS sobre el sustrato de Inconel 718 con una capa de anclaje de NiCrAlCo-Y₂O₃

Tabla 6.7. Carga utilizada en los ensayos de microdureza

| Código del recubrimiento | Carga utilizada en (g) |
|--|------------------------|
| 8YSZ-Al | 25 |
| 8YSZ-US | 50 |
| 4.5YSZ-Al | 50 |
| 4.5YSZ-US | 25 |
| 8YSZ-Al + Al ₂ O ₃ | 100 |

muy relacionado con el tamaño de partícula de los polvos nanométricos para elaborar las suspensiones, ya que los de “US Research” tienen un tamaño promedio de 40 nm, en cambio los polvos de “Advanced Ceramics” tiene un tamaño promedio alrededor de 400 nm, próximos al micrómetro y de acuerdo con la literatura, los recubrimientos elaborados con una materia prima de menor tamaño de partícula generalmente presentan una mayor microdureza. El recubrimiento de 4.5YSZ-US fue el que presentó la más alta microdureza (HV_{25 g} 410) de los cinco recubrimientos. Sin embargo, este valor es bajo comparado con los recubrimientos elaborados por APS (hasta HV_{300 g} ≈1000), como se puede ver en el anterior capítulo en la Figura 5.14.

Por otro lado, el recubrimiento de 8YSZ-Al + Al₂O₃ presentó la microdureza más baja (HV_{100 g} 150), lo cual estuvo influenciado por su heterogeneidad y alta porosidad.

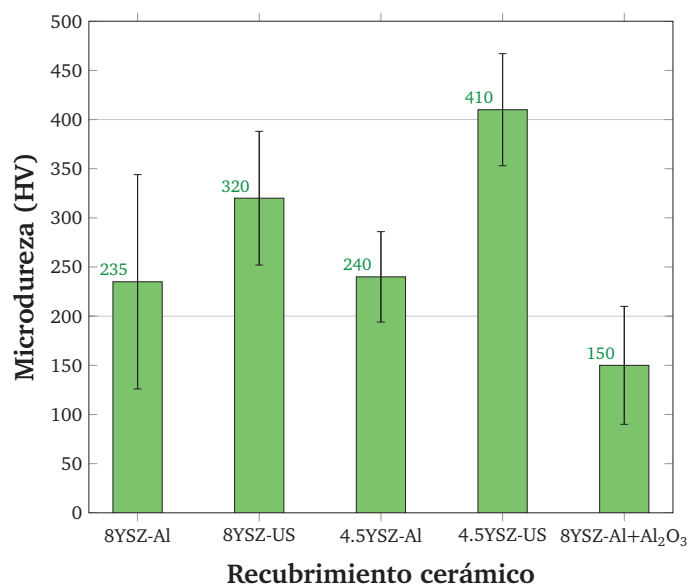


Figura 6.13. Microdureza medida en la sección transversal de los recubrimientos elaborados por SPS sobre un sustrato de Inconel 718 con una capa de anclaje de NiCrAlCo-Y₂O₃

Los recubrimientos de 8YSZ-Al y 4.5YSZ-Al presentaron una dureza similar, la cual tuvo un valor alrededor de HV 240. Comparando los dos recubrimientos elaborados a partir de los polvos de “US Research”, el recubrimiento de 4.5YSZ-US tuvo una dureza más alta (HV 410) que el recubrimiento de 8YSZ-US (HV 320). Esto se pudo haber debido, no sólo a su composición química del recubrimiento de 4.5YSZ-US sino a su bajo espesor, ocasionado quizás a que sus lamelas quedaron mejor acomodadas (aplanadas), así como gracias a su baja porosidad (5.5%) con respecto al recubrimiento de 8YSZ-US (13.5%).

6.2.5. Análisis de la resistencia al desgaste de los recubrimientos elaborados por SPS

La Figura 6.14 muestra dos tipos de ensayos realizados para determinar la resistencia al desgaste de los recubrimientos elaborados por SPS: las barras azules corresponden al ensayo realizado con un recorrido de 400 m y un radio de la huella de desgaste de 6.75 mm, mientras que las barras rojas corresponde al ensayo de 500 m y un radio de la huella de desgaste de 7.5 mm. Estos ensayos se realizaron de esta forma, ya que los recubrimientos de 8YSZ (barras azules) comenzaban a tener un desgaste apreciable después de esta distancia recorrida (400 m) y además se evitó que la huella de desgaste no llegara al sustrato e influyera en los resultados, logrando alcanzar una profundidad máxima medida de $\approx 10 \mu\text{m}$. Entonces, comparando la resistencia al desgaste de los recubrimientos de 8YSZ evaluados con este ensayo (Ver Figura 6.14, barras azules) se puede establecer que el recubrimiento 8YSZ-US

(tasa de desgaste: $1 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) presenta una resistencia al desgaste similar que el recubrimiento de 8YSZ-Al (tasa de desgaste: $1.8 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$).

Comparando los recubrimientos de 4.5YSZ evaluados a una distancia de 500 m (barras rojas), la resistencia al desgaste del recubrimiento de 4.5YSZ-US (T. D.: $1.1 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) parece ser ligeramente superior a la del recubrimiento de 4.5YSZ-Al (T. D.: $4.1 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), lo que puede ser explicado por su más alta microdureza. El recubrimiento de 8YSZ-Al + Al_2O_3 presentó la más baja resistencia al desgaste (tasa de desgaste: $19 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) que puede estar ligado a su alta porosidad y baja microdureza.

Los recubrimientos de 8YSZ y 4.5YSZ elaborados por SPS tienen una resistencia al desgaste similar, pero el recubrimiento 4.5YSZ-US es más resistente al desgaste que el recubrimiento de 8YSZ-US, a pesar que tienen casi la misma tasa de desgaste, pero el recubrimiento de 4.5YSZ-US recorrió 100 m más. Por otro lado, los recubrimientos elaborados a partir de la materia prima de “Advanced Ceramics” (8YSZ-Al y 4.5YSZ-Al) son difíciles de compararlos pero al parecer su resistencia al desgaste puede ser similar, ya que el recubrimiento que recorrió los 400 m (8YSZ-Al) puede igual la tasa del recubrimiento que recorrió 500 m (4.5YSZ-Al) .

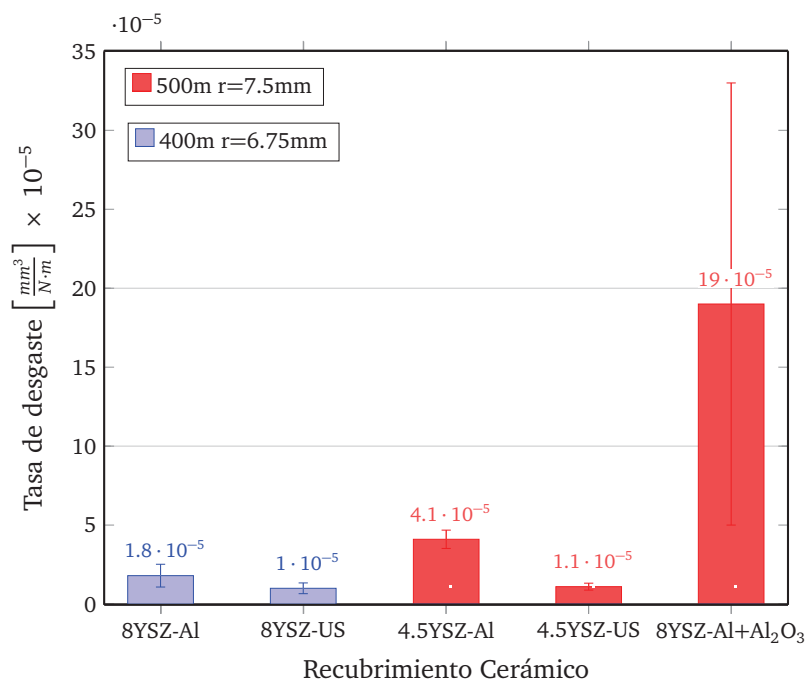


Figura 6.14. Comparación de la tasa de desgaste de los recubrimientos elaborados por SPS sobre un sustrato de Inconel 718 con una capa de $\text{NiCrAlCo-Y}_2\text{O}_3$

6.2.6. Análisis de la impedancia electroquímica de los recubrimientos elaborados por SPS

El recubrimiento elaborado por SPS y la capa de anclaje de NiCrAlCo-Y₂O₃ fueron tratados como una sola capa para poder realizar la simulación de la respuesta electroquímica del sistema. Los resultados del ensayo de impedancia electroquímica fueron realizados a cada recubrimiento en tiempos de exposición a la solución salina durante 1 día, 7 días y 14 días y éstos son presentados en los diagramas de Nyquist mostrados en la Figura 6.15. Todos los diagramas fueron graficados con la misma escala para poder comparar el comportamiento de los recubrimientos de 8YSZ-Al, 8YSZ-US, 4.5YSZ-Al, 4.5YSZ-US y 8YSZ-Al + Al₂O₃. En la literatura, hasta el momento pocos trabajos [165] se han publicado relacionados con la resistencia a la corrosión o impedancia de este tipo de recubrimientos.

De acuerdo a ensayos preliminares con diferentes circuitos en el software *EIS analyzer*, el circuito equivalente que mejor se adapta a los datos experimentales es el circuito propuesto por Autolab® [139] y por otros investigadores [166], el cual es mostrado en la Figura 6.16. Es importante resaltar que el sustrato utilizado en este ensayo fue el Inconel 718.

Los resultados de la resistencia a la polarización (Rp) de los recubrimientos son presentados en la Tabla 6.8. Comparando los recubrimientos de 8YSZ se puede observar que en general, que el recubrimiento de 8YSZ-Al tiene mayor resistencia a la polarización que el recubrimiento de 8YSZ-US. Este comportamiento se debe a la alta pendiente que se presenta en las curvas del diagrama de Nyquist del recubrimiento de 8YSZ-US (Ver Figura 6.15b), lo cual origina que el semicírculo que se forma en la simulación corte más rápido el eje X y por consiguiente su Rp es menor en todos los casos con respecto al recubrimiento de 8YSZ-Al (Ver Figura 6.15a).

Específicamente en el primer día de exposición, el recubrimiento de 8YSZ-Al presenta una resistencia a la polarización de 11650 Ω·cm² mientras que el recubrimiento de 8YSZ-US tiene 13810 Ω·cm², por lo que se podría decir que en este tiempo su Rp son similares. Sin embargo, cuando el recubrimiento de 8YSZ-Al cumple 7 días de exposición, su resistencia a la polarización aumenta hasta 24500 Ω·cm² y en cambio el recubrimiento de 8YSZ-US disminuye ligeramente a un valor de 12000 Ω·cm². El aumento de la Rp del recubrimiento de 8YSZ-Al se pudo deber a que quizás las grietas y poros presentaron una obstrucción temporal de la solución reduciendo la concentración de cloruros y aumentado su Rp. También otra razón de este comportamiento pudo ser explicado por la microestructura debido a que el recubrimiento de 8YSZ-US elaborado con una materia prima de tamaño de partícula más pequeñas (40 nm), tiene este tipo de partículas dentro de las zonas nanoestructuradas (semifundidas) que permitieron comunicar más rápida la solución salina con el sustrato y de esta forma disminuyendo su

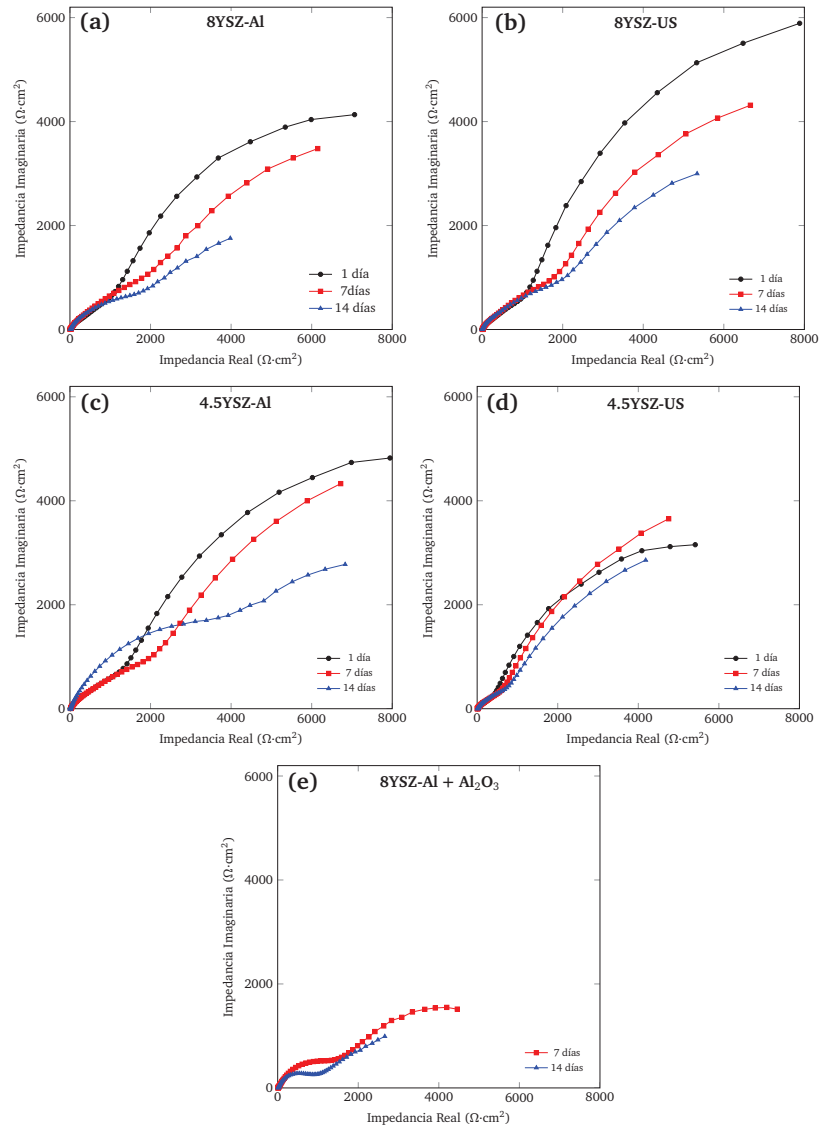
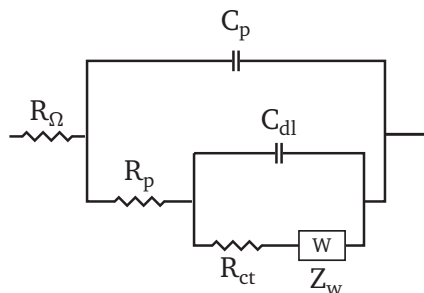


Figura 6.15. Resultados experimentales de la impedancia de los recubrimientos elaborados por SPS sobre un sustrato de Inconel 718 con una capa de NiCrAlCo-Y₂O₃ pulida: (a) 8YSZ-Al, (b) 8YSZ-US, (c) 4.5YSZ-Al, (d) 4.5YSZ-US y (e) 8YSZ-Al + Al₂O₃



- R_{Ω} : Resistencia del electrolito
- R_p : Resistencia del poro
- C_p : Capacitancia del recubrimiento aislante
- R_{ct} : Resistencia de transferencia de carga
- C_{dl} : Capacitancia de la doble capa
- Z_w : Resistencia de Warburg

Figura 6.16. Circuito equivalente utilizado para simular los datos experimentales [139, 166]

Rp. Finalmente, comparando los dos recubrimientos en el último tiempo exposición evaluado (14 días) presentan un comportamiento similar, ya que el recubrimiento de 8YSZ-Al reduce ligeramente su resistencia hasta $17175 \Omega \cdot \text{cm}^2$ al igual que el recubrimiento de 8YSZ-US ya que su Rp disminuye ligeramente hasta el valor de $9750 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (Ver Figura 6.15).

