



FACULTAD DE CIENCIAS
Departamento de Química Inorgánica

“Recubrimientos cerámicos con aplicación en barreras térmicas y ambientales”

Cristina Cano Valencia

Memoria para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

Directores
Dra. Pilar Miranzo López
Dra. M^a Isabel Osendi Miranda



INSTITUTO DE CERÁMICA Y VIDRIO
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Madrid 2008

A mi familia,

A José y a Pablo

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quisiera agradecer a la Dra. Pilar Miranzo, la confianza que depositó en mí para la realización de esta tesis, por su dedicación y esfuerzo para que todo saliese adelante.

De igual forma, quiero expresar mi agradecimiento a la Dra. M^a Isabel Osendi, por su apoyo exigente y por introducirme en la investigación científica.

Maribel y Pilar, quiero daros las gracias por el cariño que he recibido de vosotras durante el camino que he recorrido.

Gracias a la Dra. Carmen Casado, del departamento de química inorgánica de la Universidad Autónoma de Madrid, por aceptar ser mi tutora.

Me gustaría expresar mi gratitud al Prof. Tom Coyle y Dr. Larry Pershin del CACT de Canadá, por su entendimiento y paciencia para el desarrollo del trabajo de mi estancia.

Al Prof. Joseph María Guillemany, Dra. Irene García y demás compañeros del centro de proyección térmica de la Universidad de Barcelona, por el trabajo en común y el apoyo que dispensaron durante mi estancia en dicha Universidad.

Al grupo de Cerámica técnica, Dr. Eugenio García, Dr. Manuel Belmonte, Dr. Ángel de Pablos y la Dra. M^a Antonia Sainz por la ayuda prestada en el manejo de todos los equipos, por la experiencia transmitida y la ayuda que me han proporcionado siempre que lo he necesitado.

Al Dr. Francisco José Valle por su ayuda, paciencia y realización de los análisis químicos y al laboratorio de análisis químicos.

Gracias a todas las personas del Instituto de Cerámica y Vidrio que me han ayudado a que esta tesis saliera adelante, Marisa, Nilo, Enrique, junto con Ángel

Carvajal. En especial, Pedro, Fernando y Soco por el cariño demostrado durante estos años. En general, gracias a todo el personal e investigadores del ICV.

Gracias a mis compañeros becarios del ICV. Gracias Eugenio y Yolanda mis compañeros, mis amigos, por haber estado a mi lado en todo momento, por toda la ayuda que me habéis brindado, tanto científica como personal. A los que empezaron conmigo, Raquel, Teresa, Olga, Carolina, Jadra, y con los que he compartido mis días en este centro, Anita, Pilar, Marco, Juli, Israel, Magú, Fernando, Antonio, Ismael, Elena, Suso, Joana y Gills, a todos gracias por vuestra constante simpatía y la ayuda que me habéis prestado siempre, y por tantos buenos momentos que me habéis hecho vivir. Gracias a todos los demás becarios que he tenido la suerte de conocer. Vuestra compañía ha sido esencial para realizar este trabajo.

A mis amigos de Canadá, Nadia, José, Maite, Olga, Celia y Julio, por ayudarme y apoyarme tanto durante mi estancia.

Gracias a mis amigos, por el ánimo que me han dado en todo momento y por su amistad.

A mi familia política, por su apoyo incondicional y cariño.

A mi familia, por la educación y valores que me han transmitido y por su apoyo incondicional con el ánimo de que siempre diera lo mejor de mí.

Quisiera agradecerle a Pablo, la energía que me ha transmitido en estos últimos meses.

A José, has sido, eres y serás, mi fuente de ánimo y optimismo. Por todo tu apoyo y amor. Sin ti este proyecto hubiera sido más arduo.

José y Pablo, os quiero.

Capítulo 1: Introducción

Objetivo de la Tesis Doctoral.....	3
Estructura de la tesis.....	8
Bibliografía.....	9

Capítulo 2: Antecedentes

2.1 Introducción.....	12
2.2 Proyección térmica.....	16
2.2.1 Proyección con llama (PT).....	22
2.2.2 Proyección por plasma atmosférico (APS).....	26
2.2.3 Características de los materiales de aporte para proyección térmica.....	29
2.3 Barreras térmicas (TBC).....	31
2.3.1 Estructura.....	31
2.3.2 Materiales empleados en la capa cerámica.....	35
2.3.3 Modo de fallo.....	43
2.4 Barreras térmicas ambientales (EBC).....	49
2.4.1 Estructura.....	49
2.5 Bibliografía.....	54

Capítulo 3: Procedimiento Experimental

3.1 Materiales de partida.....	63
3.1.1 Aleación de níquel.....	63

3.1.2 CaZrO_3	64
3.1.3 Mezcla de mullita/ ZrO_2	67
3.1.4 Sustratos para proyección térmica.....	73
3.2 Equipos de proyección térmica.....	76
3.2.1 Proyección térmica con llama oxiacetilénica.....	76
3.2.2.1 Optimización de las condiciones de proyección para la capa de anclaje.....	79
3.2.2 Proyección por plasma atmosférico.....	82
3.3 Evolución de los recubrimientos a alta temperatura.....	83
3.3.1 Ensayos isotermos a altas temperaturas.....	85
3.3.2 Tratamientos de cristalización.....	85
3.3.3 Resistencia al ciclado térmico.....	86
3.4 Bibliografía.....	89

Capítulo 4. Recubrimientos de CaZrO_3

4.1 CaZrO_3	92
4.2 Procesamiento del material denso de CaZrO_3	97
4.3 Preparación de recubrimientos por proyección térmica con llama oxiacetilénica....	101
4.4 Recubrimientos de CaZrO_3 obtenidos mediante APS.....	118
4.5 Conductividad térmica de los recubrimientos.....	133
4.5.1 Simulación del comportamiento térmico.....	140
4.6 Evolución de la microestructura de CaZrO_3 con la temperatura.....	147
4.6.1 Ensayos isotermos a alta temperatura.....	147

4.6.2 Resistencia al ciclado térmico.....	157
4.7 Conclusiones.....	162
4.8 Bibliografía.....	164

Capítulo 5. Recubrimientos de mullita/ZrO₂

5.1 Mullita/ZrO ₂	171
5.2 Obtención de recubrimientos de Mullita/ZrO ₂ por proyección térmica con llama oxiacetilénica.....	176
5.2.1 Tratamientos de cristalización de los recubrimientos.....	189
5.2.2 Características mecánicas.....	194
5.3 Obtención de recubrimientos de Mullita/ZrO ₂ mediante APS.....	197
5.3.1 Tratamientos de cristalización de los recubrimientos.....	202
5.3.2 Características mecánicas.....	204
5.4 Conclusiones.....	205
5.5 Bibliografía.....	207

Capítulo 6. Conclusiones Finales.....213

ANEXO. Técnicas Experimentales

A.1 Caracterización de materias primas.....	217
A.1.1 Análisis granulométrico.....	217
A.1.2 Análisis químico.....	218
A.2 Dilatometría.....	220

A.3 Preparación de muestras.....	221
A.3.1 Corte y pulido.....	221
A.3.2 Preparación de proporciones para el molino de bolas.....	222
A.3.3 Rugosímetro.....	223
A.4 Caracterización de materiales.....	223
A.4.1 Densidad.....	223
A.4.2 Porosidad.....	224
A.4.3 Análisis de imagen.....	225
A.4.4 Difracción de rayos-X (DRX).....	226
A.4.5 Microscopía óptica de luz reflejada (M.O.L.R).....	228
A.4.6 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	228
A.4.7 Dureza.	229
A.5 Comportamiento de los recubrimientos frente a la temperatura.....	230
A.5.1 Análisis térmico diferencial y termo-gravimetría (ATD-TG).....	230
A.5.2 Conductividad térmica.....	231
A.6 Bibliografía.....	234

Capítulo 1:
Introducción

Objetivo

El desarrollo de nuevos materiales cerámicos para su aplicación en recubrimientos protectores frente a la temperatura, barreras térmicas (Thermal Barrier Coatings ó TBCs en la literatura inglesa), así como frente a la oxidación y a la corrosión, barreras ambientales (Environmental Barrier Coatings ó EBCs), es un tema de gran interés desde el punto de vista económico y medioambiental para muchos sectores industriales y de consumo, entre los que destacan la producción de energía y las industrias aeronáutica y automovilística. En general, estos recubrimientos son sistemas complejos formados por diversas capas, cada una de ellas con una función específica: protección frente a la temperatura, la corrosión, o al desgaste. El método más empleado para la fabricación de estos recubrimientos es la proyección térmica por plasma.^{1,2}

Las barreras térmicas se aplican principalmente para proteger los componentes metálicos que trabajan en las zonas más calientes de las turbinas de gas y de los motores diesel. Las propiedades aislantes de estos recubrimientos conducen a una mejora del rendimiento, a través del aumento de las temperaturas de trabajo, y de la vida media de los componentes, mediante la reducción de la temperatura del metal, además de suponer una reducción en el sistema de refrigeración.³

Por otro lado, las barreras ambientales, que representan un paso más en la mejora de la eficiencia de los procesos, se utilizan para proteger los componentes cerámicos estructurales basados en silicio, como es el caso del Si_3N_4 , el SiC y los materiales compuestos de matriz cerámica no-oxidica, para la futura generación de turbinas de gas. Estos sistemas deben soportar condiciones de trabajo muy agresivas que combinan alta temperatura (1700 °C para los alabes), contenidos del 10 % en vapor de agua y altas presiones, entre 10 a 30 atmósferas, a todo ello se le añade el ambiente corrosivo, la

erosión y el impacto por partículas.⁴ En estas condiciones, los materiales basados en silicio sufren la volatilización de SiO₂ con el consiguiente receso de la superficie, por lo que es necesario introducir recubrimientos protectores.

Los criterios básicos de selección de materiales para este tipo de aplicaciones se basan en la conductividad térmica, el coeficiente de expansión térmica, la compatibilidad entre componentes y la estabilidad a elevada temperatura. El aumento de la temperatura de trabajo es función del gradiente térmico alcanzado en el recubrimiento cerámico, por lo que valores más bajos de conductividad térmica permiten mayores temperaturas de operación de los motores y diseños adiabáticos. El coeficiente de expansión térmica debe ser similar al del sustrato para reducir las tensiones generadas por las diferencias de expansión térmica entre la capa cerámica y el metal, por tanto, elevado en las TBCs y bajo en las EBCs. Por otro lado, el material debe ser estable desde el punto de vista estructural a la temperatura de operación, por lo que debe tener temperatura de fusión alta y no debe presentar cambios de fase que puedan llevar asociados cambios de volumen. Por último, una densidad baja supone una reducción en el peso del componente, lo que representa una disminución adicional en el consumo de combustible y un mayor empuje. Este ahorro energético es especialmente importante en el caso de partes móviles, como son los alabes de turbinas.

En el momento actual se están investigando nuevos sistemas, en general de tipo multicapa, que combinen capas de muy baja conductividad térmica con capas protectoras frente a la corrosión. En este sentido, el objetivo fundamental de esta Tesis Doctoral es el desarrollo de nuevos recubrimientos cerámicos que puedan utilizarse en los sistemas TBCs y EBCs. Se han estudiado dos materiales, el CaZrO₃ y el compuesto mullita/ZrO₂ (20 % vol). El CaZrO₃ se ha seleccionado para su posible aplicación como

recubrimiento protector frente a la temperatura, ya que presenta elevado coeficiente de expansión térmica ($\sim 10 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) y su estructura cristalina tipo perovskita hace prever una baja conductividad térmica. Existen algunos ensayos sobre piezas de motores diesel que demuestran su efectividad a la hora de mejorar el rendimiento; sin embargo, son trabajos en los que apenas se profundiza desde el punto de vista de la microestructura y de las propiedades.^{5,6} Por otro lado, el compuesto mullita/ ZrO_2 (20 % vol), de bajo coeficiente de expansión térmica y baja conductividad térmica, se ha seleccionado para su aplicación en sistemas EBCs sobre sustratos cerámicos de bajo coeficiente de expansión térmica. En este sistema apenas se han encontrado referencias bibliográficas, ya que la mayoría de los estudios se realizan en recubrimientos de mullita. Estos trabajos muestran que los materiales de mullita fabricados por proyección por plasma son mayoritariamente amorfos. Por este motivo, se han realizado distintos tratamientos térmicos por encima de la temperatura de cristalización.