Tabla 6.8. Resistencia a la polarización de los recubrimientos elaborados por SPS sobre un sustrato de Inconel 718 con una capa de NiCrAlCo-Y₂O₃ pulida

| Recubrimiento SPS | Resistencia a la Polarización ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | | |
|--|--|--------|---------|
| | 24 horas | 7 días | 14 días |
| 8YSZ-Al | 11650 | 24500 | 17175 |
| 8YSZ-US | 13810 | 12000 | 9750 |
| 4.5YSZ-Al | 13880 | 27080 | 26330 |
| 4.5YSZ-US | 8550 | 9500 | 7780 |
| 8YSZ-Al + Al ₂ O ₃ | – | 12000 | 16520 |

Por otro lado, al comparar los recubrimientos de 4.5YSZ, el recubrimiento de 4.5YSZ-Al presentó una mejor resistencia a la polarización al primer día de exposición ($13880 \Omega \cdot \text{cm}^2$) que el recubrimiento de 4.5 YSZ-US ($8550 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Al igual, la resistencia a la polarización del recubrimiento de 4.5YSZ-Al a los 7 días de exposición fue superior, ya que éste presentó su máxima Rp con un valor de $27080 \Omega \cdot \text{cm}^2$ contra un Rp de $9500 \Omega \cdot \text{cm}^2$ del recubrimiento de 4.5YSZ-US. Una pequeña disminución de la Rp presentaron los dos recubrimientos de 4.5YSZ en una exposición a la solución en el tiempo de 14 días, ya que el de 4.5YSZ-Al disminuyó ligeramente a un valor de $26330 \Omega \cdot \text{cm}^2$ mientras que el de 4.5YSZ-US disminuyó a un valor de $7780 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Por otra parte, el recubrimiento de 8YSZ-Al + Al₂O₃ a los 7 días de exposición presentó una resistencia a la polarización de $12000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y de $16520 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a los 14 días. A pesar de la fuerte porosidad de este recubrimiento, esta resistencia a la polarización fue mayor que la del recubrimiento de 4.5YSZ-US posiblemente a que su espesor ($125 \mu\text{m}$) es mayor que la del recubrimiento de 4.5YSZ-US ($50 \mu\text{m}$) por lo que la solución salina se demoró más tiempo conectar los poros y en llegar al sustrato y de esta forma aumentó su Rp a pesar que el recubrimiento tiene una alta porosidad.

Por último, en general los recubrimientos elaborados a partir del polvo “Advanced Ceramics” (8YSZ-Al y 4.5YSZ-Al) presentaron una resistencia a la polarización similar (Por eje. $24500 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y $27080 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a los 7 días, respectivamente). Por el contrario, los recubrimientos elaborados a partir de los polvos nanométricos “US Research” (8YSZ-US y 4.5YSZ-US) presentaron un comportamiento diferente quizás debido a la diferencia de su espesor, ya

que la composición de 8YSZ presentó una ligera mayor resistencia a la polarización que el recubrimiento de 4.5YSZ (Por eje. $12000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y $9500 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a los 7 días, respectivamente). Además, es importante resaltar que todos los recubrimientos de YSZ exhibieron su mayor R_p a los 7 días de exposición y luego tuvieron una ligera disminución a los 14 días de exposición.

6.2.7. Estudio de la resistencia a alta temperatura de los recubrimientos elaborados por SPS sobre el sustrato de Inconel 718 con una capa de $\text{NiCrAlCo-Y}_2\text{O}_3$ pulida

El comportamiento a alta temperatura de los recubrimientos elaborados por SPS sobre el sustrato de Inconel 718 con una capa de $\text{NiCrAlCo-Y}_2\text{O}_3$ fue evaluada en dos ensayos: un ensayo isotérmico realizado durante 200 h a 1050°C y un ensayo de corrosión en caliente con sales durante 40 h a 1050°C , tal y como se describió en el Capítulo 2 correspondiente a la metodología. Los resultados de estos dos ensayos serán presentados a continuación.

6.2.7.1. Oxidación isotérmica realizada a los recubrimientos elaborados por SPS

Primero en esta sección se presentarán los resultados correspondientes a las fases presentadas en los recubrimientos después del ensayo de oxidación a 200 h y luego se realizará un análisis de la microestructura de la sección transversal de los recubrimientos, así como un análisis de las zonas de interés mediante la determinación de su composición elemental por EDS.

Los espectros de DRX realizados a los recubrimientos elaborados por SPS sobre el sustrato de Inconel 718 son mostrados en la Figura 6.17. Los recubrimientos de 8YSZ-Al, 8YSZ-US y 4.5YSZ-Al presentaron la misma y única fase, la cual es circona estabilizada en su estructura tetragonal con una fórmula de: $\text{Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.18}\text{O}_{1.91}$. Esta fase es la misma presentada en estos recubrimientos antes del ensayo como se mostró en la Figura 6.9. Después del ensayo isotérmico, el tratamiento a alta temperatura terminó de estabilizar la pequeña cantidad de la fase circona monoclinica que existía en los tres de recubrimientos 8YSZ-Al, 8YSZ-US y 4.5YSZ-Al, es decir la $m\text{-ZrO}_2$ se transformó a circona tetragonal ($t\text{-Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.18}\text{O}_{1.91}$).

Por el contrario, el recubrimiento de 4.5YSZ-US presentó dos tipos de fases: circona monoclinica y circona tetragonal con fórmula $\text{Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.18}\text{O}_{1.91}$ (Ver Figura 6.17d), las cuales son las mismas que se presentaron antes del ensayo de oxidación (Ver Figura 6.9). A pesar de su bajo espesor que pudiera ayudar la sinterización del recubrimiento, la fase monoclinica fue preservada en el recubrimiento después del ensayo de oxidación y sólo disminuyó ligeramente su intensidad en los ángulos que se presentaban antes del ensayo (2θ : 28.2 y 31.4°).

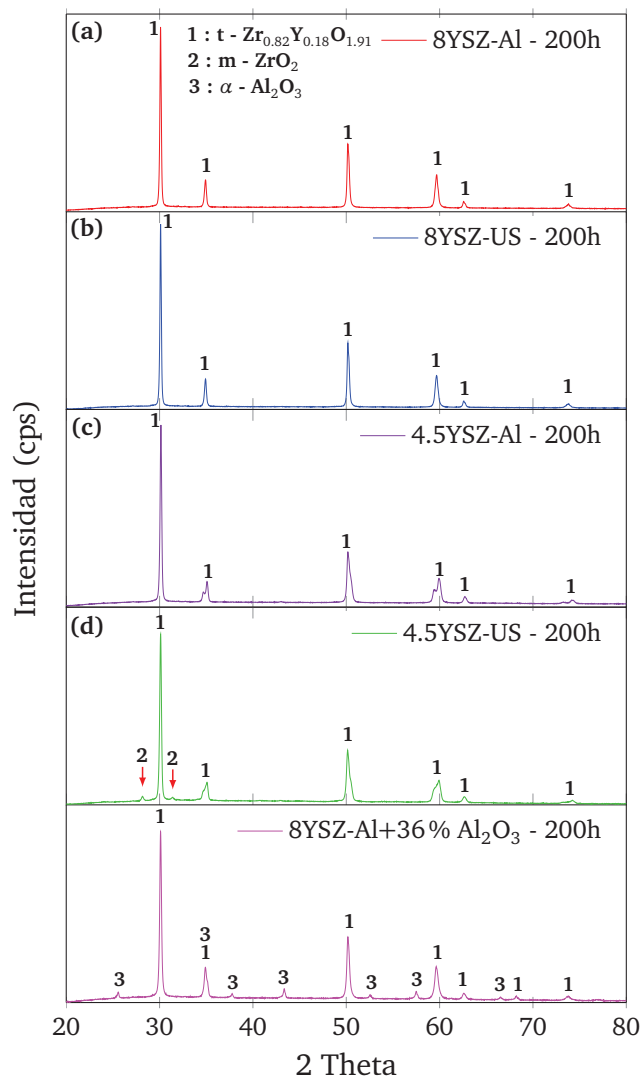


Figura 6.17. DRX de los recubrimientos elaborados por SPS sobre el sustrato de Inconel 718 con una capa de NiCrAlCo-Y₂O₃ después de ser sometidos a oxidación isotérmica durante 200 h. (a) 8YSZ-Al, (b) 8YSZ-US, (c) 4.5YSZ-Al, (d) 4.5YSZ-US y (e) 8YSZ-Al + Al₂O₃

El recubrimiento de 8YSZ-Al + Al₂O₃ expuesto a las 200 horas presenta dos tipos de fases debido a su composición química: una relacionada a la circona, la cual presenta una estructura tetragonal (Zr_{0.82}Y_{0.18}O_{1.91}) y otra fase relacionada con la alúmina, la cual presenta una estructura romboédrica (Al₂O₃-α). Al igual que los otros recubrimientos, las fases no cambian durante el tratamiento de oxidación isotérmica.

La microestructura de la sección transversal de los recubrimientos de 8YSZ-Al, 8YSZ-US, 4.5YSZ-Al, 4.5YSZ-US después de la oxidación isotérmica durante 200 horas se muestra en la Figura 6.18. En estas micrografías se puede ver el sistema compuesto por el sustrato, la capa

de anclaje de NiCrAlCo-Y₂O₃ y el recubrimiento elaborado por SPS. Los cuatro recubrimientos presentan grietas perpendiculares y paralelas al sustrato dentro de su capa cerámica, originado probablemente por el crecimiento del TGO el cual genera presión o esfuerzos en la capa.

En general, los recubrimientos elaborados por SPS tuvieron un crecimiento del óxido (TGO) similar en los cuatro casos. Sin embargo, solamente las 200 horas de tratamiento isotérmico no permitieron medir claramente el espesor de esta capa, es por eso que el área del TGO ha sido calculada a partir de análisis de imagen (Ver Tabla 6.9) sobre un largo de $\approx 250 \mu\text{m}$ (largo de la micrografía de 500x) permitiendo deducir un espesor del TGO entre 4 y 6 μm . Este espesor parece ser menor a lo encontrado por los recubrimientos elaborados por APS (1 – 10 μm , Capítulo 5) que puede explicarse por la baja rugosidad de la capa de anclaje ($R_a < 0.1 \mu\text{m}$) comparada con aquella de los recubrimientos elaborados por APS ($R_a \approx 21 \mu\text{m}$). En general, la rugosidad ayudó a que se oxidará menos la capa de NiCrAlCo-Y₂O₃. Otro factor que pudo ayudar a este comportamiento del TGO en los recubrimientos por SPS, es que según lo reportado en la literatura [167], estos tienen una menor conductividad térmica que los elaborados por APS, lo que ayuda a que la capa de anclaje se oxide menos.

Tabla 6.9. Área de la transversal del TGO y su espesor en los recubrimientos YSZ elaborados por SPS sobre el sustrato de Inconel 718 con la capa de NiCrAlCo-Y₂O₃ después de la oxidación a 200h

| Recubrimientos | Área del TGO (μm^2) | Espesor del TGO (μm) |
|----------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| 8YSZ-Al | 1087 | 4.3 |
| 8YSZ-US | 1341 | 5.3 |
| 4.5YSZ-Al | 1167 | 4.6 |
| 4.5YSZ-US | 1213 | 4.8 |

Relacionando los resultados obtenidos en la DRX y la microestructura de los recubrimientos se puede resaltar que las grietas formadas después del ensayo de oxidación isotérmica (Ver Figura 6.18) no están relacionadas con los cambios de fase que puede tener el recubrimiento, ya que no fueron drásticos y están más asociadas al crecimiento en volumen de las zonas oxidadas de la capa de anclaje. Las zonas externas de las lamelas (interlaminares) en la capa de anclaje son los lugares donde se presenta el mayor crecimiento del óxido, sobre todo cuando estas zonas se encuentran la interfase entre la capa de NiCrAlCo-Y₂O₃ y la capa cerámica.

Un análisis elemental lineal por EDS fue realizado a la interfase de la capa cerámica y de la capa de anclaje del recubrimiento de 8YSZ-Al (Ver Figura 6.19) de arriba hacia abajo sobre una distancia de 25 μm . Los resultados indican una zona rica en Zr sobre los primeros 9 μm lo que

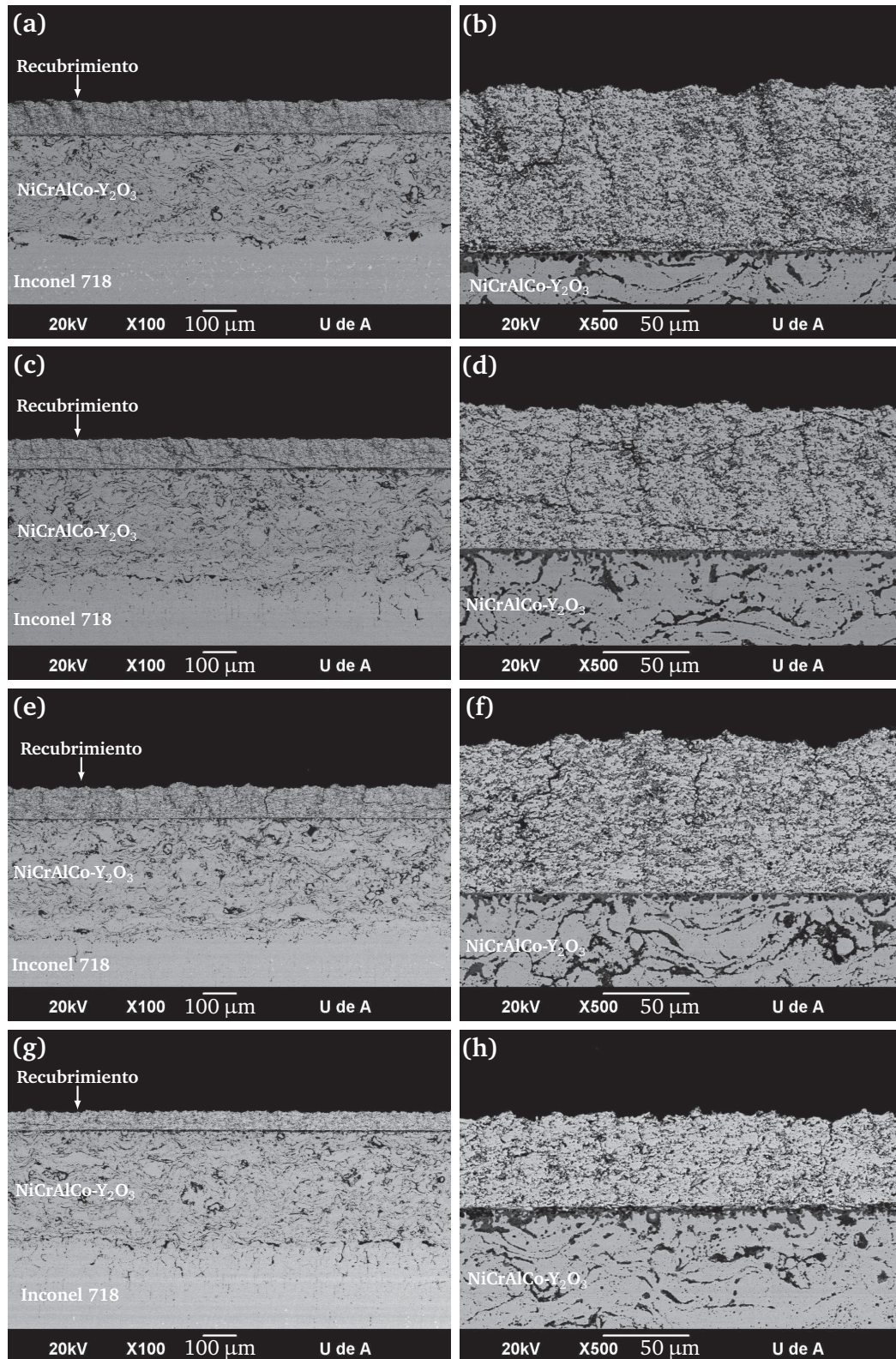


Figura 6.18. Microestructura de los recubrimientos elaborados por SPS sobre el sustrato de Inconel 718 con una capa de NiCrAlCo-Y₂O₃ sometidos a 200h de oxidación isotérmica. (a) 8YSZ-Al, (b) 8YSZ-US, (c) 4.5YSZ-Al (d) 4.5YSZ-US

corresponde a la capa cerámica. Luego se muestra que el TGO está compuesto inicialmente por dos elementos Cr y O (zona entre 8 – 12 μm), pero luego el TGO (alrededor a los 15 μm) disminuye su intensidad de Cr, O y presenta además otro elemento que es el Aluminio (Ver curva verde en la Figura 6.19b). Esta capa de TGO muestra además que no está compuesta de níquel debido a que después de los 17 μm , el níquel empieza a incrementar su intensidad (Ver curva purpura en la Figura 6.19b), lo coincide con la capa de NiCrAlCo- Y_2O_3 que no se ha oxidado. Es importante resaltar que pequeñas intensidades de Hierro son detectadas a lo largo de toda la capa de anclaje y éste elemento proviene del sustrato (Inconel 718). También, el elemento Cromo (Ver curva azul claro en la Figura 6.19b) aumenta su intensidad a medida que se aproxima a la interfase capa cerámica-TGO, es decir este elemento se difunde desde la capa de anclaje hacia el TGO para su formación e interactúa en esta zona con el oxígeno de la atmósfera a alta temperatura.

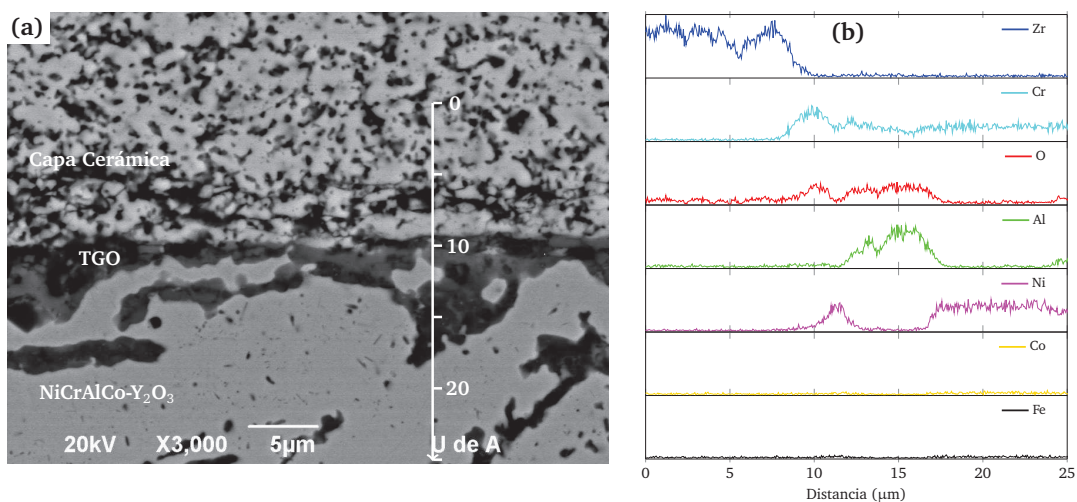


Figura 6.19. Análisis lineal por EDS realizado al recubrimiento de 8YSZ-Al (a) Micrografía del recubrimiento (b) Evolución de los elementos detectados a lo largo del análisis lineal de la micrografía de la izquierda

Los análisis elementales realizados por EDS a los recubrimientos 8YSZ-US, 4.5YSZ-Al y 4.5YSZ-US demostraron que estos tienen un comportamiento similar en cuanto a los elementos encontrados en la interfase capa cerámica, TGO y capa de anclaje de NiCrAlCo- Y_2O_3 , como se muestra en la Figura 6.20.

En síntesis, los recubrimientos expuestos a la oxidación isotérmica durante 200 horas presentan una capa crecida térmicamente (TGO) compuesta en primera instancia por un óxido de cromo (elementos Cr y O), el cual se encuentra continuo a la capa cerámica y en algunos recubrimientos, después de este óxido (Cr y O) se presenta otro compuesto, el cual tiene como principales

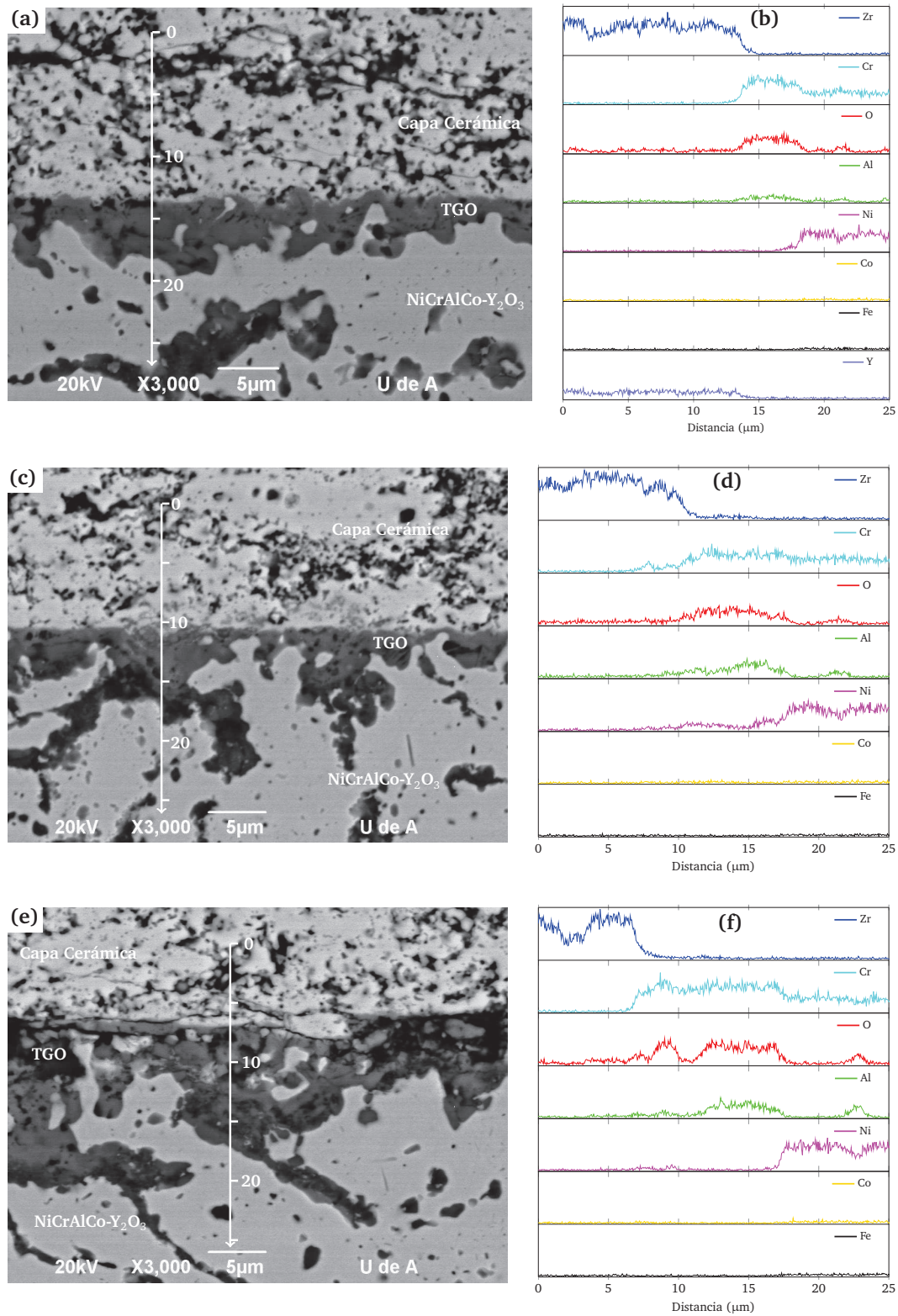


Figura 6.20. Análisis lineal por EDS realizado a los recubrimientos 8YSZ-US, 4.5YSZ-Al y 4.5YSZ-US (a) (c) (e) Micrografía del recubrimiento respectivamente, (b) (d) (f) Evolución de los elementos detectados a lo largo del análisis lineal de la micrografía de su izquierda

elementos Cr, Al y O. En uno de los casos estudiados, el compuesto de Cr y O fue capaz de introducirse o crecer dentro de la capa cerámica, lo que pudo originar grietas y defectos en ésta.

Diferentes análisis puntuales por EDS fueron realizados a la capas de anclaje de los cuatro recubrimientos de YSZ y estos resultados son mostrados en la Tabla 6.10. Los contenidos de Ni, Cr y Co son similares en todas las capas de anclaje de NiCrAlCo-Y₂O₃ de los recubrimientos. En cambio, sólo el oxígeno fue detectado en las muestras de 8YSZ, por lo que se puede decir que los recubrimientos de 4.5YSZ quizás presentaron una mayor resistencia a la oxidación. Lo más importante de resaltar en la Tabla 6.10 es que el contenido de Hierro (Fe) proveniente del Inconel en la capa de anclaje está entre un porcentaje en peso entre el 1 y 2% siendo menor y diferente a lo encontrado en los recubrimientos elaborados por APS, los cuales presentaban una cantidad entre 5.6 y 6.4% (Ver Tabla 5.14) en el mismo ensayo. También es importante señalar que estos recubrimientos elaborados por SPS, no fue sido detectada la presencia de Niobio (Nb) en la capa de anclaje después de la oxidación isotérmica a 200 horas, como si lo presentaron los recubrimientos elaborados por APS evaluados en el mismo tiempo. Una razón que pudo retrasar ésta difusión del niobio, quizás es que estos recubrimientos por SPS pudieron bajar más la temperatura del sistema gracias a su baja conductividad térmica que tienen con respecto a los elaborados por APS (según la literatura [167]) y de esta forma evita o retrasa la difusión del Nb. Comparando los resultados entre los recubrimientos oxidados de SPS y APS también indican que el hierro se difunde primero que el niobio desde el Inconel 718 hacia la capa de NiCrAlCo-Y₂O₃.

Tabla 6.10. Análisis elemental por EDS de la capa de anclaje de NiCrAlCo-Y₂O₃ de los recubrimientos elaborados por SPS sometidos a una oxidación isotérmica durante 200 horas

| Elementos porcentaje en peso (%) | Recubrimiento Cerámico | | | |
|--|------------------------|---------|-----------|-----------|
| | 8YSZ-Al | 8YSZ-US | 4.5YSZ-Al | 4.5YSZ-US |
| Ni | 74.1 | 73.4 | 75.2 | 74.3 |
| Cr | 20.0 | 20.4 | 20.4 | 21.1 |
| Co | 3.1 | 2.9 | 2.6 | 2.9 |
| O | 1.8 | 1.3 | – | – |
| Fe | 1.0 | 2.0 | 1.8 | 1.7 |

6.2.7.2. Análisis de las pruebas de corrosión en caliente a alta temperatura a los recubrimientos elaborados por SPS

La morfología de la superficie de los recubrimientos después del ensayo de corrosión en caliente se muestra en la Figura 6.21. Las fotos macroscópicas muestran que todos los recubrimientos presentaron una delaminación cohesiva, es decir, se presentó una delaminación dentro de la capa del recubrimiento cerámico. Todos estas delaminaciones se presentaron después de dejar las muestra en el horno (1050°C) hasta que alcanzara la temperatura ambiente. Sin embargo, observaciones a 200°C durante el enfriamiento del ensayo, las muestras no presentaban delaminaciones en su superficie (Ver Figura 6.22), por lo que posiblemente la delaminación se originó por el enfriamiento restante o por la continua corrosión de la sal después de este proceso. Observaciones visuales pudieron evidenciar que los recubrimientos de 4.5YSZ presentaban un menor grado de delaminación, pero al final se desprendieron como se muestra en la Figura 6.21. Este fenómeno ocurrió especialmente por la interacción de la sal con la circona estabilizada con itria (Ver Ecuación 1.13) donde se produce un cambio de fase de la circona de una estructura tetragonal a monoclinica, lo que genera cambios de volumen que fracturaban los recubrimientos especialmente cuando se enfriaron hasta temperatura ambiente. También como se mencionó, la sal sigue interactuando con el material del recubrimiento con el tiempo, generando más daño en la superficie del recubrimiento.