Para la fabricación de los recubrimientos se han abordado dos procesos diferentes de proyección térmica: por plasma atmosférico y con llama oxiacetilénica. El primero de ellos, comúnmente empleado para la fabricación de las TBCs, permite alcanzar temperaturas y velocidades de partícula mucho más elevadas que el segundo, lo que en principio limita el rango de aplicación de la proyección por llama. Sin embargo, ésta es una técnica muy rentable desde el punto de vista económico y es fácil de implementar a escala industrial; además, los materiales seleccionados pueden ser proyectados ya que tienen un punto de fusión por debajo de $2800 \text{ }^\circ\text{C}$. En concreto, en el caso de los materiales de mullita/ ZrO_2 se ha escogido la composición con 20 vol% de ZrO_2 , cercana al punto eutéctico del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$, para fomentar la formación de fase líquida durante la proyección.

En esta Tesis se ha realizado un estudio comparativo de los recubrimientos proyectados con ambas técnicas, haciendo especial énfasis en su efecto sobre el desarrollo microestructural y de fases. Para la obtención de los recubrimientos mediante proyección por plasma, se han realizado dos estancias, en el marco de las “Estancias Breves de F.P.I” financiadas por el Ministerio de Ciencia e Innovación, en centros especializados en el campo de la proyección térmica: el Centre for Advanced coatings Technology (CACT) de la Universidad de Toronto (Canada) y el Centro de Proyección Térmica (CPT) de Universidad de Barcelona. La Proyección por llama se ha realizado en el Instituto de Cerámica y Vidrio y, para ello, durante esta Tesis se ha puesto a punto un nuevo laboratorio en el Centro que incluye todas las técnicas necesarias para realizar la proyección por llama: pistola de proyección, campana de aspiración de polvo, mesa de coordenadas X-Z para proyección y cabina de granallado de los sustratos.

Aunque existen polvos comerciales de CaZrO_3 con la granulometría adecuada para proyección, la composición mullita/ ZrO_2 es de nueva formulación en este tipo de procesos y los polvos con la granulometría necesaria no están comercialmente disponibles. Por este motivo, uno de los desarrollos que más tiempo ha consumido fue la fabricación de dicha composición y la adecuación de su tamaño al proceso de proyección.

Además de la proyección de los recubrimientos, se ha abordado el estudio de la conductividad térmica como propiedad determinante para la aplicación en TBCs, en el caso del CaZrO_3 , así como la resistencia al ciclado térmico, simulando las condiciones en servicio. La difusividad térmica se ha determinado mediante la técnica del pulso láser en recubrimientos auto-soportados, fabricados ad hoc, con espesores entre 500 μm y 1000 μm . En este caso se ha propuesto un modelo basado en parámetros

microestructurales, que permite explicar las diferencias de conductividad térmica encontradas entre los recubrimientos obtenidos por proyección por llama y por plasma. Por otro lado, los experimentos de ciclado térmico se han diseñado de forma que sólo la superficie de los recubrimientos esté sometida a elevada temperatura, usando, para ello, la pistola de oxígeno/acetileno. Además, se ha introducido refrigeración mediante aire comprimido para acelerar los posibles procesos de degradación.

En concreto, se han realizado las siguientes actividades:

- Desarrollo y puesta a punto del laboratorio de proyección térmica.
- Fabricación de los polvos de la composición mullita/ ZrO_2 y adecuación de su tamaño de grano para proyección.
- Fabricación de los recubrimientos cerámicos por las dos técnicas de proyección.
- Discusión de la microestructura y de las fases en función de las condiciones de proyección, utilizando como herramienta los correspondientes diagramas de equilibrio de fases.
- Estudio y simulación del comportamiento térmico de los recubrimientos de $CaZrO_3$.
- Estudio del proceso de cristalización en el caso de los recubrimientos de mullita/ ZrO_2 .
- Estudio de la resistencia al ciclado térmico mediante ensayos acelerados.

Estructura de la Tesis Doctoral

La presente memoria de Tesis Doctoral consta de seis capítulos y un Anexo. En el primer capítulo se presenta brevemente el contexto y la motivación del trabajo desarrollado, así como el objetivo global y las principales hipótesis de partida. El segundo capítulo corresponde a los antecedentes de los que se parte, incluyendo un apartado de revisión de las técnicas de proyección térmica, la descripción de los modos de fallo de estos sistemas, y los materiales que se han estudiado hasta ahora como candidatos en aplicaciones de TBCs y EBCs. En el tercer capítulo se describe detalladamente la metodología específica, esto es los materiales de partida, la puesta a punto del equipo de proyección térmica con llama, las dos pistolas de proyección por plasma empleadas, la preparación de los distintos sustratos y el diseño de los distintos experimentos. Las técnicas de caracterización empleadas se recogen escuetamente en el Anexo final de esta Memoria de Tesis. Los capítulos cuarto y quinto forman el núcleo principal de esta memoria, ya que en ellos se discuten los resultados obtenidos para el CaZrO_3 y el material de mullita/ ZrO_2 , respectivamente. Finalmente, las conclusiones globales de todo el trabajo realizado se recogen en el Capítulo sexto.

Bibliografía

1. J.R. Davis., Handbook of Thermal Spray Technology, ASM International, Materials Park, OH, EEUU, 2004.
2. N.P. Padture, Maurice Gell, Eric H. Jordan, “Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications”, Mater. Sci. 296 (2002) 280-284.
3. U. Schulz, C. Leyens, K. Fritscher, M. Peters, B. Saruhan-Brings, O. Lavigne, J. Dorvaux, M.Poulain, R. Mevrel, M. Caliez, “Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings”, Aerospace Science and Technology 7 (2003) 73-80.
4. I. Spitsberg, J. Steibel, “Thermal and environmental barrier coatings for SiC/SiC CMCs in aircraft engine applications”, Int. J. Appl. Ceram. Technol. 1 (4) (2004) 291.
5. I. Taymaz, K. Fakir, A. Mimaroglu, Experimental study of effective efficiency in a ceramic coated diesel engine, Surf. Coat. Technol., 200 (2005) 1182.
6. E. Buyukkaya, T. Engin, M. Cerit, Effects of thermal barrier coating on gas emissions and performance of a LHR engine with different injection timings and valve adjustments, Ener. Convers. Manage., 47 (2006) 1298.

Capítulo 2:
Antecedentes

2.1. Introducción

El creciente interés socio-político en los aspectos ecológicos relacionados con la reducción de las emisiones nocivas a la atmósfera y, al mismo tiempo, la necesidad de aumentar la eficiencia en los procesos de producción de energía son las dos fuerzas principales que impulsan el gran desarrollo de materiales cerámicos para aplicaciones de alta temperatura. En concreto, los recubrimientos protectores frente a la temperatura o barreras térmicas (Thermal Barrier Coatings ó TBCs en la literatura inglesa), y los recubrimientos que protegen frente a la oxidación y a la corrosión de nuevos componentes no refrigerados basados en Si_3N_4 , o barreras ambientales (Environmental Barrier Coatings ó EBCs), son dos desarrollos que inciden en estos aspectos a través de un aumento de las temperaturas de trabajo en turbinas.

En los últimos años se ha incrementado, en varias aplicaciones industriales y militares, la necesidad de materiales estructurales que tengan la capacidad de resistir temperaturas por encima de la temperatura de fusión de las superaleaciones con base Ni (1350 °C). Los motores de turbinas de gas modernos requieren un aumento significativo de la temperatura en servicio de los gases para conseguir las máximas eficiencias, además de la reducción o incluso eliminación de los sistemas de refrigeración. Algunos componentes de estos motores, como camisas de combustores, alabes, piezas de transmisión y otros componentes metálicos presentes en zonas calientes de motores (Figura 2.1), están sujetos a sollicitaciones mecánicas severas, altas temperaturas, y procesos de erosión y corrosión debido al ataque de sales de azufre, sodio y vanadio, procedentes de los combustibles, y de haluros presentes en el agua marina.¹



Figura 2.1- Diferentes componentes de motores de turbinas como rotores y anillos radiales.²

Los beneficios potenciales que se derivan de la aplicación de TBCs están esquematizados en la Figura 2.2. Las propiedades aislantes de estos recubrimientos conducen a mejoras en el rendimiento a través de una disminución en el flujo de aire de refrigeración para la misma temperatura del metal, o bien mejorando la vida media de los componentes mediante la reducción de la temperatura del metal. Por otro lado, permiten conseguir un mayor empuje del motor al aumentar la temperatura de los gases manteniendo la temperatura del componente.³

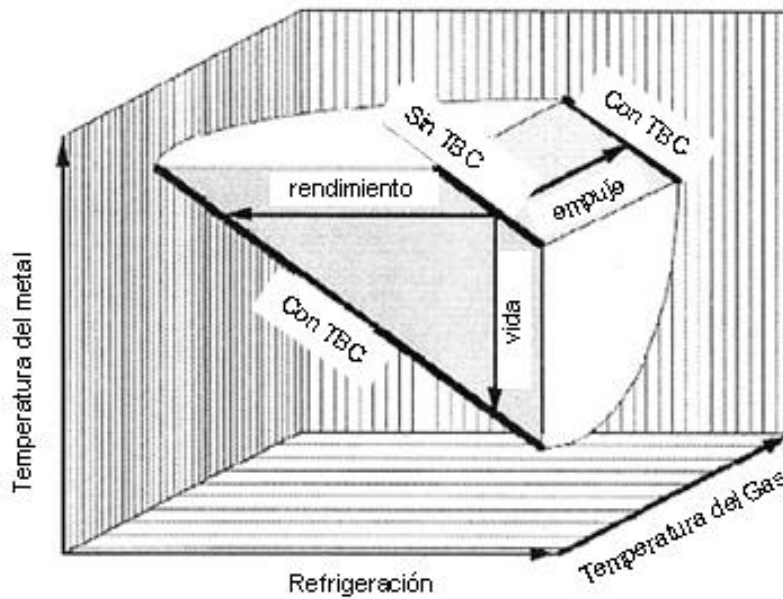


Figura 2.2.- Beneficios potenciales del uso de TBCs en turbinas de gas.³

En 1942, Anselm Franz recubrió por primera vez aceros de baja aleación con Al, proceso denominado aluminizar, en cámaras de combustión así como en alabes del motor del Jumo 004. Este proceso ya se usaba desde 1911 para la protección de metales en hornos.⁴ Los primeros recubrimientos cerámicos utilizados como protección frente a la temperatura fueron esmaltes de fritas aplicados sobre componentes de motores de aeronaves, que fueron desarrollados en 1950 por el “National Advisory Committé for Aeronautics (NACA)”,⁵ y en 1963 por Pratt y Whitney.^{1,4} La Figura 2.3 muestra el avance en las temperaturas de operación de las turbinas a lo largo de las últimas 6 décadas. El aumento de las temperaturas se ha visto facilitado por los avances en diferentes campos: el diseño de nuevas aleaciones metálicas más resistentes a la temperatura, la tecnología de colado con el diseño e incorporación de canales internos de refrigeración en los alabes para conseguir temperaturas de operación del orden de los

1200 °C, el desarrollo de una tecnología de recubrimientos adecuada para conseguir depósitos aislantes térmicamente, y la investigación en el diseño y desarrollo de materiales.⁶ Las TBCs actuales se desarrollaron a mediados de 1970 y principios de 1980, con el diseño de una TBC de dos capas consistente en un material cerámico poroso, es el caso de la ZrO_2 - Y_2O_3 (YSZ), y una capa de anclaje de NiCrAlY.⁷ Por otro lado, la futura generación de turbinas prevé el desarrollo de componentes no-refrigerados basados en materiales cerámicos con Si, que permitan aumentar la temperatura de trabajo hasta los 1700 °C. La aplicación de este tipo de componentes conlleva el desarrollo de las denominadas barreras ambientales para su protección frente a la oxidación y la corrosión.