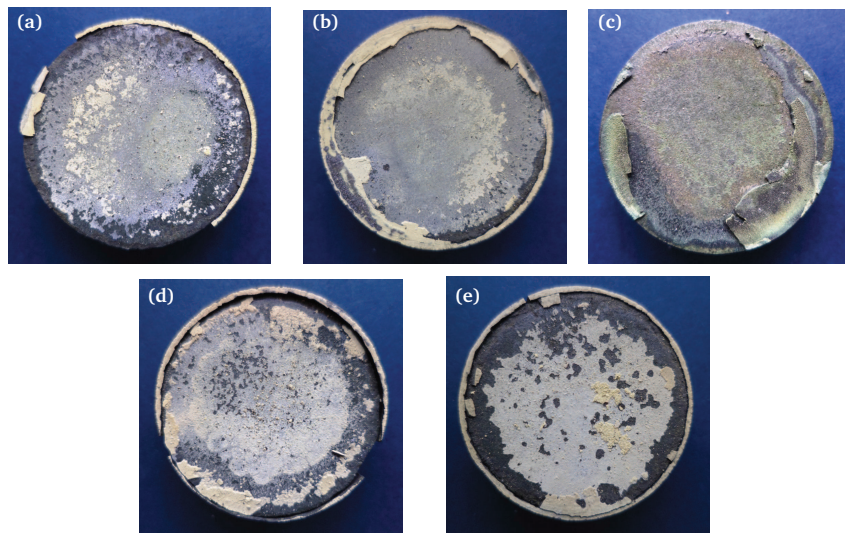


Figura 6.21. Superficie de las muestras después del ensayo de corrosión en caliente con $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{V}_2\text{O}_5$ de: (a) 8YSZ-Al (b) 8YSZ-US (c) 8YSZ-Al + Al_2O_3 (d) 4.5YSZ-Al (e) 4.5YSZ-US

Los restos de los recubrimientos fracturados fueron tomados después del ensayo de corrosión en caliente y fueron analizados por MEB. Las micrografías de este tipo de residuos de los recubrimientos fracturados se muestran en la Figura 6.23. En ellas se puede ver la formación

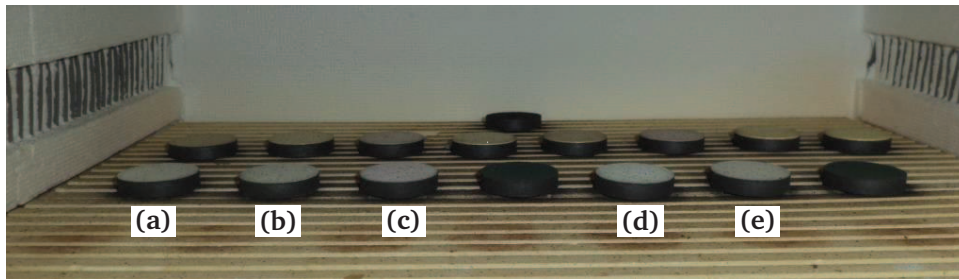


Figura 6.22. Vista general de la superficie de los recubrimientos durante su enfriamiento ($T=200^{\circ}\text{C}$):
 (a) 8YSZ-Al (b) 8YSZ-US (c) 8YSZ-Al + Al_2O_3 (d) 4.5YSZ-Al (e) 4.5YSZ-US

de cristales, la cual fue ocasionada por la interacción de la sal que se forma a alta temperatura (NaVO_3) con el material del recubrimiento (YSZ), en especial el itrio. Estos cristales están compuestos principalmente de Y, V y O según análisis de EDS. Las micrografías (Ver Figura 6.23) y análisis de EDS realizados, también muestran que los residuos de la corrosión en caliente presentan una estructura esponjosa alrededor de los cristales, la cual está compuesta por elementos como circonio (Zr) y oxígeno (O) lo que corresponde al material del recubrimiento. Además, la zona esponjosa está formada por partículas nanométricas que proviene del material del recubrimiento que no reaccionó con la sal (posiblemente circona sin estabilizar, es decir, $m\text{-ZrO}_2$).

Este comportamiento fue similar al encontrado en los recubrimientos de YSZ elaborados por APS, ya que en éstos se formaron cristales de fórmula química: YVO_4 , los cuales fueron posible verificarlos mediante DRX (Ver Figura 5.38). En este caso, debido a la pequeña cantidad de los restos de los recubrimientos fracturados no fue posible hacer un análisis de DRX.

Por otro lado, es difícil comparar estos cristales que se formaron en los residuos pero según las micrografías de 500X (Ver Figura 6.23a-c-e-g-i), al aparecer hay una mayor cantidad de cristales por unidad de área en los recubrimientos de 8YSZ que en los recubrimientos de 4.5YSZ. Sin embargo, los cristales formados en los recubrimientos de 4.5YSZ son más largos que en los de 8YSZ según las micrografías de 3000X.

Finalmente, una análisis elemental por EDS de los cristales que se formaron en los residuos de los recubrimientos fracturados son mostrados en la Tabla 6.11. Similares resultados en los porcentajes de Y, V y O se presentaron en los recubrimientos de 8YSZ-Al, 8YSZ-US y 4.5YSZ-Al. Por el contrario, los residuos del recubrimiento de 4.5YSZ-US mostraron que éste pudo tener menor interacción entre la sal y el material del recubrimiento, ya que el porcentaje en peso de itrio (Y) es bajo (34%) con respecto a los demás, es decir, el material opuso más resistencia a la extracción del estabilizante (Y) para formar el compuesto de Y, V y O.

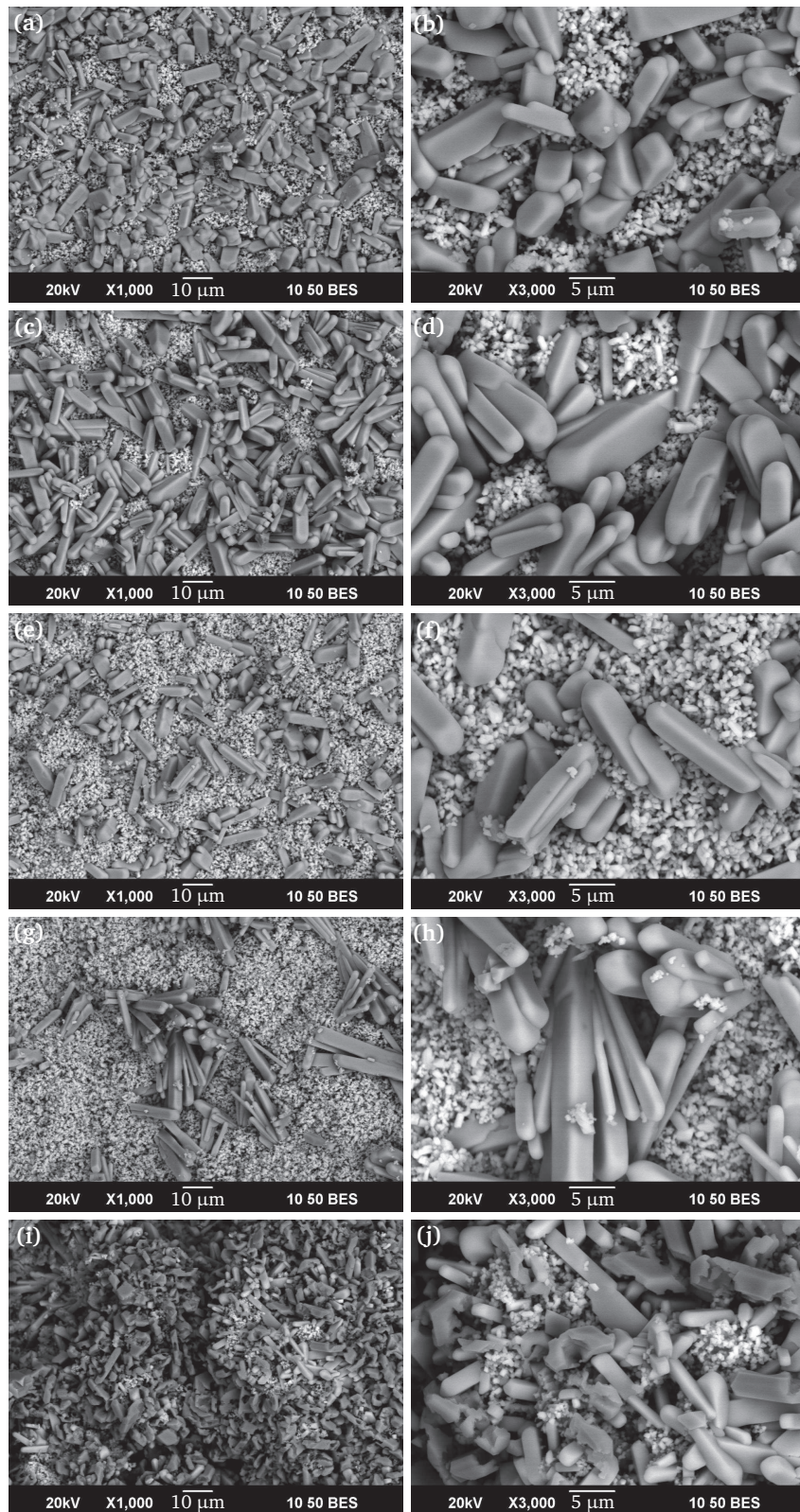


Figura 6.23. Análisis por MEB de los restos de los recubrimientos fracturados después de ser sometidos a corrosión a alta temperatura: (a) y (b) 8YSZ-Al, (c) y (d) 8YSZ-US, (e) y (f) 4.5YSZ-Al, (g) y (h) 4.5YSZ-US, (i) y (j) 8YSZ-Al + Al₂O₃.

El recubrimiento de 8YSZ-Al + Al₂O₃ tuvo el mayor daño en su superficie (Ver Figura 6.21c) y por esta razón la cantidad de residuos fue muy baja para su análisis (pieza de fractura de 1mm x 1mm). A pesar de esto, los dos compuestos del recubrimiento también permitieron que el Y se resistiera a reaccionar con la sal, ya que tuvo el segundo más bajo porcentaje en peso de Y con respecto a los demás.

Tabla 6.11. Análisis elemental por EDS de los cristales encontrados en los residuos de los recubrimientos fracturado elaborados por SPS sometidos a corrosión en caliente

| Elementos porcentaje en peso (%) | Recubrimiento Cerámico | | | | |
|--|------------------------|---------|-----------|-----------|--|
| | 8YSZ-Al | 8YSZ-US | 4.5YSZ-Al | 4.5YSZ-US | 8YSZ-Al + Al ₂ O ₃ |
| Y | 55.1 | 51.0 | 55.4 | 34.9 | 47.3 |
| V | 27.0 | 29.5 | 32.0 | 46.8 | 21.9 |
| O | 17.9 | 19.5 | 12.6 | 18.3 | 30.8 |

Para finalizar, según la relación entre el porcentaje de los elementos de Y, V y O en los cristales formados puede estar relacionado con la forma del cristal, ya que de acuerdo con el recubrimiento 4.5YSZ-US a menor cantidad de Y (34%), el cristal es más alargado mientras que en las composiciones de los residuos de los recubrimientos de 8YSZ, los cristales son más anchos.

Resumen

Un resumen de todas las características más importantes de los recubrimientos elaborados por SPS se muestran en la Tabla 6.12.

Tabla 6.12. Resumen de la características más importantes de los recubrimientos elaborados por SPS

| Característica | Recubrimiento Cerámico | | | |
|--|--|------------------------|------------------------|------------------------|
| | 8YSZ-Al | 8YSZ-US | 4.5YSZ-Al | 4.5YSZ-US |
| Microestructura | Bimodal | | | |
| Fases | t-Zr _{0.82} Y _{0.18} O _{1.91} y m-ZrO ₂ | | | |
| Composición química por FRX de Y ₂ O ₃ (% en peso) | 12.3 | 12.5 | 7.7 | 7.9 |
| Porosidad (%) | 5.6 | 13.5 | 9.6 | 5.5 |
| Microdureza (HV) | 235 | 320 | 240 | 410 |
| Resistencia al desgaste (mm ³ · N ⁻¹ · m ⁻¹) | 1.8 · 10 ⁻⁵ | 1.0 · 10 ⁻⁵ | 4.1 · 10 ⁻⁵ | 1.1 · 10 ⁻⁵ |
| Resistencia a la polarización a los 14 días (Ω.cm ²) | 17175 | 9750 | 26330 | 7780 |
| Ensayo de oxidación isotérmica a 1050°C durante 200h | TGO compuesto de Cr, O, Ni y Al con espesor entre 4 – 6 μm. Capa de anclaje elementos adicionales de Fe (1-2%) | | | |
| Superficie después del ensayo de corrosión en caliente a 1050°C durante 40 horas | Fractura en todo el recubrimiento cerámico, ligeras cantidades quedaron adheridas a la capa de anclaje | | | |
| Elementos de los cristales encontradas después del ensayo de corrosión en caliente | Y, V, O | | | |

Conclusiones Generales

Las conclusiones están organizadas de acuerdo a los resultados obtenidos en cada técnica de proyección térmica y serán presentadas a continuación:

7.1. Conclusiones relacionadas con los recubrimientos elaborados por técnica de proyección térmica por combustión

Los recubrimientos compuestos de ZrO_2 - 8% en peso de Y_2O_3 (Polvo Aglomerado), Al_2O_3 - 40% en peso de ZrO_2 (Polvo Aglomerado), ZrO_2 - 36% en peso de Al_2O_3 (Polvo micrométrico comercial y polvo aglomerado) fueron elaborados sobre una capa de anclaje de Ni-Al-Mo y sustratos de acero 304L y 12L15 por la técnica de proyección térmica por combustión y lo más importante se concluye en los siguientes puntos:

- El recubrimiento de ZrO_2 - Y_2O_3 exhibió un bajo espesor con respecto a los otros recubrimientos ($< 20 \mu m$) por la dificultad que tuvo la técnica de combustión para lograr construir el recubrimiento debido a la baja conductividad térmica de la materia prima y a su alta temperatura de fusión ($> 2800^\circ C$) comparada con la zona de mayor temperatura de la llama ($\approx 3100^\circ C$). El tamaño de los splats en la superficie del recubrimiento pudieron evidenciar que las partículas pequeñas de la materia prima ($< 20 \mu m$) fueron las que se lograron fundir en la llama de la antorcha y construir la pequeña capa cerámica. Esto puede explicarse desde el punto de vista que la YSZ debido a su baja conductividad térmica ($0.8 - 1.5 W m^{-1} K^{-1}$), a medida que aumenta su tamaño de partícula es más difícil fundirlo por la llama en el proceso de FS.
- La microestructura de los recubrimientos de ZrO_2 -36% en peso Al_2O_3 (Polvo Aglomerado y polvo micrométrico) y Al_2O_3 -40% en peso de ZrO_2 presentaron lamelas ricas en alúmina y circonita, lamelas de diferentes tonalidades gris que correspondían a una mezcla entre circonita-alúmina y partículas de circonita sin fundir o semifundidas. También en la microestructura de estos recubrimientos, las lamelas semifundidas preservaban la

estructura nanométrica de los polvos utilizados como materia prima. Esta microestructura ha sido encontrada por otros investigadores, en recubrimientos por APS [147].

- Las fases del recubrimiento de $ZrO_2\text{-}Y_2O_3$ no cambiaron con respecto a la materia prima durante el proceso, mientras que en los otros recubrimientos, la fase monoclinica de la circonita presentada en la materia prima cambia a circonita tetragonal en una gran proporción gracias a la acción estabilizante de la alúmina.
- Los recubrimientos elaborados a partir del polvo $Al_2O_3\text{-}40\%$ en peso de ZrO_2 presentaron un mayor grado de fusión en su microestructura, lo que mostró reflejado en su porosidad. Esto puede explicarse por el bajo punto de fusión del polvo de $Al_2O_3\text{-}ZrO_2$ con respecto a las composiciones de $ZrO_2\text{-}36\% Al_2O_3$ y $ZrO_2\text{-}Y_2O_3$ (según el diagrama de fase). Además estos recubrimientos presentaron una ligera superior microdureza (HV 767) comparada con los recubrimientos de $ZrO_2\text{-}Al_2O_3$ quizás a la mayor cantidad de alúmina.
- La prueba agresiva de choque térmico a 1020°C demostró que el recubrimiento de $Al_2O_3\text{-}40\%$ en peso ZrO_2 presentó la mejor resistencia al choque térmico (11 choques) lo cual está relacionado con su baja porosidad (24%) y su alto grado de fusión de la partículas comparado con los otros recubrimientos elaborados.
- La oxidación isotérmica a 850°C durante 50 horas pudo evidenciar que el modo de falla de los recubrimientos está muy relacionado con las asperezas presentadas en la capa de anclaje (Ni-Al-Mo), ya que la falla de los recubrimientos cerámicos se transportan entre los picos más altos de ésta capa hasta el punto de ocasionar su delaminación.

En general, en el estudio del comportamiento a alta temperatura de los recubrimientos por la técnica de combustión por llama oxiacetilénica se encontró que bajo las condiciones experimentales probadas, los recubrimientos de alúmina-40% en peso de circonita y circonita-36% en peso de alúmina no pueden ser utilizados como barreras térmicas en estos ambientes agresivos a alta temperatura por su bajo comportamiento en el choque térmico pero ellos pueden utilizarse en aplicaciones menos severas o en temperaturas mucho más bajas.

7.2. Conclusiones relacionadas con los recubrimientos elaborados por técnica de proyección térmica por plasma atmosférico (APS) a partir de polvos

Se elaboraron recubrimientos compuestos de circonita estabilizada con 7% en peso de itria (YSZ-SG y YSZ-HCS; dos polvos diferentes), circonita estabilizada con 17% en peso de ceria (CSZ) y circonita - 36% en peso de Al_2O_3 (ZA) sobre la superaleación de Inconel 718 con una capa de anclaje de $NiCrAlCo\text{-}Y_2O_3$. Se utilizaron dos tipos de espesores de la capa de anclaje de $NiCrAlCo\text{-}Y_2O_3$: $140 \pm 10 \mu\text{m}$ y $260 \pm 10 \mu\text{m}$, los cuales fueron designados con subíndice L y H, respectivamente. Los recubrimientos cerámicos elaborados tenía un espesor entre 300 y 760 μm . La técnica utilizada para elaborar los recubrimientos fue la proyección térmica por plasma atmosférico (APS) donde se utilizaron los mismos parámetros y lo más importante que se concluye de estos recubrimientos se presenta en los siguientes puntos:

- Los recubrimientos de YSZ y CSZ presentaron una estructura columnar típica (nanométrica) dentro de sus lamelas evidenciada en la fractura de la sección transversal, lo cual fue producto de su solidificación direccionada y por el contrario, la fractura del recubrimiento de ZA evidenció un alto grado de fusión. Esta estructura columnar ha sido encontrada en la literatura en numerosos trabajos. La fractura de todos los recubrimientos también mostró la presencia de grietas y poros que son producto del atrapamiento de gases y defectos de apilamiento entre las lamelas generado durante el proceso de APS.
- Los dos recubrimientos de YSZ-SG y YSZ-HSC elaborados por APS presentan las mismas fases a pesar de que la morfología de sus polvos de partida es diferente. Los recubrimientos de YSZ y CSZ presentaron principalmente la fase tetragonal de la circonita estabilizada ($t\text{-Zr}_{0.88}\text{Y}_{0.12}\text{O}_{1.94}$ y $t\text{-Zr}_{0.88}\text{Ce}_{0.12}\text{O}_2$ respectivamente), sin embargo se presentó una pequeña cantidad de circonita monoclinica. Adicionalmente, el recubrimiento de CSZ presentó una pequeña cantidad de $c\text{-CeO}_2$. Por otro lado, el recubrimiento de ZA presentó una mezcla de circonita tetragonal y monoclinica, así como las fases: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ y $h\text{-AlZr}_2$.
- Los resultados de la porosidad de los recubrimientos presentaron valores entre 3 y 7.5 %, lo que está acorde con lo reportado en la literatura para esta técnica.
- Los valores de la microdureza muestran que los recubrimientos de ZA ($\text{HV} \approx 1030$) tiene una microdureza ligeramente superior que los recubrimientos de YSZ ($\text{HV} \approx 990$). Esto demuestra que la cantidad de alúmina mejora la microdureza de este tipo de recubrimientos a pesar de la gran cantidad de circonita monoclinica que contiene el recubrimiento. Los recubrimientos de CSZ presentaron la microdureza más baja de los tres recubrimientos con un valor aproximado de $\text{HV} \approx 830$.
- Los recubrimientos de ZA presentaron la mayor resistencia al desgaste, lo que puede estar muy relacionado con su microdureza y su alto grado de fusión de las lamelas en su microestructura. Por el contrario, los recubrimientos de YSZ fueron los que presentaron la menor resistencia al desgaste, lo que se puede decir que a pesar de su alta dureza (YSZ-SG $\text{HV}_{300g} \approx 990$, YSZ-HCS $\text{HV}_{300g} \approx 760$); su microestructura columnar y su baja conductividad térmica pudieron ocasionar el aceleramiento de su desgaste. La estructura columnar pudo disminuir la cohesión dentro de sus lamelas lo que pudo generar desprendimientos de material y además esto pudo ser incrementado por su baja conductividad térmica que generó cambios de fase en la superficie de desgaste ($t\text{-ZrO}_2$ a $m\text{-ZrO}_2$).
- Un comportamiento similar en la resistencia al desgaste se presenta en los ensayos de impedancia, ya que el recubrimiento de $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta la mayor resistencia a la polarización quizás a su baja densidad de grietas y debido a que su microestructura densa retrasa la penetración de la solución salina. La estructura columnar de los recubrimientos de YSZ y CSZ puede ser un camino para penetración de la solución salina y de esta forma pudo disminuir su resistencia a la polarización comparado con el recubrimiento de ZA.
- La resistencia al choque térmico (1020°C) de los recubrimientos evaluados muestran que los recubrimientos de YSZ-SG y CSZ_H presentaron una resistencia mayor a los 400 ciclos térmicos. La baja resistencia del recubrimiento de $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (6-9 ciclos) puede estar relacionado con la cantidad de fase monoclinica que posee éste. Los recubrimientos de YSZ-HCS presentaron una baja resistencia (176 ciclos) con respecto a su similar de YSZ-SG, probablemente debido a su pequeña cantidad de $m\text{-ZrO}_2$ y los esfuerzos residuales y

térmicos asociados a su gran espesor (760 μm). La ganancia en peso durante en el ensayo de choque térmico fue mayor en los recubrimientos en que tenía un mayor espesor en su capa de NiCrAlCo-Y₂O₃ (260 μm) que en los que tenía una capa de anclaje de bajo espesor (140 μm). Esto puede explicarse por el volumen de la capa que se está oxidando, es decir, entre mayor volumen de la capa de NiCrAlCo-Y₂O₃, mayor oxidación. Los recubrimientos de YSZ-HCS presentaron la más baja ganancia en peso en los dos espesores de las capas de anclaje evaluadas, quizás por su alto espesor (760 μm). Finalmente, después de los 300 ciclos del ensayo de choque térmico, se pudo observar que el sustrato de Inconel 718 sin recubrimiento empieza a sobrepasar la ganancia en peso con respecto a los recubrimientos de CSZ_H e iguala la ganancia en peso con respecto a los recubrimientos de YSZ.

- Las fallas de los recubrimientos de YSZ y CSZ durante los ensayos de choque térmico comienzan a presentarse y desarrollarse en las zonas laterales de las muestras (desprendimientos), ya que el gradiente de calentamiento y enfriamiento de ellas va de afuera hacia adentro, entonces los esfuerzos residuales que se producen son más fuertes en la zona exterior de la muestra. La falla del recubrimiento de ZA es bastante drástica, ya que se presenta un desprendimiento casi total del recubrimiento de la capa de anclaje, lo cual es principalmente debido al cambio volumétrico de la circonita asociado a los cambios de fase en su estructura de tetragonal (t-ZrO₂) a monoclinica (m-ZrO₂).
- En los ensayos de oxidación isotérmica a 1050°C, los recubrimientos de YSZ no sufrieron ningún cambio en su fases durante la oxidación isotérmica a 100 y 200 h, mientras que en el recubrimiento CSZ vuelve a aparecer pequeñas cantidades de la fase c-CeO₂ a las 200 h de exposición. Las fases de m-ZrO₂ y Al₂O₃- α de los recubrimientos de ZA aumentan ligeramente, posiblemente a la desestabilización de la circonita tetragonal.
- El espesor del óxido crecido térmicamente (TGO) después de los ensayos isotérmicos fue difícil medirlo debido a la alta rugosidad de la capa de NiCrAlCo-Y₂O₃ (Ra \pm 21 μm) y ya que no es uniforme en la interfase capa de anclaje/capa cerámica, similar a lo descrito por Schlichting [68]. A pesar de esto, el espesor del TGO tiene un rango entre 1 y 10 μm aproximadamente. La composición elemental de TGO evaluado por EDS de los recubrimientos sometidos a la oxidación isotérmica evidencia que está compuesto principalmente de Ni, Cr, Al y O. Diferentes análisis de EDS realizados a la capa de anclaje de NiCrAlCo-Y₂O₃ demostraron la presencia de niobio y hierro provenientes del Inconel 718. El porcentaje en peso de Fe y Nb aumentó en los resultados presentados en la oxidación durante 100 y 200 h, específicamente el hierro pasa de aproximadamente de 1-3% (100 h) a 3-4% (200 h) mientras que el niobio pasa de 3-4.5% (100 h) a 5.5-6.5% (200 h) en los ensayos realizados.
- El ensayo de corrosión en caliente a 1050°C durante 40h en un ambiente de sales de Na₂SO₄ y V₂O₅ muestra que se puede acelerar el ensayo de oxidación isotérmica, ya que éste ayuda a la desestabilización de la circonita con estructura cristalina tetragonal. Los resultados mostraron que los recubrimientos de YSZ después de la corrosión en caliente presentaron la formación de cristales de YVO₄, los cuales fueron verificados por EDS y DRX. Adicionalmente, la superficie del recubrimiento expuesto presenta m-ZrO₂ producto de la extracción del itrio (Y) de la estructura y también presentan una pequeña cantidad de circonita tetragonal, cantidad restante que no reaccionó con la sal, según análisis de DRX. El recubrimiento de CSZ presentó el peor comportamiento, ya que su superficie

se fracturo después del ensayo. En este recubrimiento se encontró una gran cantidad de cristales de CeO_2 y poca cantidad de m-ZrO_2 y muy pequeñas cantidades de t-ZrO_2 . En el recubrimiento de ZA se encontró cristales de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ así como de circona monoclinica (m-ZrO_2) demostrando de nuevo que la corrosión en caliente con sales desestabiliza la circona tetragonal.

Con respecto al estado del arte consultado, el aporte más importante a la técnica de APS es que los recubrimientos de YSZ tienen un mejor comportamiento a alta temperatura que los recubrimientos de CSZ y ZA, ya que el recubrimiento de CSZ presentó bajas propiedades en un ambiente de corrosión en caliente y el recubrimiento de ZA presentó una muy baja resistencia al choque térmico.

7.3. Conclusiones relacionadas con los recubrimientos elaborados por técnica de proyección térmica por plasma a partir de suspensiones (SPS)

Se elaboraron recubrimientos por proyección térmica por plasma atmosférico a partir de suspensiones con polvos de tamaño nanométrico (SPS) y así se utilizaron dos proveedores de polvos: “Advanced Ceramics” de Alemania (designada con Al) y “US Research Nanomaterials” de USA (designada con US). Los recubrimientos elaborados estaban compuestos de 8YSZ-Al, 8YSZ-US, 4.5YSZ-Al, 4.5YSZ-US y 8YSZ-Al + 36% en peso de Al_2O_3 sobre una superaleación de Inconel 718 con una capa de anclaje de $\text{NiCrAlCo-Y}_2\text{O}_3$ con acabado espejo. Lo más importante que se concluye de estos recubrimientos se presenta en los siguientes puntos:

- A partir de los parámetros de proyección estudiados, el plasma generado por Ar-He con una relación de 40-20 L/min y con una intensidad de 500A usado a una distancia de proyección de 30 mm proporcionó los mejores resultados en cuanto a la homogeneidad de la microestructura de los recubrimientos elaborados.
- Los recubrimientos de 8YSZ y 4.5YSZ presentaron una microestructura *bimodal* en su sección transversal, es decir, presentaban zonas con lamelas totalmente fundidas y zonas nanoestructuradas donde se preserva la estructura nanométrica del polvo utilizado como materia prima.
- El recubrimiento de 8YSZ-Al + 36% en peso de Al_2O_3 presentó la peor microestructura en su sección transversal en cuanto a gran cantidad de poros, grietas y su gran heterogeneidad con respecto a los otros recubrimientos.
- A pesar que la suspensión para elaborar los recubrimientos de 4.5YSZ (62.7% de 3YSZ y 37.3 de 8YSZ) tenían la fase circona monoclinica en una gran cantidad, en especial por el polvo 3YSZ, la fase m-ZrO_2 durante el proceso de SPS se transformó en gran proporción a la fase tetragonal de circona estabilizada $\text{t-Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.18}\text{O}_{1.91}$, debido al rápido enfriamiento en el proceso y a la composición química de la mezcla de polvos (8YSZ+3YSZ).

- Los recubrimientos de 8YSZ y 4.5YSZ presentaron las mismas fases: una gran cantidad de la fase $t\text{-Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.18}\text{O}_{1.91}$ y una pequeña cantidad de circona monoclinica, sin embargo el recubrimiento de 4.5YSZ-US presentó una ligera mayor cantidad de $m\text{-ZrO}_2$ comparado con los otros tres recubrimientos (8YSZ-Al, 8YSZ-US y 4.5YSZ-Al). Estas fases también fueron corroboradas en los análisis de los espectros Raman.
- La microdureza de los recubrimientos de 8YSZ-Al, 8YSZ-US, 4.5YSZ-Al y 4.5YSZ-US mostraron que los recubrimientos elaborados a partir del polvo de “US Research Nanomaterials” (US) tiene mejores propiedades mecánicas con respecto a los elaborados por el otro polvo de Advanced Ceramics. Una de las razones más importantes por lo que sucedió este comportamiento es quizás a que los polvos de US tienen menor tamaño de partícula (≈ 40 nm) que los polvos de “Advanced Ceramics” (≈ 400 nm). Sin embargo, la microdureza de los recubrimientos por SPS es baja (4.5YSZ-US: $\text{HV}_{25\text{g}} \approx 410$) comparada con los recubrimientos de YSZ elaborados por APS ($\text{HV}_{300\text{g}} \approx 990$).
- Los ensayos de oxidación isotérmica a 1050°C durante 200 h evidenciaron que todos los recubrimientos por SPS tuvieron un comportamiento similar en la formación del TGO a alta temperatura. Según análisis de EDS lineales realizados, la capa de TGO estaba formada por dos óxidos: el primero rico en Cromo formado cerca a la capa cerámica y luego se presentaba otro óxido a base de Cromo y Aluminio. Además, ésta capa de TGO formada tenía un espesor aproximado entre $4 - 6 \mu\text{m}$, lo cual es bajo comparado con el espesor del TGO obtenido en los recubrimientos por APS ($1 - 10 \mu\text{m}$). Esta mejora en el comportamiento a la oxidación isotérmica de los recubrimientos de SPS está asociada a dos razones: la primera a la baja rugosidad ($R_a < 0.2 \mu\text{m}$) de la capa de $\text{NiCrAlCo-Y}_2\text{O}_3$ (diferencia entre los recubrimientos elaborados por APS y SPS) y la segunda razón se debe a la baja conductividad térmica comparada con los recubrimientos por APS, según Latka [167]. Gracias a esta mejora en la resistencia a la oxidación isotérmica a 200 h, en la capa de anclaje de los recubrimientos de SPS sólo fue detectado el hierro en una proporción entre el 1-2% en peso (según EDS) en comparación a los recubrimientos de APS, donde se encontraron valores más altos para el Fe (3-4%) y además se encontró niobio (5.5-6.5%).
- La prueba de corrosión en caliente con sales a 1050°C durante 40 horas fue bastante agresiva para los recubrimientos elaborados por SPS, ya que todos se delaminaron y esto puede explicarse por su bajo espesor y por la formación de los cristales ricos en Y, V y O a partir de la interacción entre la sal y el recubrimiento a alta temperatura. Adicionalmente, este proceso desestabilizó la circona tetragonal e hizo que pasara a la fase circona monoclinica, la cual tiene más bajas propiedades mecánicas por lo que aceleró la delaminación de los recubrimientos.