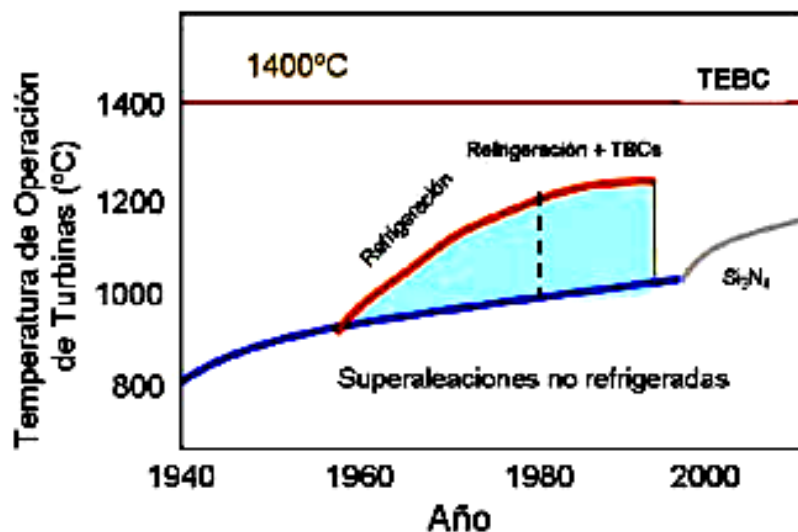


Figura 2.3. Incremento de la temperatura de operación en turbinas en aeronáutica en las 6 últimas décadas frente al avance en la combinación de materiales y técnicas de refrigeración.⁶

2.2. Proyección térmica

Para la fabricación de las TBCs y EBCs existen varias técnicas, pero las más comúnmente usadas son la proyección térmica y la deposición física en fase de vapor asistida por cañón de electrones (Electron beam physical-vapor-deposited -EB-PVD).^{8,9,10} En la Figura 2.4 se muestra un ejemplo de la microestructura de dos recubrimientos de ZrO_2 -7 % en peso de Y_2O_3 (YSZ) fabricados por proyección térmica por plasma atmosférico (Atmospheric Plasma Spray-APS, en la terminología inglesa) y EB-PVD, donde se observan grandes diferencias en su morfología. Estas diferencias se traducen en recubrimientos con diferentes propiedades y prestaciones.

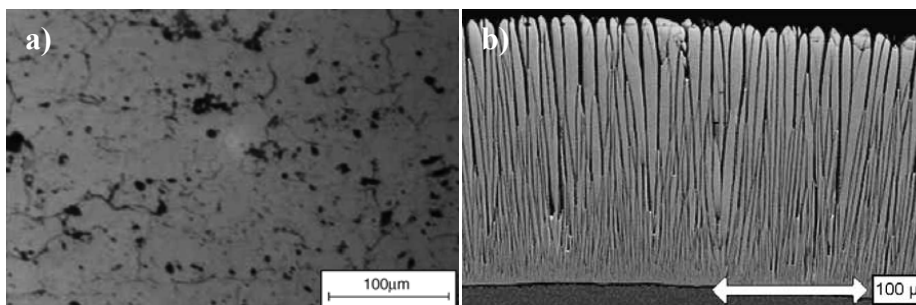


Figura 2.4.- Micrografías (MEB) de la sección transversal de un TBC de YSZ obtenido por: a) APS y b) EB-PVD.¹¹

La proyección térmica engloba a un conjunto de procesos basados en la utilización de una fuente concentrada de calor para fundir el material de partida, junto con procesos de propulsión, que aumentan la energía cinética de las partículas. Las partículas fundidas se van depositando en forma de láminas o gotas aplastadas (conocidas como *splats* en la terminología inglesa), junto con partículas no fundidas, que van superponiéndose unas sobre otras, dando lugar a un recubrimiento con estructura típicamente laminar (Figura 2.5). Las gotas proyectadas sufren un enfriamiento extremadamente rápido, pasando del estado líquido al estado sólido, lo que puede producir la aparición de grietas. La morfología de las láminas dependerá de varios parámetros, siendo los más importantes, la velocidad, la temperatura y el tamaño de las partículas, así como la rugosidad superficial de los sustratos. La técnica APS conduce a la orientación de los poros/defectos en planos paralelos a la superficie del sustrato (Figura 2.4a), lo que afecta a las propiedades finales de los recubrimientos; por ejemplo, recubrimientos de YSZ obtenidos por APS muestran una reducción en la conductividad térmica, en la dirección perpendicular a la interfaz recubrimiento/sustrato, del 50 % respecto a la del material denso (desde $2,2-2,6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ hasta $0,8-1,7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

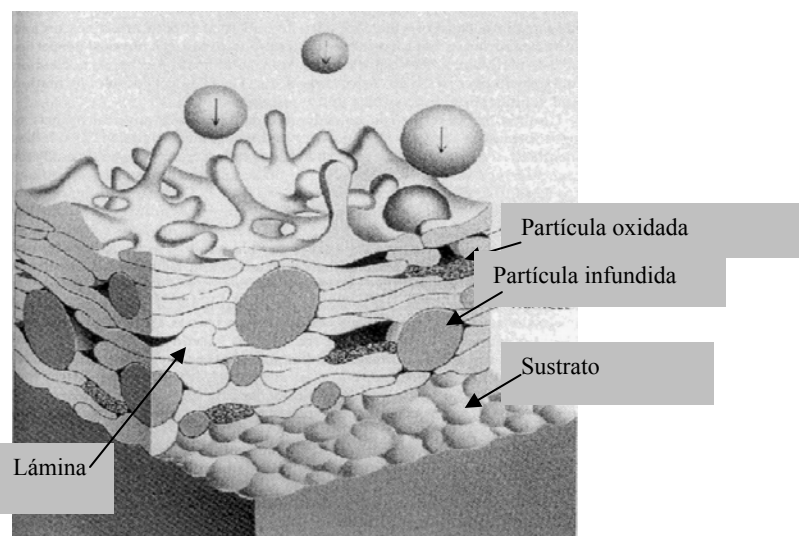


Figura 2.5.- Esquema general del proceso de formación de un recubrimiento mediante proyección térmica.¹

Por otro lado, el proceso EB-PVD genera microestructuras de granos columnares (Figura 2.4b) con canales entre las columnas y micro-porosidad intra-granular, lo que da lugar a conductividades térmicas en la dirección perpendicular al sustrato algo más altas que las obtenidas por APS ($1,5 - 2,0 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).¹² Sin embargo, la distribución columnar de los granos permite una mayor tolerancia frente a deformaciones termomecánicas, por lo que los recubrimientos obtenidos mediante EB-PVD presentan mayor durabilidad que los obtenidos por APS. De esta forma, componentes de grandes dimensiones que operen a menores temperaturas se recubren principalmente mediante APS, entre ellos, alabes de turbinas de gas, vaporizadores de fuel y estatores en motores de aviación. Por el contrario, componentes metálicos que trabajan con requerimientos mecánicos más estrictos, como alabes de motores de aviación, se recubren por EB-PVD, a pesar del mayor coste de fabricación.¹³

M.U. Schoop es considerado el precursor de la proyección térmica. En el año 1910, este investigador suizo desarrolló el primer sistema de proyección de polvo metálico por llama.¹⁴ Dos años después, se desarrolló el primer equipo de proyección de hilo. La aplicación a que se destinaron estos primeros equipos fue el depósito de recubrimientos de Zn resistentes a la corrosión. En 1955, varios grupos^{15,16} desarrollaron, de forma paralela, la proyección por detonación basada en una explosión controlada de una mezcla de oxígeno y acetileno dentro de una cámara. En 1957 la compañía “Thermal Dynamic Corporation” introduce los primeros equipos de proyección por plasma y a finales de los años 70 y principios de los 80, se desarrollaron nuevos equipos como son la proyección térmica por plasma a vacío y la de baja presión (VPS/LPPS), así mismo la pistola de proyección por combustión de alta velocidad (HVOF) bajo el nombre de Jet-Kote, fabricada por Browning Engineering (Enfield, West Lebanon, EEUU).¹⁷ En la Figura 2.6 se resume la evolución en el desarrollo tecnológico de los métodos de proyección térmica.

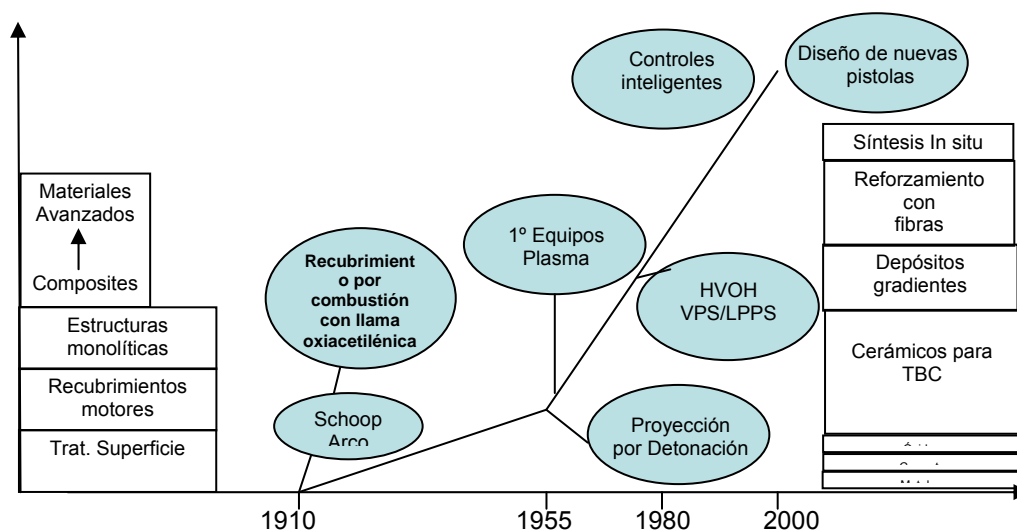


Figura 2.6.- Evolución de la tecnología de la proyección térmica.¹⁷

Los recubrimientos depositados mediante proyección térmica tienen muchas aplicaciones y presentan varias ventajas e inconvenientes, como son las que se detallan a continuación:

a) Ventajas

- Amplio rango de materiales que pueden ser proyectados: metales, aleaciones, carburos, óxidos y no-óxidos cerámicos, plásticos, cermets y polímeros.
- Bajos costes de procesamiento y tasas de depósito rápidas de 1 hasta 45 $\text{Kg}\cdot\text{h}^{-1}$, aunque comúnmente se trabaja en el intervalo de 2-7 $\text{Kg}\cdot\text{h}^{-1}$.
- Amplio rango de espesores, generalmente entre 50 μm y 6,5 mm.
- Multiplicidad de aplicaciones: recubrimientos de carburo de W/Co resistentes a la corrosión en anillos de sellado de motores de turbinas; recubrimientos basados en ZrO_2 en componentes de turbinas y motores; de Al_2O_3 y Cr_2O_3 resistentes a la corrosión para rodillos para imprenta; aleaciones de Mo en pistones de motores diesel; recubrimientos biocompatibles de hidroxiapatita, etc.

b) Inconvenientes

- Baja cohesión. La fuerza de cohesión que se consigue con la proyección térmica es relativamente baja (41-65 MPa), comparada con otros procesos de formación de capas.
- Porosidad. Generalmente, los recubrimientos presentan poros, son por tanto permeables a líquidos y gases, pudiendo alcanzar estos la intercara con el sustrato, lo que favorece los procesos de corrosión.