El principal aporte a la técnica de SPS fue encontrar parámetros de proyección para obtener recubrimientos homogéneos y además se generó un aporte al estudio de la oxidación isotérmica de estos recubrimientos que no ha sido reportada en la literatura. Su comportamiento a la corrosión en caliente es baja comparado con los recubrimientos por APS. Otro aporte importante encontrado es que el principal daño de la capa cerámica en los ensayos isotérmicos se generó por el crecimiento del TGO en los límites de las lamelas entre la interfase de la capa de $\text{NiCrAlCo-Y}_2\text{O}_3$ /capa cerámica, que quizás se puede solucionar con un tratamiento de refusión de la capa de anclaje. Así, la integridad de la capa cerámica elaborada por SPS podría ser más duradera.

Productos de la investigación

Los productos de investigación de esta tesis fueron los siguientes:

- Artículo en Revista Dyna: “Análisis de la microestructura y de las fases de recubrimientos de zirconia-alúmina ($ZrO_2-Al_2O_3$) elaborados por proyección térmica”. vol.77 N° 162 Medellín Abril/Junio 2010. pp. 151-160.
- Ponencia en V Congreso Internacional de Materiales (CIM): “Influencia de los parámetros de proyección térmica en la microestructura de los recubrimientos de Circona-Alúmina y Circona-Ceria usados como barreras térmicas”. Bogotá, Diciembre 2011.
- Artículo en Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales: “Influencia de los parámetros de proyección térmica en la microestructura de los recubrimientos de circona-alúmina y circona-ceria usados como barreras térmicas”, vol. 33 N° 2. 2013. pp. 272-281
- 5th RIPT (Rencontres Internationales sur la Projection Thermique): “Influence of distance spray on the microstructure and thermal shock behavior of zircona-alumina and circona-ceria coatings produced by flame spraying”. Limoges, Francia, 2011, Poster.
- 6th RIPT (Rencontres Internationales sur la Projection Thermique): “Comparative study of the microstructure, microhardness, and corrosion wear and thermal shock resistance of $ZrO_2-Y_2O_3$, ZrO_2-CeO_2 and $ZrO_2-Al_2O_3$ coatings elaborated by atmospheric plasma spraying” Limoges, Francia, 2013, Ponencia.
- Realización de la tesis en el programa de doble titulación entre la Universidad de Antioquia y la Universidad de Limoges, Francia. Para ello se realizó la pasantía en la Universidad de Limoges en los periodos de Octubre 2011 a Julio 2012 y Marzo a Julio 2013.
- Ponencia en VI Congreso Internacional de Materiales (CIM): “Estudio de la resistencia a la corrosión y al choque térmico de recubrimientos a base de circona elaborados por proyección térmica por plasma atmosférico” Medellín, Octubre 2013.
- Artículo en la Revista Colombiana de Materiales - Edición Especial: “Estudio de la resistencia a la corrosión y al choque térmico de recubrimientos a base de circona elaborados por proyección térmica por plasma atmosférico”. N° 5. 2014. pp. 263-269

Referencias Bibliográficas

- [1] M. Jouili. *Caractérisations Mécaniques et Microstructurales des Films de Zircone Obtenus Par MOCVD et Sol-Gel*. Université Paris-sud 11, 2011.
- [2] J. A. Muñoz Tabares. Una visión general de los cerámicos de circona - estructura, propiedades y aplicaciones. *Revista Colombiana de Materiales*. Universidad de Antioquia, 2(2), 2012.
- [3] E. Nogues-Delbos. *Densification de dépôts de zircone yttrée projetés par plasma d'arc Ar-H₂ et N₂-H₂ pour leur utilisation dans l'industrie des semi-conducteurs*. Tesis de Doctorado. Université de Limoges, 2007.
- [4] M. C. Lorenzo Martín. *Nuevos avances en el estudio de la plasticidad a alta temperatura de nanocerámicos de circona dopada con itrio*. Tesis de Doctorado. Universidad de Sevilla, 2004.
- [5] F. Grannec. *Caracterización de la transformación de fase del material Y-TZP mediante ensayos de rayado*. Tesis de Master. Universitat Politècnica de Catalunya, 2008.
- [6] F. Capel del Aguila. *Procesado, sinterización, estabilidad y propiedades de materiales cerámicos de circonia tetragonal en los sistemas ZrO₂-TiO₂-CeO₂ y ZrO₂-TiO₂-Y₂O₃*. Tesis de Doctorado. Universidad de Complutense de Madrid, 1998.
- [7] P. Sevilla Sánchez. *Propiedades mecánicas y degradación de implantes dentales de circona*. Tesis de Master. Universitat Politècnica de Catalunya, Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metalúrgica, 2007.
- [8] M. Courbet. *Degradación de la circona Y-TZP a baja temperatura*. Tesis de Master. Universitat Politècnica de Catalunya, Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metalúrgica, 2006.
- [9] W. E. Lee and M. Rainforth. *Ceramic microstructures. Property control by processing*. Ed. Chapman & Hall, London, 1994.
- [10] L. Pawlowsky. *The science and engineering of thermal spray coating*. Wiley, New York, 1995.
- [11] C. Delbos. *Contribution à la compréhension de l'injection par voie liquide de céramiques (Y.S.Z., Pérovskite) ou métaux (Ni) dans un plasma d'arc soufflé afin d'élaborer des dépôts finement structurés pour S.O.F.Cs*. Tesis de Doctorado. Université de Limoges, 2004.
- [12] P. Duwez and F. Dell. Phase relationships in the system zirconia—ceria. *J. Am. Ceram. Soc.*, 33:274–283, 1950.
- [13] F. Yen-Pei, H. Shao-Hua, and L. Biing-Lang. Structure characterization and mechanical properties of CeO₂-ZrO₂ solid solution system. *Ceramics International*, 35(8):3005 – 3011, 2009.
- [14] F. Zhang, C. H. Chen, J. C. Hanson, R. D. Robinson, I. P. Herman, and S. W. Chan. Phases in Ceria-Zirconia Binary Oxide (1-x)CeO₂-xZrO₂ Nanoparticles: The Effect of Particle Size. *Journal of American Ceramic Society*, 89(3):1028 – 1036, 2005.
- [15] F. Tarasi. *Suspension Plasma Sprayed Alumina—Yttria Stabilized Zirconia Nano—Composite Thermal Barrier Coatings – Formation and Roles of the Amorphous Phase*. Tesis de Doctorado. University of Concordia, Canada, 2010.

Referencias bibliográficas

- [16] S. Siegmann and C. Abert. 100 years of thermal spray: About the inventor Max Ulrich Schoop. *Surface and Coatings Technology*, 2012.
- [17] P. Fauchais. Understanding plasma spraying. *Journal of physics D: Applied physics*, 37(0):86 – 108, 2004.
- [18] F. Vargas. *Élaboration de couches céramiques épaisses à structures micrométriques et nanométriques par projections thermiques pour des applications tribologiques*. Tesis de Doctorado. Université de Limoges, 2010.
- [19] V. Debout. *Contribution à l'Etude des Propriétés Optiques de Dépôts Plasma de Zircone Yttriée: Influences de leurs Caractéristiques Microstructurales et Physico-chimiques*. Tesis de Doctorado. Université de Limoges, 2007.
- [20] A. F. Kanta, G. Montavon, C.C. Berndt, M. P. Planche, and C. Coddet. Intelligent system for prediction and control: Application in plasma spray process. *Expert Systems with Applications*, 38(1):260 – 271, 2011.
- [21] R. Etchart-Salas. *Projection par plasma d'arc de particules submicroniques en suspension. Approche expérimentale et analytique des phénomènes impliqués dans la reproductibilité et la qualité des dépôts*. Tesis de Doctorado. Université de Limoges, 2007.
- [22] A. Bacciochini. *Quantification de l'architecture poreuse de dépôts finement structurés (sub-micromètre - nanomètre) de zircone yttriée réalisés par projection plasma de suspension*. Tesis de Doctorado. Université de Limoges, 2010.
- [23] K. Fataoui. *Développement de modèles thermomécaniques de construction de dépôts obtenus par projection thermique. Modèle mécano thermique de l'étalement de la gouttelette*. Tesis de Doctorado. Université de Limoges (France) et l'Université Chouaib Doukkali (Maroc), 2007.
- [24] B. Pateyron, M.F. Elchinger, G. Delluc, and P. Fauchais. Thermodynamic and transport properties of Ar-H₂ and Ar-He plasma gases used for spraying at atmospheric pressure. I: Properties of the mixtures. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 12:421–448, 1992.
- [25] A. González. *Estudio de la influencia de las propiedades físicas y mecánicas en el comportamiento tribológico de recubrimientos duros para herramientas de corte y procesamiento de polietileno*. Tesis de maestría en ingeniería. Universidad de Antioquia, 2008.
- [26] A. Arcondéguy. *Étude de la réalisation de dépôts de silicoalumineux (émaux) par projection thermique sur des substrats thermo dégradables*. Tesis de Doctorado. Université de Limoges, 2008.
- [27] Linde. *Acetylene there is no better fuel gas for oxy-fuel gas processes*. Catálogo, 2012.
- [28] K.A. Habib, J.J. Saura, Ferrer C., M.S. Damra, Giménez E., and L. Cabedo. Comparison of flame sprayed Al₂O₃/TiO₂ coatings: Their microstructure, mechanical properties and tribology behavior. *Surface and Coatings Technology*, 201:1436–1443, 2006.
- [29] I.M. Kusoglu, E. Celik, H. Cetinel, I. Ozdemir, O. Demirkurt, and K. Onel. Wear behavior of flame-sprayed Al₂O₃-TiO₂ coatings on plain carbon steel substrates. *Surface and Coatings Technology*, 200(1-4):1173 – 1177, 2005.
- [30] F. Vargas, H. Ageorges, P. Fournier, P. Fauchais, and M.E. López. Mechanical and tribological performance of Al₂O₃-TiO₂ coatings elaborated by flame and plasma spraying. *Surface and Coatings Technology*, 205(4): 1132 – 1136, 2010.
- [31] A. Arcondéguy, G. Gasgnier, G. Montavon, B. Pateyron, A. Denoirjean, A. Grimaud, and C. Huguet. Effects of spraying parameters onto flame-sprayed glaze coating structures. *Surface and Coatings Technology*, 202(18):4444 – 4448, 2008.
- [32] A. Arcondéguy, A. Grimaud, A. Denoirjean, G. Gasgnier, C. Huguet, B. Pateyron, and G. Montavon. Flame-sprayed glaze coatings: Effects of operating parameters and feedstock characteristics onto coating structures. *Journal of Thermal Spray Technology*, 16(5-6):978–990, 2007.

- [33] C. Cano, E. Garcia, A.L. Fernandes, M.I. Osendi, and P. Miranzo. Mullite/ZrO₂ coatings produced by flame spraying. *Journal of the European Ceramic Society*, 28:2191–2197, 2008.
- [34] C. Cano, M.I. Osendi, M. Belmonte, and P. Miranzo. Effect of the type of flame on the microstructure of CaZrO₃ combustion flame sprayed coatings. *Surface and Coatings Technology*, 201(6):3307 – 3313, 2006.
- [35] E. Garcia, C. Cano, T.W. Coyle, M.I. Osendi, and P. Miranzo. Thermally Sprayed CaZrO₃ Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 17(5-6):865–871, 2008.
- [36] J.F. Santa, L.A. Espitia, J.A. Blanco, S.A. Romo, and A. Toro. Slurry and cavitation erosion resistance of thermal spray coatings. *Wear*, 267:160–167, 2009.
- [37] Castolin Eutectic. *Training Module Study Guide – Coating Processes*. Catálogo, Consultado 2012.
- [38] R.S. Lima and B.R. Marple. Thermal spray coatings engineered from nanostructured ceramic agglomerated powders for structural, thermal barrier and biomedical applications: A review. *Journal of Thermal Spray Technology*, 16(1):40–63, 2007.
- [39] P. Fauchais and A. Vardelle. *Solution and Suspension Plasma Spraying of Nanostructure Coatings, Advanced Plasma Spray Applications*. Dr. Hamid Jazi (Ed.). InTech, 2012.
- [40] P. Fauchais, R. Etchart-Salas, V. Rat, J.F. Coudert, N. Caron, and K. Wittmann-Ténèze. Parameters Controlling Liquid Plasma Spraying: Solutions, Sols, or Suspensions. *Journal of Thermal Spray Technology*, 17(1):31–59, March 2008.
- [41] P. Fauchais, G. Montavon, R.S. Lima, and B.R. Marple. Engineering a new class of thermal spray nano-based microstructures from agglomerated nanostructured particles, suspensions and solutions: an invited Review. *Journal of Physics D: Applied Physics* 44, 9:131, 2011.
- [42] L. Pawlowski. Finely grained nanometric and submicrometric coatings by thermal spraying: A review. *Surface and Coatings Technology*, 202(18):4318 – 4328, 2008.
- [43] L. Pawlowski. Suspension and solution thermal spray coatings. *Surface and Coatings Technology*, 203: 2807–2829, 2009.
- [44] K. Wittmann-Ténèze, K. Vallé, L. Bianchi, P. Belleville, and N. Caron. Nanostructured zirconia coatings processed by PROSOL deposition. *Surface and Coatings Technology*, 202(18):4349 – 4354, 2008.
- [45] R. Vert. *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*. Tesis de Doctorado. Université de Limoges, 2011.
- [46] D.D. Joseph, J. Belanger, and G.S. Beavers. Breakup of a liquid drop suddenly exposed to a high-speed airstream. *International Journal of Multiphase Flow*, 25:1263 – 1303, 1999.
- [47] P. Fauchais, V. Rat, C. Delbos, J.F. Coudert, T. Chartier, and L. Bianchi. Understanding of Suspension de Plasma Spraying of Finely Structured Coating for SOFC. *IEEE Trans. Plasma Sci*, 33(2):920–930, 2005.
- [48] G. Darut, H. Ageorges, A. Denoirjean, and P. Fauchais. Tribological performances of YSZ composite coatings manufactured by suspension plasma spraying. *Surface and Coatings Technology*, 217(0):172 – 180, 2013.
- [49] J. C. Diez, J. I. Peña, V. M. Orera, and M. Sierra. Resolidificación con laser de barreras térmicas de circonita depositadas por proyección térmica plasma (APS). *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 43 (6):925–928, 2004.
- [50] J. Gómez-García, P. Poza, and V. Utrilla. Crecimiento y caracterización de recubrimientos cerámicos con aplicaciones como barreras térmicas. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 45(2):70–74, 2006.