Las técnicas de proyección térmica pueden clasificarse atendiendo al modo como que genera la energía para calentar y dotar de velocidad a las partículas. Según este criterio, las técnicas se clasifican en dos grupos: las que adquieren la energía térmica a partir de la reacción química entre un gas combustible y el oxígeno (proyección con llama, proyección de alta velocidad y proyección por detonación), y las técnicas que extraen la energía de una fuente de corriente eléctrica (proyección por plasma en todas sus variantes atmosféricas y proyección por arco eléctrico). En la Figura 2.7 se presenta un esquema de la clasificación de los distintos procesos de proyección térmica y sus variantes.

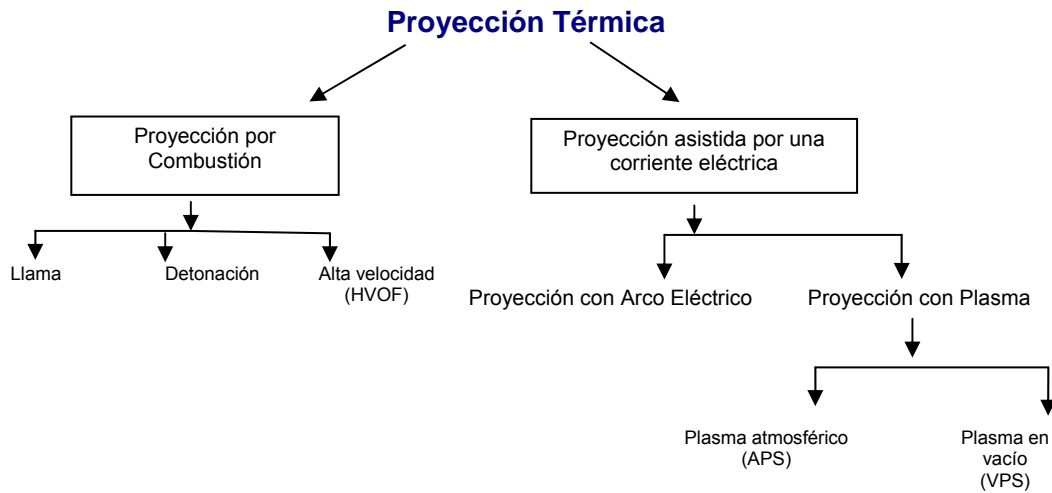


Figura. 2.7.- Clasificación de los distintos procesos de proyección térmica.

La temperatura y velocidad de proyección que alcanzan las partículas es diferente para cada una de estas técnicas. En la Figura 2.8 se muestra la relación entre la velocidad y la temperatura de partícula para las principales técnicas de proyección descritas en este apartado.

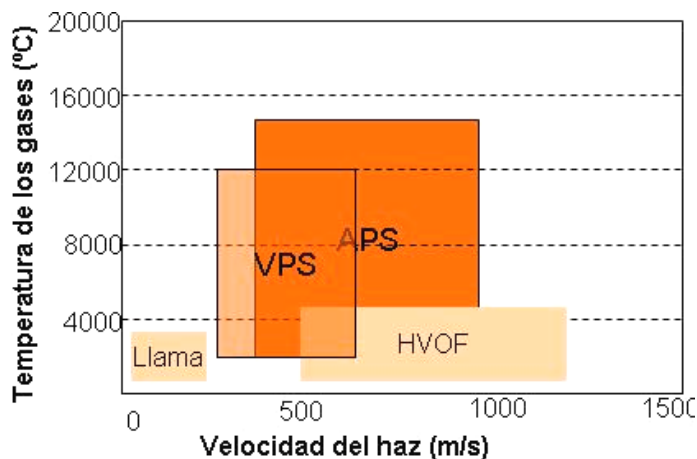


Figura 2.8.- Gráfico con las temperaturas del haz de llama y las velocidades de partícula para las distintas técnicas de proyección térmica. (Datos sacados de *Handbook of Thermal Spray Technology*).¹⁰

A continuación se describen las técnicas de proyección térmica utilizadas para la realización de este trabajo, esto es la proyección por combustión con llama oxiacetilénica y la proyección por plasma atmosférico.

2.2.1 Proyección con llama

La proyección con llama fue el primer proceso de proyección desarrollado y que aún se usa frecuentemente en nuestros días. Esta técnica de proyección (Figura 2.9) utiliza la energía química de la combustión de una mezcla de combustible (acetileno, propileno, propano, hidrógeno) y oxígeno para generar las altas temperaturas de combustión deseadas (~ 3100 °C). La propulsión de los gases es axial y la inyección de polvo puede ser axial o perpendicular al eje de la pistola.¹⁸ El gas transporta el polvo hasta el centro de la llama donde es calentado y propulsado hacia el sustrato mediante aire comprimido. Las partículas fundidas en forma de gotas adquieren velocidades de ~ 100 m·s⁻¹.

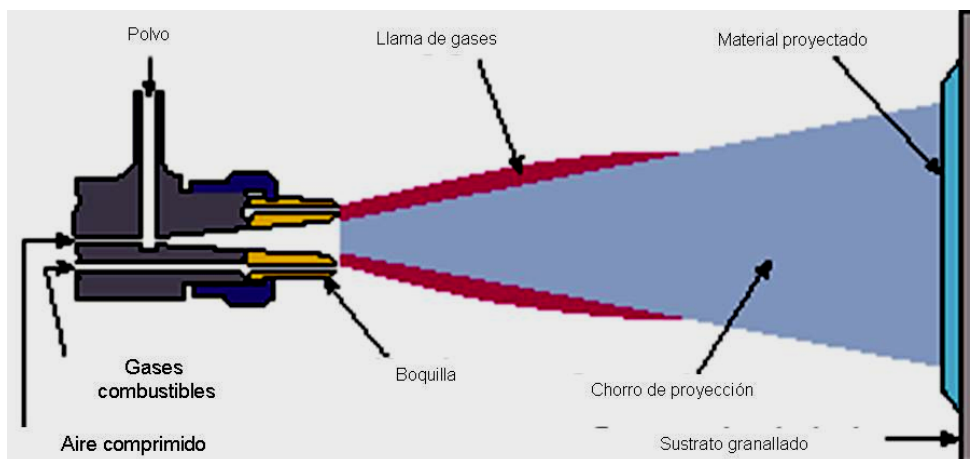


Figura 2.9.- Esquema de una pistola de proyección con llama oxiacetilénica de polvo.¹⁹

La temperatura de llama depende de los gases de combustión y de la relación combustible/oxígeno, así como del flujo de gases. Existen diferentes parámetros que se utilizan para definir mezclas de combustión, siendo el más común el cociente entre las masas de fuel y de aire en la mezcla. La relación óptima entre ambos gases corresponde a la estequiométrica, donde todo el fuel y el oxígeno están químicamente balanceados durante la combustión. El término relación equivalente (ϕ) se refiere a la relación fuel/aire normalizada a la mezcla estequiométrica, de forma que un valor de ϕ mayor que 1 representa un exceso de fuel en la mezcla.

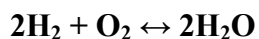
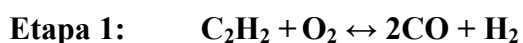
Las temperaturas más altas se alcanzan para la mezcla oxígeno/acetileno, que ha sido la empleada en este trabajo. Generalmente, se definen tres tipos de llama, dependiendo de la relación oxígeno y acetileno,²⁰ y según su tendencia a oxidar a los metales. La llama neutra se produce cuando no existe exceso de ninguno de los dos gases de combustión y se consigue, en el caso de la combustión oxígeno/acetileno, cuando la relación en volumen entre ambos gases es 1:1. Los otros dos tipos de llama son la llama carburizante,

que se alcanza cuando la proporción de fuel es mayor que la requerida para la llama neutra ($\phi > 1$), y la llama oxidante, que resulta de la combustión de una mezcla que contiene exceso de oxígeno respecto al requerido para la llama neutra ($\phi < 1$).

La combustión entre acetileno y oxígeno genera, como productos de reacción, dióxido de carbono y vapor de agua. La estequiometría de la combustión completa sería:



De acuerdo con esta ecuación, la llama neutra $\phi=1$ correspondería a la relación oxígeno/acetileno 5:2 y no a 1:1 mencionada. Esto se explica porque, en realidad, la combustión tiene lugar en dos etapas; en la primera, el oxígeno lo suministra la mezcla de gases y, en la segunda, es suministrado por el aire alrededor de la llama, según las dos reacciones siguientes:



Por tanto, la llama neutra corresponde a una relación 1:1 ya que se necesitaría una molécula de oxígeno por cada molécula de acetileno.

A pesar de las relativamente bajas temperaturas y velocidades de partícula que se consiguen con el proceso de proyección por llama, comparadas con el resto de a técnicas de proyección térmica (Figura 2.8), ésta es económica y adecuada para materiales de

punto de fusión moderado ($<2700\text{ }^{\circ}\text{C}$). Este proceso no permite conseguir recubrimientos con alta densidad, debido a las bajas velocidades alcanzadas por las partículas fundidas ($\sim 100\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$).¹⁰

Las distribuciones de temperatura y de velocidad de las partículas en una llama oxiacetilénica con una relación de equivalencia de $\phi=1.1$ se muestran en la Figura 2.10. La temperatura de la llama en cada uno de los campos se ha determinado mediante medidas de la temperatura por técnicas espectroscópicas,²¹ usando la banda rotacional del radical OH presente en la llama. El campo de velocidades se midió mediante un sistema óptico. Como se observa en la Figura 2.10, las temperaturas más elevadas se encuentran en la zona de valores de $y \pm 3\text{ mm}$ (Figura 2.10a). Por otro lado, a distancias, pistola/blanco, z , mayores de 20 mm el campo de temperaturas está por debajo de 2000 K. Las velocidades de partícula máximas se alcanzan para distancias en z entre 15 y 55 mm.

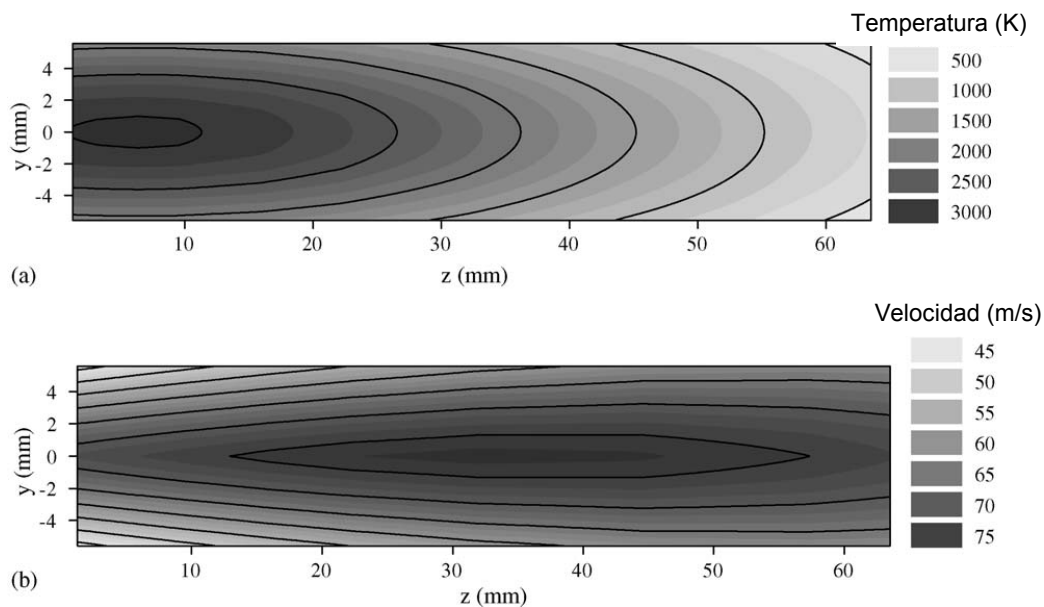


Figura 2.10. Distribución de (a) temperaturas y (b) velocidades para una llama oxígeno/acetileno con una relación equivalente $\phi=1.1$.²¹

2.2.2 Proyección atmosférica por plasma (APS)

El plasma, denominado el cuarto estado de la materia, consiste en una mezcla de átomos neutros, iones positivos y electrones libres. La pistola de plasma (Figura 2.11) consta de un cátodo, normalmente de wolframio, y un ánodo de cobre. A través del espacio entre ambos electrodos fluye un gas inerte (generalmente argón). Un impulso de corriente crea un arco entre los dos electrodos, mantenido por una corriente estacionaria de elevada intensidad, con un potencial entre 40 y 80 V. El arco eléctrico establecido disocia las moléculas del gas, produciendo así el plasma. Debido al gradiente de presiones que existe entre el interior de la pistola y la atmósfera, el plasma se expande hacia el exterior creando un haz en la boquilla de la pistola, confiriendo a las partículas la energía cinética necesaria para ser proyectados hacia el sustrato. La temperatura del plasma puede alcanzar los 15000 K. El material de aporte es introducido radialmente mediante un gas portador, alcanzando velocidades de partícula de $800 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.^{10,18} Mediante esta técnica se obtienen recubrimientos con porosidades entre un 5 – 10 %. A causa de las altas temperaturas y de la alta energía del plasma, es el proceso más efectivo para materiales con alto punto de fusión. En la actualidad, la mayoría de los recubrimientos para barreras térmicas comerciales de YSZ se obtienen mediante proyección térmica por plasma atmosférico (APS) o en vacío (VPS).

Los recipientes para contener el polvo son un factor importante para la consistencia del recubrimiento. El diámetro de salida y el ángulo con respecto al eje de la pistola de plasma, así como la distancia pistola-sustrato, son factores que afectan a la trayectoria de las partículas.

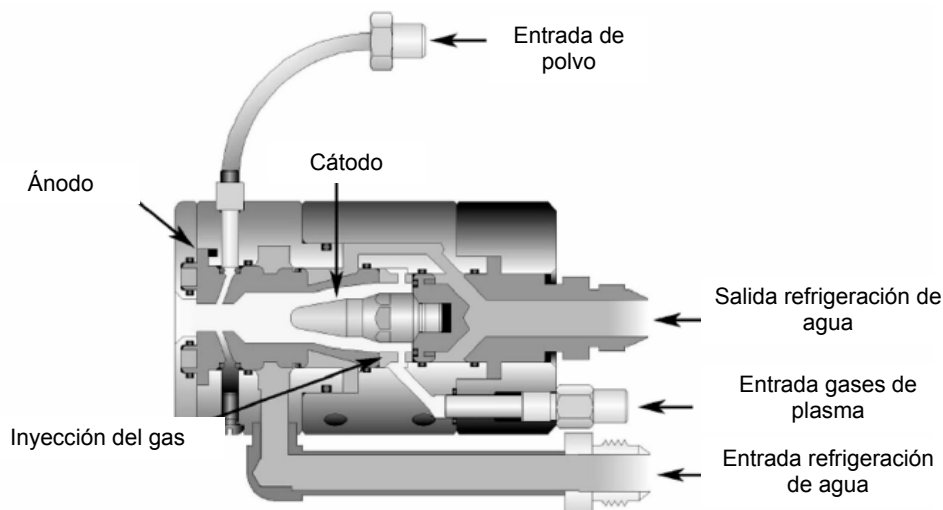


Figura 2.11. Esquema de una pistola de proyección térmica por plasma.²²

El rango de temperaturas del haz de plasma depende, principalmente, del grado de ionización, el cual, a su vez, está afectado por el tipo de gas de plasma y los parámetros de trabajo.^{10,23} Los plasmas típicos usan Ar o una mezcla de Ar/H₂, Ar/He y Ar/N₂, y algunas veces N₂ o mezclas N₂/H₂. Los plasmas creados sólo con Ar son plasmas de baja energía, lo que está relacionado con el potencial de ionización del gas y la capacidad calorífica (Figura 2.12). El nitrógeno forma uno de los plasmas más energéticos, sin embargo, es un gas reactivo y presenta limitaciones para algunos materiales. Una mezcla comúnmente usada es Ar/He, con un 20-50 % en volumen de He. El He aumenta la conductividad térmica de la corriente de plasma, aumentando su capacidad calorífica. Las mezclas de Ar/H₂, con contenidos de H₂ del 5-15 % en volumen, son también muy usadas, ya que estos plasmas proporcionan incrementos en la entalpía superiores a los de Ar/He a causa de la estructura di-atómica de la molécula de hidrógeno.

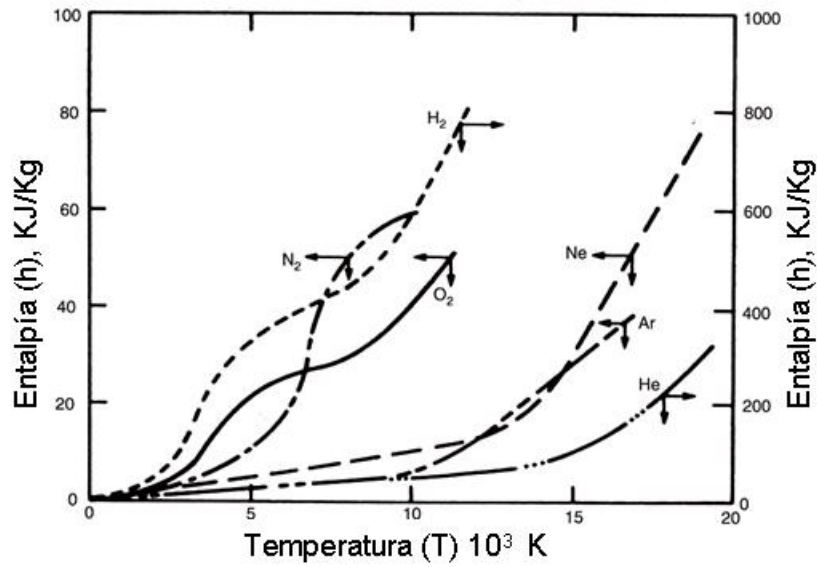


Figura 2.12. Valores de las entalpías de los gases típicos utilizados en proyección por plasma.¹⁰

Una distribución típica de temperaturas en el haz de un plasma de Ar se muestra en la Figura 2.13.²³ La temperatura local en el haz de plasma se ha medido mediante técnicas espectroscópicas alcanzándose temperaturas entre los 5000 y los 13.000 K. Sin embargo, la determinación exacta de la temperatura es cuestionable debido a la absorción de radiación del haz de plasma transparente y a las desviaciones bruscas de temperatura que existen dentro del plasma.²³

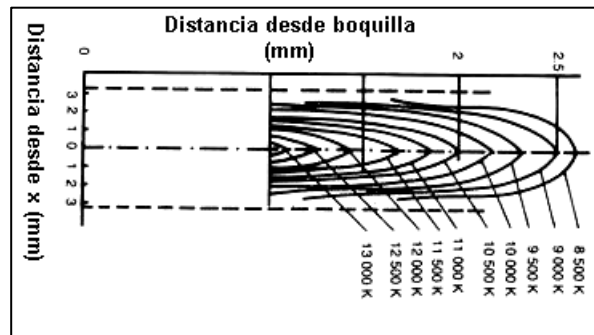


Figura 2.13. Distribución de temperaturas en el haz de plasmas de Ar.²³

2.2.3 Características de los materiales de aporte para proyección térmica

Entre los materiales que pueden ser proyectados se incluyen los polímeros, los metales, los intermetálicos, los cerámicos y los compuestos. El material puede ser en forma de alambre, polvo, varilla e incluso proyectarse en forma de líquido, como es el caso del método recientemente desarrollado de los precursores líquidos (SPPS, “solution precursor plasma spray”).^{21,24} En el caso de polvos, estos deben presentar unas determinadas características que están relacionadas, fundamentalmente, con su distribución de tamaños y con su morfología. Estas características afectan a las propiedades finales del recubrimiento y, por lo tanto, a su aplicación futura.

Morfología: Un ejemplo de la amplia variedad de morfologías que pueden utilizarse para proyección térmica se muestra en la Figura 2.14. Para este tipo de procesos es preferible utilizar partículas con formas esféricas o equiaxiales. La morfología de los polvos difiere según el método empleado para su obtención, afectando a la fluidez, densidad, proyectabilidad de los polvos, así como a la aparición de porosidad y partículas infundidas en el recubrimiento. Los polvos pueden fabricarse a partir de materiales precursores mediante fusión o sinterización, y posterior reducción de tamaño por trituración y molienda. Este tipo de polvos (Figura 2.14a) muestra una morfología irregular con ángulos agudos. Otro tipo de procesos usados en la fabricación de polvos son la fabricación de esferas huecas densificadas por plasma (Figura 2.14b) y por el método sol-gel (Figura 2.14c).²⁵

Tamaño de partícula: Para cada tipo de material y cada técnica de proyección térmica existe una distribución de tamaño de partícula óptima. Los diámetros de partícula del

polvo están generalmente entre 5-200 μm .^{10,18} Un tamaño superior al adecuado originará que las partículas no lleguen a fundirse y puedan separarse de la llama o rebotar contra el sustrato sin adherirse a él. Por el contrario, un tamaño inferior al adecuado puede producir la vaporización de las partículas. Idealmente, los polvos deben fluir libremente, tener una distribución normal de tamaños y estar libre de partículas finas. Estos finos pueden dar lugar además a problemas en el proceso de alimentación, porque obstruyen la boquilla de proyección.

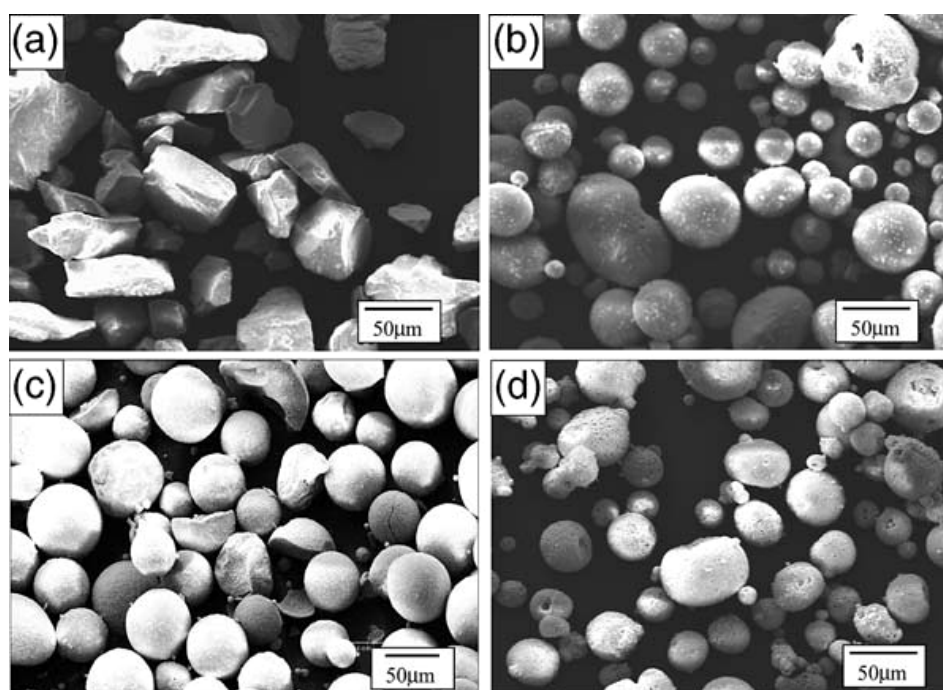


Figura 2.14.- Micrografías MEB de diferentes polvos de PSZ para proyección térmica. a) fundida y triturada, b) Densificación de esferas huecas por plasma, c) sol-gel y d) sinterización.²⁵