- [51] Z. Oxana Alexandrovna. *Plasma-Sprayed and Physically Vapor Deposited Thermal Barrier Coatings: Comparative Analysis of Thermoelastic Behavior Based on Curvature Studies*. Dissertation Master of Science in Physics and Mathematics. Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 2004.
- [52] G.Y. Liang, C. Zhu, X.Y. Wu, and Y. Wu. The formation model of Ni–Cr oxides on NiCoCrAlY–sprayed coating. *Applied Surface Science*, 257(15):6468 – 6473, 2011.
- [53] D. Seo, K. Ogawa, Y. Nakao, H. Miura, and T. Shoji. Influence of high-temperature creep stress on growth of thermally grown oxide in thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*, 203(14):1979 – 1983, 2009.
- [54] M. Daroonparvar, M. Sakhawat Hussain, and M. A. Mat Yajid. The role of formation of continues thermally grown oxide layer on the nanostructured nicraly bond coat during thermal exposure in air. *Applied Surface Science*, 261(0):287 – 297, 2012.
- [55] W.R. Chen, X. Wu, B.R. Marple, and P.C. Patnaik. The growth and influence of thermally grown oxide in a thermal barrier coating. *Surface and Coatings Technology*, 201(3-4):1074 – 1079, 2006.
- [56] Hakan Brodin and Mats Eskner. The influence of oxidation on mechanical and fracture behaviour of an air plasma-sprayed NiCoCrAlY bondcoat. *Surface and Coatings Technology*, 187(1):113 – 121, 2004.
- [57] D. Mercier, B. D. Gauntt, and M. Brochu. Thermal stability and oxidation behavior of nanostructured NiCoCrAlY coatings. *Surface and Coatings Technology*, 205(17-18):4162 – 4168, 2011.
- [58] J.R. Nicholls, N.J. Simms, W.Y. Chan, and H.E. Evans. Smart overlay coatings – concept and practice. *Surface and Coatings Technology*, 149(2-3):236 – 244, 2002.
- [59] R. Rajendran. Gas turbine coatings - an overview. *Engineering Failure Analysis*, 26(0):355 – 369, 2012.
- [60] J. Fenech. *Nouvelles compositions de revêtements de zircone substituée (Y, La, Sm, Er) élaborés par la voie sol-gel: Application aux barrières thermiques multicouches*. Tesis de Doctorado. Université de Toulouse, 2010.
- [61] J. Osorio. *Propiedades de transporte en recubrimientos cerámicos utilizados en turbinas a gas*. Tesis de Maestría en ingeniería en materiales y procesos. Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, 2011.
- [62] M. Madhwal, E. Jordan, and M. Gell. Failure mechanisms of dense vertically-cracked thermal barrier coatings . *Materials Science and Engineering A*, 384:151–161, 2004.
- [63] W.G. Mao, C.Y. Dai, Y.C. Zhou, and Q.X. Liu. An experimental investigation on thermo-mechanical buckling delamination failure characteristic of air plasma sprayed thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*, 201(14):6217 – 6227, 2007.
- [64] J.J. Liang, K. Matsumoto, K. Kawagishi, and H. Harada. Morphological evolution of thermal barrier coatings with equilibrium (eq) and nicocraly bond coats during thermal cycling. *Surface and Coatings Technology*, 207(0):413 – 420, 2012.
- [65] Y.Y. Zhang, H.X. Deng, H.J. Shi, H.C. Yu, and B. Zhong. Failure characteristics and life prediction for thermally cycled thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*, 206(11-12):2977 – 2985, 2012.
- [66] Y.C. Zhou and T. Hashida. Thermal fatigue failure induced by delamination in thermal barrier coating. *International Journal of Fatigue*, 24(2-4):407 – 417, 2002.
- [67] D. Kim, I. Shin, J. Koo, C. Seok, and T. Lee. Failure mechanisms of coin-type plasma-sprayed thermal barrier coatings with thermal fatigue. *Surface and Coatings Technology*, 205, Supplement 1(0):S451 – S458, 2010.
- [68] K.W. Schlichting, N.P. Padture, E.H. Jordan, and M. Gell. Failure modes in plasma-sprayed thermal barrier coatings. *Materials Science and Engineering: A*, 342(12):120 – 130, 2003.

- [69] R. Eriksson. *High-temperature degradation of plasma sprayed thermal barrier coating systems*. Department of Management and Engineering, Division of Engineering Materials Linköping University, Sweden, 2011.
- [70] R. Vaßen, H. Kaßner, A. Stuke, F. Hauler, D. Hathiramani, and D. Stöver. Advanced thermal spray technologies for applications in energy systems. *Surface and Coatings Technology*, 202(18):4432 – 4437, 2008.
- [71] General electric. *Disponibile en internet*, Consultado en Julio 2014. URL <https://powergen.gepower.com/plan-build/products/gas-turbines/7f-05-gas-turbine.html>.
- [72] S. Saeidi. *Microstructure, Oxidation and Mechanical Properties of As-sprayed and Annealed HVOF and VPS CoNiCrAlY Coatings*. Tesis de Doctorado. University of Nottingham, 2010.
- [73] G.W. Goward. Progress in coatings for gas turbine airfoils. *Surface and Coatings Technology*, 108-109(0):73 – 79, 1998.
- [74] N. Eliaz, G. Shemesh, and R.M. Latanision. Hot corrosion in gas turbine components. *Engineering Failure Analysis*, 9(1):31 – 43, 2002.
- [75] R. A. Rapp and Y. Zhang. Hot corrosion of materials: Fundamental studies. *JOM*, 46(12):47–55, 1994.
- [76] M. Di Ferdinando, A. Fossati, A. Lavacchi, U. Bardi, F. Borgioli, C. Borri, C. Giolli, and A. Scrivani. Isothermal oxidation resistance comparison between air plasma sprayed, vacuum plasma sprayed and high velocity oxygen fuel sprayed CoNiCrAlY bond coats. *Surface and Coatings Technology*, 204(15):2499 – 2503, 2010.
- [77] L. Ni, Z. Wu, and C. Zhou. Effects of surface modification on isothermal oxidation behavior of HVOF-sprayed NiCrAlY coatings. *Progress in Natural Science: Materials International*, 21(2):173 – 179, 2011.
- [78] C. Zhou, J. Yu, S. Gong, and H. Xu. Influence of water vapor on the isothermal oxidation behavior of low pressure plasma sprayed NiCrAlY coating at high temperature. *Surface and Coatings Technology*, 161(1):86 – 91, 2002.
- [79] C. Hanshin, Y. Byounghyun, K. Hyungjun, and L. Changhee. Isothermal oxidation of air plasma spray NiCrAlY bond coatings. *Surface and Coatings Technology*, 150(2-3):297 – 308, 2002.
- [80] M. Nejati, M.R. Rahimpour, and I. Mobasherpour. Evaluation of hot corrosion behavior of CSZ, CSZ/micro Al₂O₃ and CSZ/nano Al₂O₃ plasma sprayed thermal barrier coatings. *Ceramics International*, 40(3):4579 – 4590, 2014.
- [81] R. Ahmadi-Pidani, R. Shoja-Razavi, R. Mozafarinia, and H. Jamali. Evaluation of hot corrosion behavior of plasma sprayed ceria and yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings in the presence of Na₂SO₄+V₂O₅ molten salt. *Ceramics International*, 38(8):6613 – 6620, 2012.
- [82] C. Liu, Z. Zhang, X. Jiang, M. Liu, and Z. Zhu. Comparison of thermal shock behaviors between plasma-sprayed nanostructured and conventional zirconia thermal barrier coatings. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19(1):99 – 107, 2009.
- [83] H. Jamali, R. Mozafarinia, R. Shoja Razavi, and R. Ahmadi-Pidani. Comparison of thermal shock resistances of plasma-sprayed nanostructured and conventional yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings. *Ceramics International*, 38(8):6705 – 6712, 2012.
- [84] A. Nusair Khan and J. Lu. Behavior of air plasma sprayed thermal barrier coatings, subject to intense thermal cycling. *Surface and Coatings Technology*, 166(1):37 – 43, 2003.
- [85] A. Nusair Khan and J. Lu. Thermal cyclic behavior of air plasma sprayed thermal barrier coatings sprayed on stainless steel substrates. *Surface and Coatings Technology*, 201(8):4653 – 4658, 2007.
- [86] L. Wang, Y. Wang, X.G. Sun, J.Q. He, Z.Y. Pan, and C.H. Wang. Thermal shock behavior of 8YSZ and double-ceramic-layer La₂Zr₂O₇/8YSZ thermal barrier coatings fabricated by atmospheric plasma spraying. *Ceramics International*, 38(5):3595 – 3606, 2012.

Referencias bibliográficas

- [87] R. Eriksson, H. Brodin, S. Johansson, L. Östergren, and X. Li. Influence of isothermal and cyclic heat treatments on the adhesion of plasma sprayed thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*, 205(23-24):5422 – 5429, 2011.
- [88] W. Shen, F. Wang, Q. Fan, and Z. Ma. Lifetime prediction of plasma-sprayed thermal barrier coating systems. *Surface and Coatings Technology*, 217(0):39 – 45, 2013.
- [89] A. Nusair Khan and J. Lu. Manipulation of air plasma spraying parameters for the production of ceramic coatings. *Journal of Materials Processing Technology*, 209(5):2508 – 2514, 2009.
- [90] Z. Han, B. Xu, H. Wang, and S. Zhou. A comparison of thermal shock behavior between currently plasma spray and supersonic plasma spray CeO₂-Y₂O₃-ZrO₂ graded thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*, 201(9-11):5253 – 5256, 2007.
- [91] G. Di Girolamo, F. Marra, C. Blasi, E. Serra, and T. Valente. Microstructure, mechanical properties and thermal shock resistance of plasma sprayed nanostructured zirconia coatings. *Ceramics International*, 37(7):2711 – 2717, 2011.
- [92] Y. Wang, W. Tian, and Y. Yang. Thermal shock behavior of nanostructured and conventional Al₂O₃/13 wt%TiO₂ coatings fabricated by plasma spraying. *Surface and Coatings Technology*, 201(18):7746 – 7754, 2007.
- [93] W.Q. Wang, C.K. Sha, D.Q. Sun, and X.Y. Gu. Microstructural feature, thermal shock resistance and isothermal oxidation resistance of nanostructured zirconia coating. *Materials Science and Engineering: A*, 424(1-2):1 – 5, 2006.
- [94] C. Zhai, J. Wang, F. Li, J. Tao, Y. Yang, and B. Sun. Thermal shock properties and failure mechanism of plasma sprayed Al₂O₃/TiO₂ nanocomposite coatings. *Ceramics International*, 31(6):817 – 824, 2005.
- [95] M. Gell, L. Xie, E. H. Jordan, and N. P. Padture. Mechanisms of spallation of solution precursor plasma spray thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*, 188-189(0):101 – 106, 2004.
- [96] L. Xie, E. H. Jordan, N. P. Padture, and M. Gell. Phase and microstructural stability of solution precursor plasma sprayed thermal barrier coatings. *Materials Science and Engineering: A*, 381(1-2):189 – 195, 2004.
- [97] ASTM Standard E1920-03. *Standard Guide for Metallographic Preparation of Thermal Sprayed Coatings*, 2008. URL <http://www.astm.org>.
- [98] ASTM Standard D854. *Standard Test Methods for Specific Gravity of Soil Solids by Water Pycnometer*, 2010. URL <http://www.astm.org>.
- [99] S.T. Aruna, N. Balaji, and K.S. Rajam. Phase transformation and wear studies of plasma sprayed yttria stabilized zirconia coatings containing various mol% of yttria. *Materials Characterization*, 62(7):697 – 705, 2011.
- [100] Z. Chen, S. Speakman, J. Howe, H. Wang, W. Porter, and R. Trice. Investigation of reactions between vanadium oxide and plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(8):1403 – 1411, 2009.
- [101] K. Byung-Kook, H. Jin-Woo, and H. Kyoung R. Quantitative phase analysis in tetragonal-rich tetragonal/monoclinic two phase zirconia by raman spectroscopy. *Journal of Materials Science Letters*, 16(8):669–671, 1997. ISSN 0261-8028.
- [102] K Yasuda, M Itoh, S Arai, T Suzuki, and M Nakahashi. Phase transformation of yttria-stabilized zirconia plasma-sprayed coatings in a humid atmosphere. *Journal of Materials Science*, 32(23):6291–6297, 1997. ISSN 0022-2461.
- [103] P Ramaswamy, S. Seetharamu, K.B.R Varma, and K.J Rao. Evaluation of CaO-CeO₂-partially stabilized zirconia thermal barrier coatings. *Ceramics International*, 25(4):317 – 324, 1999.

- [104] C. Wulfman, M. Sadoun, and M. Lamy de la Chapelle. Interest of raman spectroscopy for the study of dental material: The zirconia material example. *IRBM*, 31(5-6):257 – 262, 2010.
- [105] *Disponible en internet*, Consultado en Diciembre 2013. URL <http://rsb.info.nih.gov/ij/index.html>.
- [106] ASTM Standard E1327-08. *Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics*, 2008. URL <http://www.astm.org>.
- [107] H. Jamali, R. Mozafarinia, R. Shoja-Razavi, and R. Ahmadi-Pidani. Comparison of hot corrosion behaviors of plasma – sprayed nanostructured and conventional YSZ thermal barrier coatings exposure to molten vanadium pentoxide and sodium sulfate. *Journal of the European Ceramic Society*, 34(2):485 – 492, 2014.
- [108] H. Singh, D. Puri, and S. Prakash. Some studies on hot corrosion performance of plasma sprayed coatings on a Fe–based superalloy. *Surface and Coatings Technology*, 192(1):27 – 38, 2005.
- [109] A. Keyvani, M. Saremi, and M. Heydarzadeh Sohi. An investigation on oxidation, hot corrosion and mechanical properties of plasma–sprayed conventional and nanostructured YSZ coatings. *Surface and Coatings Technology*, 206(2-3):208 – 216, 2011.
- [110] X. Chen, Y. Zhao, L. Gu, B. Zou, Y. Wang, and X. Cao. Hot corrosion behaviour of plasma sprayed YSZ / LaMgAl₁₁O₁₉ composite coatings in molten sulfate–vanadate salt. *Corrosion Science*, 53(6):2335 – 2343, 2011.
- [111] M.H. Habibi, L. Wang, and S.M. Guo. Evolution of hot corrosion resistance of YSZ, Gd₂Zr₂O₇, and Gd₂Zr₂O₇ + YSZ composite thermal barrier coatings in Na₂SO₄ + V₂O₅ at 1050°C. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(8):1635 – 1642, 2012.
- [112] S. Yugeswaran, A. Kobayashi, and P.V. Ananthapadmanabhan. Hot corrosion behaviors of gas tunnel type plasma sprayed La₂Zr₂O₇ thermal barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(4):823 – 834, 2012.
- [113] ASTM Standard B637. *Standard Specification for Precipitation Hardening and Cold Worked Nickel Alloy Bars, Forgings, and Forging Stock for Moderate or High Temperature Service*, 2012. URL <http://www.astm.org>.
- [114] Megamex. *Disponible en internet*, Consultado en Diciembre 2013. URL http://www.megamex.com/inconel_718.html.
- [115] G. Darut. *Elaboration de revêtements à structure sub-micrométrique pour applications tribologiques par projection plasma de suspensions*. Tesis de Doctorado. Université de Limoges, 2010.
- [116] M. Sang-Won, K. Jae-Hyun, L. Woo-Ram, . Yeon-Gil, L. Kee-Sung, and P. Ungyu. Microstructure design and mechanical properties of thermal barrier coatings with layered top and bond coats. *Surface and Coatings Technology*, 205(5):1229 – 1235, 2010.
- [117] L. Pyung-Ho, L. Sang-Yup, K. Jae-Young, M. Sang-Won, L. Je-Hyun, J. Yeon-Gil, and Hyun. Thermal cycling behavior and interfacial stability in thick thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*, 205(5): 1250 – 1255, 2010.
- [118] L. Pershin, L. Chen, and J. Mostaghimi. Plasma Spraying of Metal Coatings Using CO₂-Based Gas Mixtures. *Journal of Thermal Spray Technology*, 17(5-6):608–611, 2008.
- [119] S. Rao, L. Frederick, and A. McDonald. Resistance of nanostructured environmental barrier coatings to the movement of molten salts. *Journal of Thermal Spray Technology*, 21(5):887–899, 2012.
- [120] Sulzer-metco. *Disponible en internet*, Consultado en Diciembre 2013. URL <http://www.sulzer.com>.
- [121] S. Petrović, N. Bundaleski, M. Radović, Z. Ristić, G. Gligorić, D. Perusko, and S. Zec. Structure and Surface Composition of NiCr Sputtered Thin Films. *Science of Sintering*, 38:155–160, 2006.