Como se observa en la Figura 2.15, para el caso de la proyección con llama, el tamaño de partícula recomendado debe encontrarse en el rango de +45-120 μm , dependiendo del material a proyectar. Para el caso de la técnica de APS es preferible el empleo de partículas esféricas con un tamaño entre +10-120 μm .¹⁰

Un caso especial son los polvos nanométricos como los mostrados en la Figura 2.15, que también se comercializan en forma de aglomerados de $\sim 30 \mu\text{m}$. El hecho de tener un tamaño tan pequeño, comprendido entre 1-250 nm, hace que su rango de propiedades y posibles aplicaciones sea muy amplio: micro-electrónica, baterías miniaturizadas, usos médicos y componentes de automóviles. Los recubrimientos obtenidos a partir de polvos cerámicos nanoestructurados presentan una resistencia a la propagación de grietas superior a los convencionales.^{10,26}

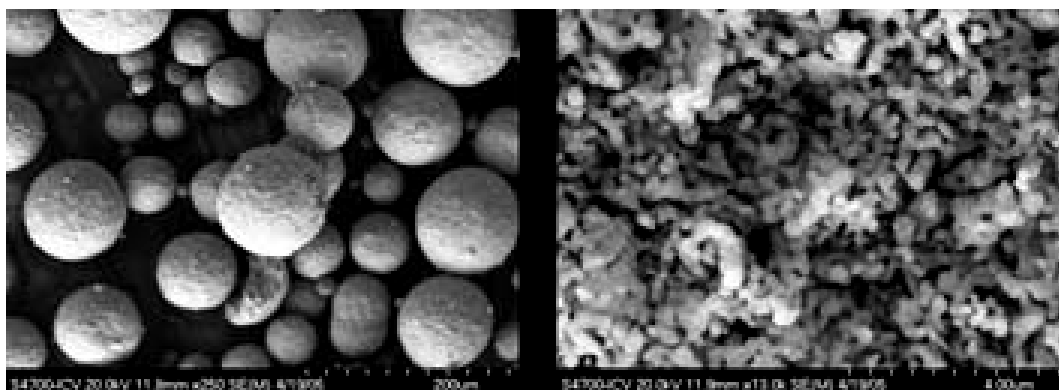


Figura 2.15.- Micrografías MEB de polvos nanométricos comerciales (Inframmat Corporation, USA) de ZrO_2 con 7 % (peso) de Y_2O_3 .

2.3. Barreras térmicas (TBC)

2.3.1 Estructura

En los últimos 20 años, las investigaciones en TBCs han conducido al desarrollo de sistemas de tres capas, para conseguir mayores eficiencias a altas temperaturas y en los ambientes oxidantes y corrosivos en los que tienen que trabajar. El sistema típico de una TBC (Figura 2.16) consiste en una capa superior cerámica aislante térmica, una fina capa de óxido denominada TGO (Thermally growth oxide, en la terminología inglesa), la cual

protege al sustrato frente a la oxidación, y una capa, generalmente metálica, de anclaje.^{1,9,10}

El sustrato es generalmente una superaleación basada en Ni ó Co. Esta superaleación puede tener estructura de monocristal o puede presentar estructura policristalina. Generalmente, contiene de 5 a 12 elementos químicos adicionales que se añaden para aumentar propiedades específicas, como la resistencia a altas temperaturas, la ductilidad, la resistencia a la oxidación y la resistencia a la corrosión en caliente.⁹

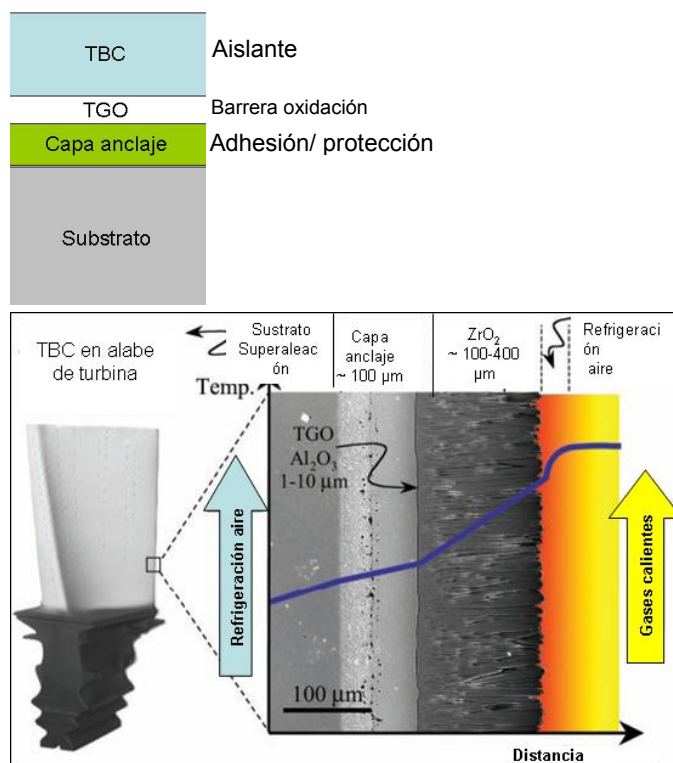


Figura. 2.16. Esquema de una TBC típica y sección transversal de una TBC empleada en alabes de turbinas.⁹

La capa de anclaje es una capa metálica, con un espesor entre 75-150 μm , resistente a la oxidación que actúa para proteger al sustrato frente a la oxidación y a la corrosión. Esta capa dicta el modo de fallo en las barreras térmicas. Suele estar compuesta por aleaciones tipo NiCrAlY o NiCoCrAlY, y es depositada utilizando la proyección por plasma en vacío o por la deposición física a vapor por cañón de electrones.^{1,9} Desde 1965, la composición de la aleación de níquel usada como capa de anclaje ha cambiado con el fin de desarrollar aleaciones resistentes a la corrosión a temperaturas superiores a 1100 °C. De esta forma, se han reducido drásticamente los contenidos de cromo del 15 % al 3%, y se han aumentado los contenidos de aluminio en un 5 %, elemento responsable de la resistencia a la oxidación ya que es el formador de la TGO (Figura 2.17). También se han aumentado los contenidos de elementos refractarios, como tántalo, wolframio y molibdeno, del 8 hasta el 20 % en peso.²⁷

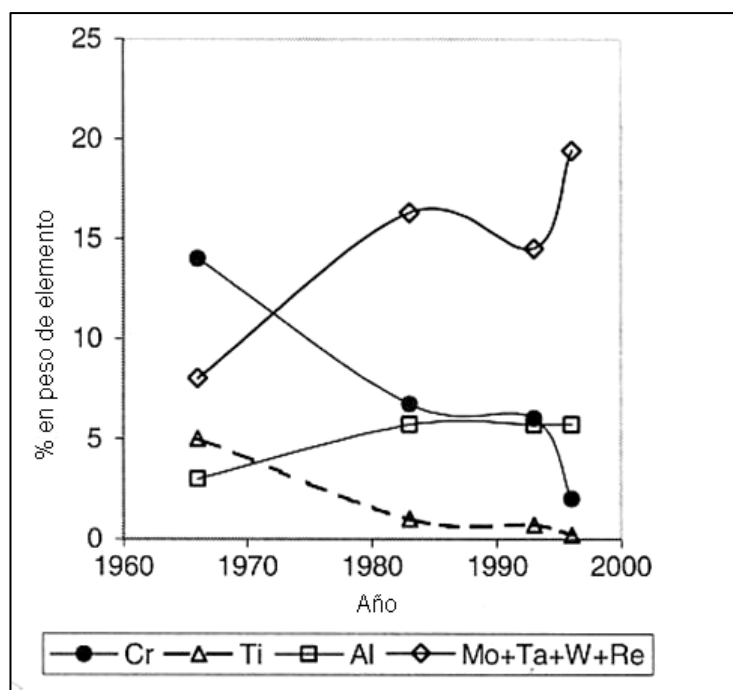


Figura 2.17.- Variación de la composición de las aleaciones base Ni, empleadas como capa de anclaje, a lo largo del periodo 1965-2000.²⁷

Durante el procesado y el servicio, en la interfaz capa anclaje-recubrimiento cerámico se forma una fina capa continua de Al_2O_3 o TGO (1-10 μm).^{1,8,9} Esta capa actúa como barrera frente a la difusión de oxígeno en el sustrato.

La última capa del sistema TBC está formada por un material cerámico y es la responsable del aislamiento térmico. Las características más importantes que debe cumplir el material usado en esta capa son las siguientes:

- Baja Conductividad Térmica: El gradiente térmico alcanzado depende fundamentalmente de esta propiedad, por lo que valores más bajos de conductividad térmica permiten temperaturas de operación de los motores mucho más altas y diseños adiabáticos. De hecho, uno de los principales problemas de las TBCs es el aumento de la conductividad térmica que se produce durante el servicio debido a la sinterización del cerámico.
- Estabilidad: El material debe ser estable desde el punto de vista estructural a la temperatura de operación, por lo que debe tener temperatura de fusión alta, no debe presentar cambios de fase que puedan llevar asociados cambios de volumen y, además, debe tener una temperatura de sinterización superior a la de operación.
- Baja densidad: Una reducción de peso representa una disminución en el consumo de combustible. Este ahorro energético es especialmente importante en el caso de partes móviles, como son los alabes de turbinas,
- Coefficiente de expansión térmica (CET) similar al del sustrato: para reducir las tensiones generadas por las diferencias de expansión térmica entre la capa

cerámica y el metal. El CET de las aleaciones base níquel es $\sim 14 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ por lo que se buscan materiales cerámicos de elevado CET.

2.3.2. Materiales cerámicos empleados en la capa cerámica

Existen pocos materiales cerámicos que cuenten con todos los requisitos mencionados en el apartado 2.3.1, necesarios para una TBC. Como ejemplo, en la Figura 2.18 se muestran las conductividades térmicas de diferentes materiales cerámicos en función de la temperatura. Los primeros materiales cerámicos evaluados como barreras térmicas (1950) fueron el Al_2O_3 y el ZrO_2 estabilizado con CaO y MgO .⁵ Aunque el Al_2O_3 es un material refractario de elevada dureza (25 GPa), buen aislante eléctrico y presenta muy buena resistencia a la corrosión, es poco efectivo como material para su aplicación en TBCs debido a su alta conductividad térmica ($5,8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$)²⁸ y a que el material proyectado presenta fases inestables (δ y γ). Estas fases transforman a la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ durante el ciclado térmico, lo que va acompañado de un cambio de volumen significativo.