Referencias bibliográficas

- [122] A. Salazar, J. Gómez-García, P. Poza, and V. Utrilla. Degradación de recubrimientos ZrO_2 -CaO/NiAlMo por oxidación isoterma. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 45(6):396–400, 2006.
- [123] J.R. Brandon and R. Taylor. Phase stability of zirconia-based thermal barrier coatings part I. Zirconia-yttria alloys. *Surface and Coatings Technology*, 46(1):75 – 90, 1991.
- [124] US Research Nanomaterials. *Disponible en internet*, Consultado en Diciembre 2013. URL <http://www.us-nano.com/nanopowders>.
- [125] University of Cambridge. *Disponible en internet*, Consultado en Diciembre 2014. URL http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/xray-diffraction/phase_identification.php.
- [126] R. Srinivasan, R. J. De Angelis, G. Ice, and B. H. Davis. Identification of tetragonal and cubic structures of zirconia using synchrotron x radiation source. *Journal of Materials Research*, 6(6):1287–1292, 1991.
- [127] US Research Nanomaterials. *Disponible en internet*, Consultado en Diciembre 2013. URL <http://www.us-nano.com/inc/sdetail/359>.
- [128] US Research Nanomaterials. *Disponible en internet*, Consultado en Diciembre 2013. URL <http://www.us-nano.com/inc/sdetail/357>.
- [129] US Research Nanomaterials. *Disponible en internet*, Consultado en Diciembre 2013. URL <http://www.us-nano.com/inc/sdetail/356>.
- [130] US Research Nanomaterials. *Disponible en internet*, Consultado en Diciembre 2013. URL <http://www.us-nano.com/inc/sdetail/208>.
- [131] R. González, M. A. García, I. Peñuelas, M. Cadenas, Ma del Rocío Fernández, A. Hernández Battez, and D. Felgueroso. Microstructural study of NiCrBSi coatings obtained by different processes. *Wear*, 263(1-6): 619–624, 2007.
- [132] R. González, M. Cadenas, R. Fernández, J. L. Cortizo, and E. Rodríguez. Wear behaviour of flame sprayed NiCrBSi coating remelted by flame or by laser. *Wear*, 262(3-4):301–307, 2007.
- [133] A. Killinger, M. Kuhn, and R. Gadow. High-Velocity Suspension Flame Spraying (HVSFS), a new approach for spraying nanoparticles with hypersonic speed. *Surface and Coatings Technology*, 201(5):1922 – 1929, 2006.
- [134] J. Arias. *Aglomeración de partículas cerámicas nanométricas mediante peletización en disco para uso en proyección térmica por llama oxi-acetilenica*. Trabajo de grado en Ingeniería de Materiales. Universidad de Antioquia, 2012.
- [135] K. Ax, H. Feise, R. Sochon, M. Hounslow, and A. Salman. Influence of liquid binder dispersion on agglomeration in an intensive mixer. *Powder Technology*, 179(3):190 – 194, 2008.
- [136] A. Ghosh, A.K. Suri, M. Pandey, S. Thomas, T.R. Rama Mohan, and B.T. Rao. Nanocrystalline zirconia–yttria system Raman study. *Materials Letters*, 60(9–10):1170 – 1173, 2006.
- [137] N. Djaker, C. Wulfman, M. Sadoun, and M. Lamy de la Chapelle. Zirconia dental implants degradation by confocal Raman microspectroscopy: analytical simulation and experiments. *Biomed. Opt. Express*, 4(5): 725–731, May 2013.
- [138] D. A. Harrington and P. van den Driessche. Mechanism and equivalent circuits in electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 56(23):8005 – 8013, 2011.
- [139] Autolab. *Disponible en internet*, Consultado en Diciembre 2013. URL http://www.ecochemie.nl/download/Applicationnotes/Autolab_Application_Note_COR04.pdf.
- [140] Z. Liu, Y. Dong, Z. Chu, Y. Yang, Y. Li, and D. Yan. Corrosion behavior of plasma sprayed ceramic and metallic coatings on carbon steel in simulated seawater. *Materials and Design*, 52(0):630 – 637, 2013.

- [141] W.B. Gong, C.K. Sha, D.Q. Sun, and W.Q. Wang. Microstructures and thermal insulation capability of plasma-sprayed nanostructured ceria stabilized zirconia coatings. *Surface and Coatings Technology*, 201(6): 3109 – 3115, 2006.
- [142] M. Karger, R. VaSSen, and D. Stöver. Atmospheric plasma sprayed thermal barrier coatings with high segmentation crack densities: Spraying process, microstructure and thermal cycling behavior. *Surface and Coatings Technology*, 206(1):16 – 23, 2011.
- [143] Y. Bai, L. Zhao, K. Liu, J.J. Tang, and Z.H. Han. Fine-lamellar structured thermal barrier coatings fabricated by high efficiency supersonic atmospheric plasma spraying. *Vacuum*, 99(0):119 – 123, 2014.
- [144] Y. Bai, J.J. Tang, Y.M. Qu, S.Q. Ma, C.H. Ding, J.F. Yang, L. Yu, and Z.H. Han. Influence of original powders on the microstructure and properties of thermal barrier coatings deposited by supersonic atmospheric plasma spraying, Part I: Microstructure. *Ceramics International*, 39(5):5113 – 5124, 2013.
- [145] R. Ghasemi, R. Shoja-Razavi, R. Mozafarinia, and H. Jamali. Comparison of microstructure and mechanical properties of plasma-sprayed nanostructured and conventional yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings. *Ceramics International*, 39(8):8805 – 8813, 2013.
- [146] S. Y. Park, J. H. Kim, M. C. Kim, H. S. Song, and C. G. Park. Microscopic observation of degradation behavior in yttria and ceria stabilized zirconia thermal barrier coatings under hot corrosion. *Surface and Coatings Technology*, 190(2-3):357–365, 2005.
- [147] J. Suffner, H. Sieger, H. Hahn, S. Dosta, I.G. Cano, J.M. Guilemany, P. Klimczyk, and L. Jaworska. Microstructure and mechanical properties of near-eutectic ZrO_2 -60 % wt. % Al_2O_3 produced by quenched plasma spraying. *Materials Science and Engineering: A*, 506(1 - 2):180 – 186, 2009.
- [148] S. Boullosa-Eiras, E. Vanhaecke, T. Zhao, D. Chen, and A. Holmen. Raman spectroscopy and X-ray diffraction study of the phase transformation of ZrO_2 - Al_2O_3 and CeO_2 - Al_2O_3 nanocomposites. *Catalysis Today*, 166(1): 10 – 17, 2011. ISSN 0920-5861.
- [149] V. Sánchez Escribano, E. Fernández López, M. Panizza, C. Resini, J. M. Gallardo Amores, and G. Busca. Characterization of cubic ceria-zirconia powders by X-ray diffraction and vibrational and electronic spectroscopy. *Solid State Sciences*, 5(10):1369 – 1376, 2003.
- [150] M.C. Mayoral, J.M. Andrés, M.T. Bona, V. Higuera, and F.J. Belzunce. Yttria stabilized zirconia corrosion destabilization followed by raman mapping. *Surface and Coatings Technology*, 202(21):5210 – 5216, 2008.
- [151] X. Tao, J. Zhu, H. Guo, Y. Ouyang, and Y. Du. Phase stability, thermodynamic and mechanical properties of $AlZr_2$, $FeZr_2$ and Al_2FeZr_6 from first-principles calculations. *Journal of Nuclear Materials*, 440(1 - 3):6 – 10, 2013.
- [152] J.F. Li, H. Liao, X.Y. Wang, B. Normand, V. Ji, C.X. Ding, and C. Coddet. Improvement in wear resistance of plasma sprayed yttria stabilized zirconia coating using nanostructured powder. *Tribology International*, 37 (1):77 – 84, 2004.
- [153] J. Gómez-García, A. Rico, M. A. Garrido-Maneiro, C. J. Múnez, P. Poza, and V. Utrilla. Correlation of mechanical properties and electrochemical impedance spectroscopy analysis of thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*, 204(6-7):812–815, 2009.
- [154] H. Huang, C. Liu, L. Ni, and C. Zhou. Evaluation of microstructural evolution of thermal barrier coatings exposed to Na_2SO_4 using impedance spectroscopy. *Corrosion Science*, 53(4):1369–1374, 2011.
- [155] Y. Liu, X. Fan, S. Zeng, Y. Wang, B. Zou, L. Gu, X. Chen, Z. S. Khan, D. Yang, and X. Cao. Corrosion behavior of coating with plasma sprayed 8YSZ on the surface of carbon steel. *Journal of Rare Earths*, 30(6):592–598, 2012.

Referencias bibliográficas

- [156] F. Vargas, H. Ageorges, P. Fauchais, M. E. López, and J. A. Calderon. Permeation of saline solution in Al₂O₃ - wt. % TiO₂ coatings elaborated by atmospheric plasma spraying. *Surface and Coatings Technology*, 220(0): 85–89, 2013.
- [157] M. M. Verdian, K. Raeissi, and M. Salehi. Corrosion performance of HVOF and APS thermally sprayed NiTi intermetallic coatings in 3.5% NaCl solution. *Corrosion Science*, 52(3):1052–1059, 2010.
- [158] Y. Moriya and A. Navrotsky. High-temperature calorimetry of zirconia: Heat capacity and thermodynamics of the monoclinic-tetragonal phase transition. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 38(3):211 – 223, 2006.
- [159] B. Basu, J. Vleugels, and O. Van Der Biest. Transformation behaviour of tetragonal zirconia: role of dopant content and distribution. *Materials Science and Engineering: A*, 366(2):338 – 347, 2004.
- [160] M. Mamivand, M. A. Zaeem, H. El Kadiri, and L. Chen. Phase field modeling of the tetragonal-to-monoclinic phase transformation in zirconia. *Acta Materialia*, 61(14):5223 – 5235, 2013.
- [161] A.G. Evans, D.R. Mumm, J.W. Hutchinson, G.H. Meier, and F.S. Pettit. Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings. *Progress in Materials Science*, 46(5):505 – 553, 2001.
- [162] R. Ghasemi, R. Shoja-Razavi, R. Mozafarinia, H. Jamali, M. Hajizadeh-Oghaz, and R. Ahmadi-Pidani. The influence of laser treatment on hot corrosion behavior of plasma-sprayed nanostructured yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 34(8):2013 – 2021, 2014.
- [163] R. Rampon, O. Marchand, C. Filiatre, and G. Bertrand. Influence of suspension characteristics on coatings microstructure obtained by suspension plasma spraying. *Surface and Coatings Technology*, 202(18):4337–4342, 2008.
- [164] P. Fauchais, V. Rat, J.-F. Coudert, R. Etchart-Salas, and G. Montavon. Operating parameters for suspension and solution plasma-spray coatings. *Surface and Coatings Technology*, 202:4309 – 4317, 2008.
- [165] R. Tomaszek, K. Nitsch, L. Pawlowski, Z. Znamirowski, and M. Brylak. Impedance spectroscopy of suspension plasma sprayed titania coatings. *Surface and Coatings Technology*, 201(5):1930 – 1934, 2006.
- [166] U. Piratoba, A. Mariño, and J. Olaya. Impedancia electroquímica - Interpretación de diagramas típicos con circuitos equivalente. *Dyna-Colombia*, 77(164):69–75, 2010.
- [167] L. Latka, A. Cattini, L. Pawlowski, S. Valette, B. Pateyron, J. P. Lecompte, R. Kumar, and A. Denoirjean. Thermal diffusivity and conductivity of yttria stabilized zirconia coatings obtained by suspension plasma spraying. *Surface and Coatings Technology*, 208(0):87 – 91, 2012.

Résumé

Le sujet de recherche de cette thèse est consacrée à l'étude du comportement à une haute température de revêtements nanostructurés à base de zircone, le quelle comprend: la caractérisation des matières premières, la fabrication et caractérisation des propriétés des dépôts et finalement le plus important du travail a été son comportement à une haute température, surtout dans des ambients agressifs. Trois types de techniques de projection thermique ont été utilisés pour élaborer les dépôts: flamme (FS), plasma atmosphérique en utilisant comme matière première des poudres (APS) et suspensions (SPS).

Trois types de substrats ont été utilisés et caractérisés pour la fabrication des revêtements: un acier à faible carbone (AISI / SAE12L15), acier inoxydable 304L et superalliage Inconel 718. Une couche de liaison de Ni-Al-Mo a été utilisée pour la projection thermique pour flamme et une couche de liaison de NiCrAlCo-Y₂O₃ pour la technique de APS et SPS. Les revêtements ont été caractérisés pour analyser sa morphologie de la section transversale, la surface, la composition élémentaire des zones d'intérêt, des phases, l'épaisseur, la porosité, la microdureté, groupes vibratoires, la résistance à la corrosion et à l'usure. En addition, le plus important était caractériser les performances à haute température des dépôts par des tests comme le choc thermique, l'oxydation isothermique et la corrosion à chaud avec des sels. Pour analyser le comportement des revêtements après avoir été soumis à ces essais, une étude de la morphologie de la surface et section transversal, la composition élémentaire et l'analyse des phases dans les régions d'intérêt ont également été effectuées.

Abstract

The research topic of this thesis is devoted on the study of the behavior of nanostructured coatings based on zirconia, which extends from the characterization of raw materials through manufacturing, characterization of the properties of the coatings and then end up in the study of their behavior at high temperature, especially in strong environments to make them comparable. Three kinds of techniques were used for manufacturing the coatings: flame spraying (FS), atmospheric plasma spraying (APS) and suspensions plasma spraying (SPS).

Three types of substrates were used and characterized for manufacturing the coatings: a low carbon steel (AISI/SAE12L15), stainless steel 304L and superalloy Inconel 718. A surface treatment of blasting with corundum was applied to all substrates in order to generate a noticeable roughness (>5 μm), then apply a bond coat of Ni-Al-Mo for the technique FS and a bond coat of NiCrAlCo-Y₂O₃ for the technique APS and SPS. The coatings were characterized to know and correlate the morphology of the cross section and surface, elemental composition of the zones of interest, phases, thickness, porosity, microhardness, vibrational groups, corrosion resistance and wear resistance. Additionally, the most important was to characterize the high temperature performance of the coating by tests as thermal shock, isothermal oxidation and hot corrosion with salts. For knowing the behavior of the coatings after being subjected to these tests, a study of the morphology of the surface and cross-section, elemental composition and phases analysis in the regions of interest have also been carried out.