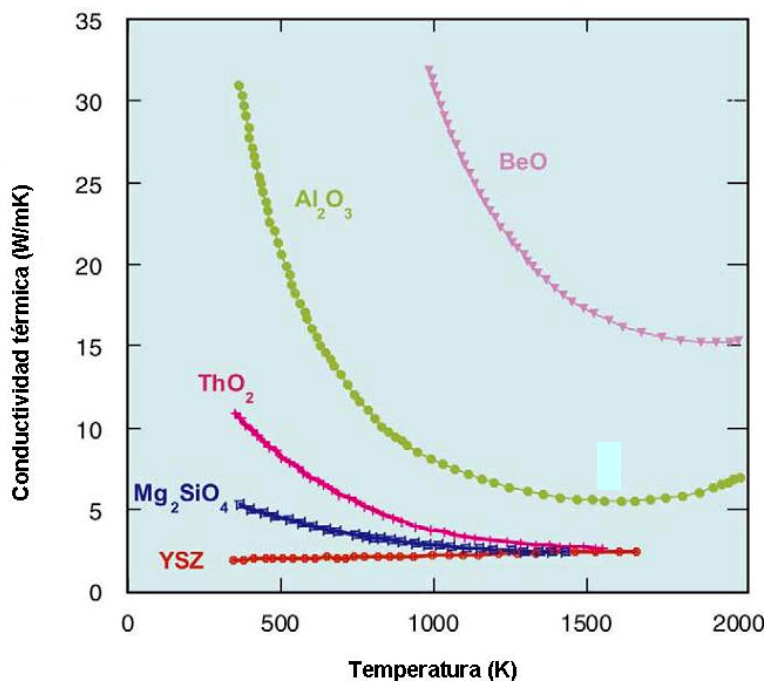


Figura 2.18. Conductividad térmica frente a la temperatura de diferentes materiales cerámicos.²⁹

Las limitaciones encontradas para los materiales basados en ZrO_2 están relacionadas con la “desestabilización” de la fase cúbica tipo fluorita ($c-ZrO_2$). De acuerdo con los correspondientes diagramas de equilibrio de fases,³⁰ esto ocurre por debajo de $1140\text{ }^\circ\text{C}$ para el caso del ZrO_2 -CaO, y de $1400\text{ }^\circ\text{C}$ para el del ZrO_2 -MgO. El material más ampliamente usado hoy en día como barrera térmica es el ZrO_2 estabilizado con un 7 % en peso de Y_2O_3 (YSZ) (Figura 2.19). Para estos contenidos de Y_2O_3 se obtiene la fase tetragonal del ZrO_2 , conocida como t' , que es metaestable hasta temperatura ambiente. Este material presenta buena resistencia a la oxidación y corrosión, además de presentar una baja conductividad térmica ($\sim 2\text{-}3\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, para el material denso)³¹ comparado con otros cerámicos debido a la alta concentración de defectos que presenta (vacantes de oxígeno y átomos en solución sólida). Además su alto coeficiente de expansión térmica ($\sim 11 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), ayuda a aliviar las tensiones térmicas residuales

producidas por la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica entre la capa cerámica y la capa metálica ($\sim 14 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$).

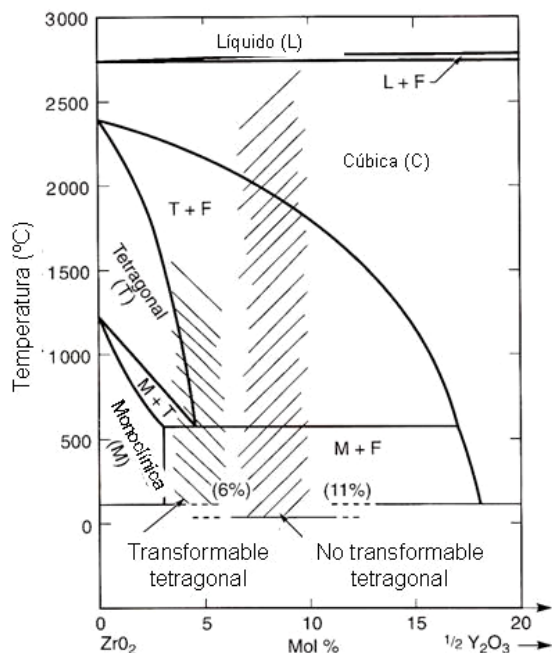


Figura 2.19.- Diagrama de equilibrio de fases ZrO₂-Y₂O₃ indicando las regiones de la fase metaestable tetragonal t y tetragonal t' del ZrO₂.¹

Como se ha mencionado en el apartado 2.3.3, la baja conductividad térmica del recubrimiento superior cerámico es un factor clave para conseguir el buen funcionamiento de la barrera térmica. Las investigaciones más recientes están enfocadas en dos aspectos: por un lado, la disminución de la conductividad térmica del 7-8YSZ mediante la modificación de su microestructura y por otro lado, el diseño de nuevos materiales cerámicos con menor conductividad térmica que el material de 7-8YSZ, que no presenten transformaciones de fase entre temperatura ambiente y la temperatura de trabajo, y que posean mayor vida media.

Una de las vías empleadas para abordar el primer aspecto ha sido la modificación de los parámetros de proyección en la técnica de EB-PVD. De esta forma, modificando la presión dentro de la cámara, la temperatura del sustrato y, especialmente, el ángulo de incidencia del vapor, se han conseguido reducciones en la conductividad térmica de hasta un 40 %. Tal es el caso mostrado en la Figura 2.20, en él que se ha conseguido el crecimiento de columnas inclinadas, conocidas como estructuras “Zig-Zag” o “Herrigbone”, variando el ángulo de incidencia.³² Sin embargo, la resistencia a la erosión disminuye con el ángulo de la columna y, por lo tanto, dependiendo de la aplicación específica del componente, es necesario alcanzar un compromiso entre conductividad térmica y resistencia a la erosión.

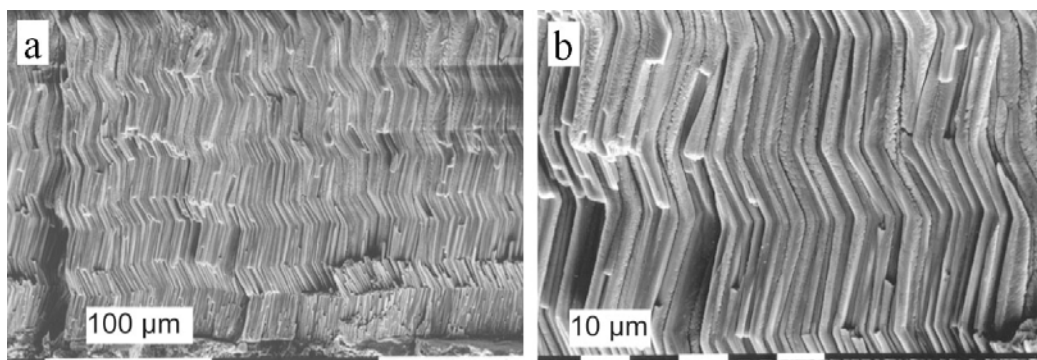


Figura 2.20. Micrografía MEB de una TBC de YSZ (con estructura en zig-zag) obtenida por EB-PVD: a) vista a baja magnificación y b) detalle de la inclinación del crecimiento columnar.³²

También se han mejorado las prestaciones de los recubrimientos de 7-8 YSZ utilizando un nuevo proceso de APS denominado SPPS.²⁴ En este método se emplea un precursor líquido de ZrO_2 como fuente de alimentación en lugar del polvo convencional. Con esta nueva técnica se han conseguido TBCs (Fig. 2.21b) con microestructuras porosas de tamaño de grano manométrico, ausencia de grietas inter-splats y con grietas verticales

uniformemente espaciadas. Aunque estos recubrimientos presentan conductividades ligeramente superiores a los TBCs convencionales (Fig. 2.21d), muestran un aumento significativo del tiempo de vida frente al ciclado térmico. Una modificación posterior de este método³² ha permitido crear recubrimientos que también presentaban grietas horizontales, como se puede observar en la Figura 2.21c, consiguiendo una conductividad térmica inferior a la de los TBCs convencionales (Figura 2.21d).

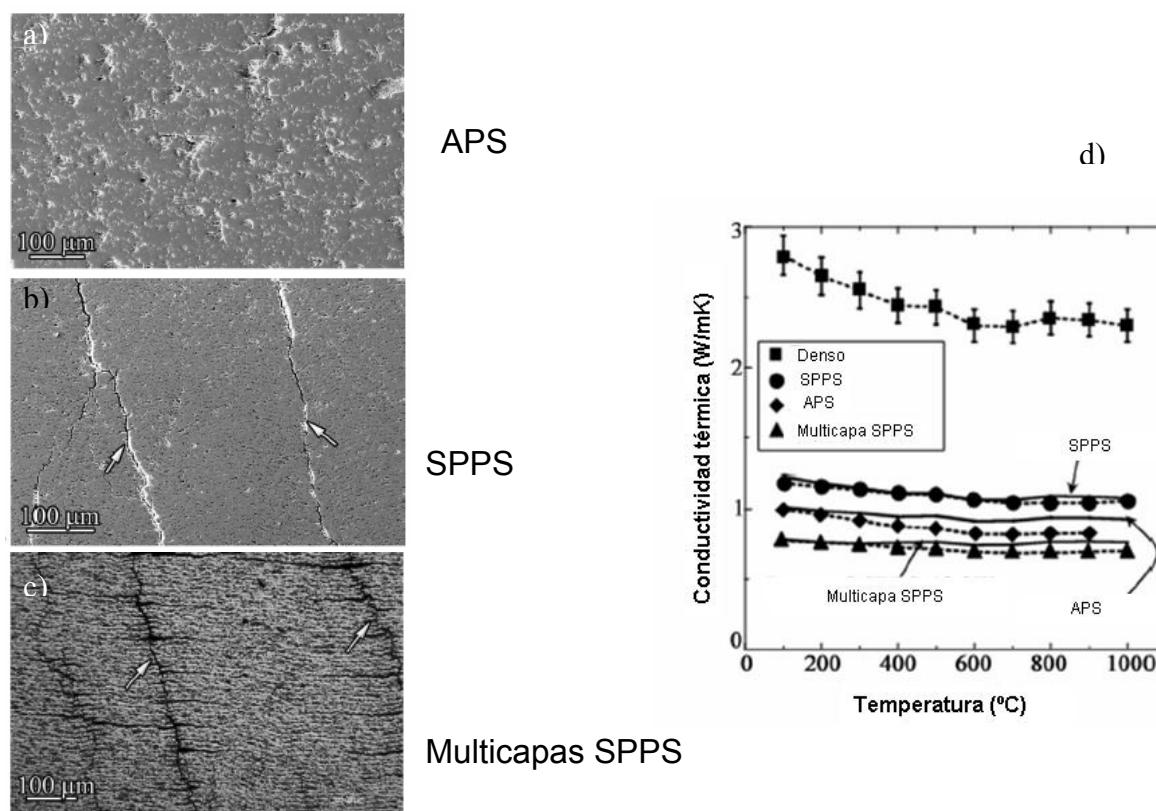


Figura 2.21. Micrografías MEB de recubrimientos TBCs de 7-8 YSZ obtenidos por (a) APS, (b) SPPS y (c) SPPS modificada que da lugar a TBCs en multicapa. Las flechas en (b) y (c) indican grietas verticales. En (d) se muestran los valores de conductividad térmica en función de la temperatura medidos para los distintos recubrimientos.³³

Respecto a la posibilidad de explorar otros materiales cerámicos con menor conductividad térmica, también se han logrado algunos avances.^{8,34,35} El ZrO_2-CeO_2 (CeSZ) tiene una conductividad térmica ($2,77 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$)³⁴ para el material

denso menor que la YSZ, además de presentar buena resistencia frente a la corrosión por azufre y vanadio. La adición de CeO₂ en recubrimientos de YSZ es efectiva para mejorar la vida frente al ciclado térmico. De hecho, los recubrimientos dopados con CeO₂ (CeO₂-YSZ) tienen mayor resistencia al choque térmico que los de YSZ debido principalmente a que presentan: (a) menor grado de transformación de la fase tetragonal a la monoclinica; (b) crecimiento limitado de la TGO, por lo que la tensión generada es muy pequeña; y (c) un coeficiente de expansión térmica mayor que en el caso del YSZ. Sin embargo, la adición de CeO₂ presenta aspectos negativos, como son una disminución de la dureza y una degradación del recubrimiento a alta temperatura debido a que se produce una reducción que favorece la migración de los iones cerio y aumenta la velocidad de sinterización del recubrimiento.³⁶

También se han investigado materiales de HfO₂-ZrO₂.³⁴ La menor conductividad térmica de este sistema, de 1,1 W·m⁻¹·K⁻¹, se midió a 1316 °C para un 25 % en peso de HfO₂. Además, este material presenta mejor resistencia a la sinterización comparado con el YSZ y el CeO₂-YSZ.

Otros tipos de materiales investigados recientemente son los circonatos de alto punto de fusión. Estos pueden presentar estructura pirocloro (A₂B₂O₇, A= La-Lu, y B= Zr, Hf, Ti, ect.) o estructura perovskita (MZrO₃, M= Sr, Ba...³⁴ En el primer caso, las composiciones más interesantes son La₂Zr₂O₇, La₂Hf₂O₇, Gd₂Zr₂O₇ o el Nd₂Zr₂O₇, debido a que son estables hasta su punto de fusión,³⁴ y a que tienen muy baja conductividad térmica (<2 W·m⁻¹·K⁻¹ a 1000 °C)³⁷⁻³⁹ como se muestra en la Figura 2.22. Sin embargo, presentan coeficientes de expansión ligeramente inferiores (9-10 x10⁻⁶ °C⁻¹)

al del YSZ ($11 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), lo que conduce a mayores tensiones térmicas en el sistema y da lugar a una menor resistencia al ciclado térmico.⁴⁰

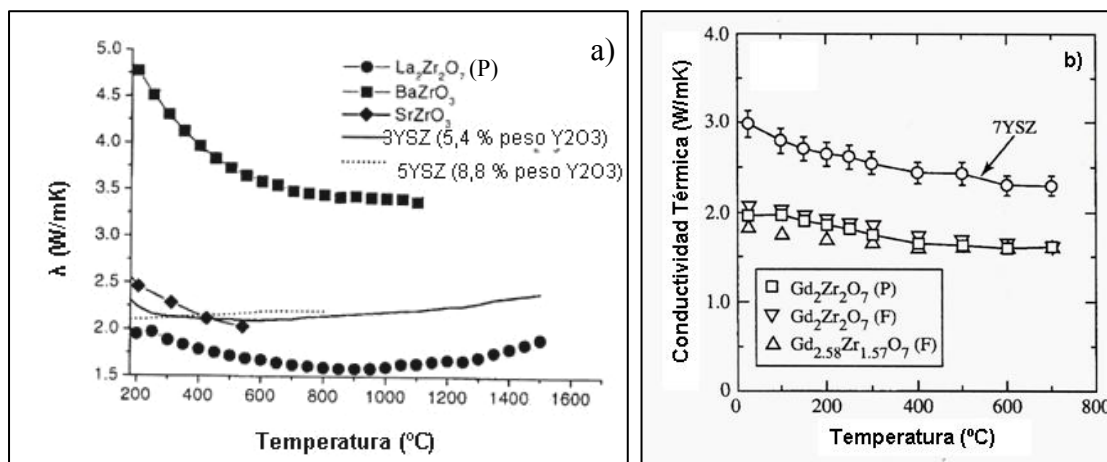


Figura 2.22. Conductividad térmica frente a la temperatura (a) diferentes estructuras de circonatos, (b) circonatos dopados con gadolinio, comparados con diferentes composiciones de YSZ. Entre paréntesis se indica el tipo reestructura; (P) estructura piroclore y (F) estructura fluorita.^{38,39}

Hasta el momento, únicamente se han estudiado dos materiales con estructura tipo perovskita (MZrO_3) para su aplicación como barreras térmicas, es el caso de SrZrO_3 y BaZrO_3 .^{34,38} Estos materiales presentan altos puntos de fusión ($2800\text{-}2690 \text{ }^\circ\text{C}$), coeficientes de expansión térmica relativamente altos ($10,9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ y $7,9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, para el SrZrO_3 y BaZrO_3 , respectivamente) similares a los del YSZ, y bajas conductividades térmicas, de 3,4 a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ para el BaZrO_3 y $2,0 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ para el SrZrO_3 ,³⁸ como se muestra en la Figura 2.22. Sin embargo, ambos fallaron frente al ciclado térmico. El SrZrO_3 presenta una transición de fase ortorrómbica \rightarrow pseudotetragonal a $730 \text{ }^\circ\text{C}$, acompañada de una expansión de volumen, lo que da lugar al fallo de los recubrimientos de SrZrO_3 . Por otro lado, los recubrimientos de BaZrO_3 también fallaron debido a su baja estabilidad química y térmica.

También se han propuesto como sustitutos al YSZ compuestos de lantano con diferentes estructuras cristalográficas, como los ceratos de lantano ($\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$)⁴¹ o las magnetoplumbitas de hexa-aluminato de lantano ($\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$),⁴² ya que presentan baja conductividad térmica ($1,7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$)³⁴ y alta estabilidad química. Los ceratos no sufren transformación de fase después de largos ciclos a $1400 \text{ }^\circ\text{C}$, y presentan coeficientes de expansión térmica muy cercanos a los de la capa de anclaje. En el caso de los hexa-aluminatos de lantano, la fase cristalina es estable hasta los $1300 \text{ }^\circ\text{C}$. El CET de estos materiales (entre 100 y $1300 \text{ }^\circ\text{C}$) está entre $7,7$ y $9,3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, con una conductividad térmica de $1,7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.³⁴

También los compuestos como los Granates ($\text{Y}_3\text{Al}_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$)⁴³ y las Monaditas (LaPO_4)⁴⁴ presentan bajas conductividades térmicas. Los granates, y en particular el $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG), presentan excelentes propiedades mecánicas a altas temperaturas y alta estabilidad hasta su punto de fusión ($1970 \text{ }^\circ\text{C}$ en el caso del $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$),⁴⁵ presentando el material denso una conductividad térmica de $3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Además, la difusión de oxígeno en estos materiales es diez órdenes de magnitud menor que en el caso del ZrO_2 , por lo que se reduce la oxidación de la capa de anclaje en las TBCs. El fosfato de lantano muestra estructura monoclinica y tiene alto coeficiente de expansión térmica ($10,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) y baja conductividad térmica ($1,8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a 973 K). Además, presenta muy buena resistencia a la corrosión en ambientes que contengan sales de azufre y vanadio.

Recientemente, Maekawa y col.^{46,47} han propuesto el SrY_2O_4 y BaY_2O_4 como materiales candidatos para TBC. El SrY_2O_4 es un óxido del sistema pseudo-binario Y_2O_3 - SrO con estructura ortorrómbica, con alto coeficiente de expansión térmica ($10,9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$),⁴⁶ y

alta estabilidad frente a transiciones de fase. Sin embargo, muestra alta conductividad térmica ($7,6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$).⁴⁶ Este valor es claramente superior al reportado para el YSZ, lo que limitaría su utilización como TBC en ciertas aplicaciones. Actualmente, se está investigando el BaY_2O_4 con una conductividad térmica de $3,9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.⁴⁷

En la Tabla 1.1 se han resumido las propiedades más importantes de los distintos materiales descritos en este apartado, que tienen posible aplicación en TBCs.

Tabla 1.1. Propiedades físicas de diferentes materiales cerámicos.

Materiales	Temperatura fusión ($^\circ\text{C}$)	Densidad ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	CET ($10^{-6}\cdot\text{K}^{-1}$)	Conductividad térmica ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$)
Al_2O_3	2050	3,8	8	$5,8^{34}$
YSZ	2680	6,0	10,7	$2,3^{31}$
$\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$	2600	-	13	$2,77^{34}$
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	2300	6,05	9-10	$1,56^{38}$
BaZrO_3	2690	6,2	7,9	$3,4^{38}$
SrZrO_3	2800	5,4	10,9	$3,7^{38}$
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	1970	-	9,1	3^{43}
LaPO_4	2100	-	16,5	$1,8^{44}$
SrY_2O_4	2100	5,3	10,9	$3,4^{46}$

2.3.3 Modo de fallo

Existen varios fenómenos, dependientes del tiempo y los ciclos de operación, que pueden dar lugar al fallo de las TBCs durante el uso en motores y turbinas. El crecimiento excesivo de la TGO durante el funcionamiento, la oxidación y la corrosión de la capa de anclaje a elevadas temperaturas, y las tensiones generadas por los desajustes en los coeficientes de expansión térmica, son las principales causas de fallo de las TBCs.

El mecanismo de fallo es muy complejo y está dominado por la aparición de tensiones durante el ciclado.^{6,9} Experimentalmente se ha visto que el crecimiento excesivo de la TGO puede dar lugar a la fractura. Además, la formación de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ lleva asociada un descenso del contenido de Al en la capa de anclaje que, si es severo, puede dar lugar a la formación de otro tipo de óxidos como el $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ y el Y_2O_3 ,⁴⁸ que también pueden poner en peligro la integridad del sistema al actuar como caminos de oxidación preferentes.

Sin embargo, el mecanismo más ampliamente aceptado se basa en que el recubrimiento se ondula y esto puede conducir a la delaminación, generalmente durante el enfriamiento.⁶ Este tipo de fallo es bastante común a todos los recubrimientos que están sometidos a tensiones residuales de compresión. En el caso de una superficie totalmente plana, la delaminación se produce a partir de un defecto/separación pre-existente en la superficie. La tensión necesaria para que se produzca la ondulación aumenta al aumentar el factor $(h/d)^2$, donde h es el grosor del recubrimiento y d es el tamaño inicial del defecto. Sin embargo, para los grosores típicos de una TBC (en torno a $100\ \mu\text{m}$) se necesitarían defectos de varios milímetros para que se produjera la delaminación. Por lo tanto, una cuestión crítica es como se nuclean y luego crecen estos defectos. Cálculos mecánicos recientes⁴⁹ han mostrado que si existe una curvatura previa de la superficie disminuye el tamaño de defecto crítico a partir del cual se inicia la ondulación y el defecto crece en tamaño hasta producir la delaminación.

El examen microestructural de barreras que han fallado muestra que la superficie de la capa de anclaje + TGO se ondula y se separa de la capa cerámica, incluso aunque la superficie del recubrimiento cerámico permanezca totalmente plana (Figura 2.23).⁶ Estas

separaciones son los defectos interfaciales que progresivamente crecen en tamaño y coalescen entre sí para dar lugar a la delaminación del recubrimiento.

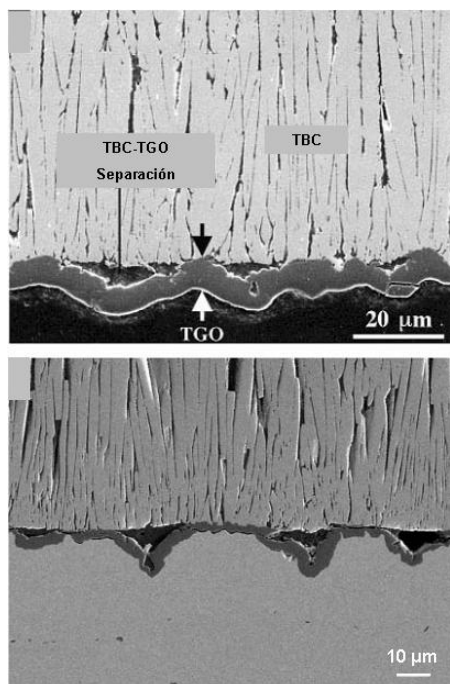


Figura 2.23. Formación de defectos en recubrimientos YSZ con PtNiAl como capa de anclaje después de una exposición a elevada temperatura.⁶

Aunque este proceso de ondulación/delaminación puede ocurrir en TBCs que trabajen en continuo, es mucho más pronunciado en condiciones de ciclado térmico.⁹ En primer lugar, la formación de la TGO durante el servicio a alta temperatura de la TBC da lugar a tensiones de compresión (≤ 1 GPa) en la TGO, debido a la expansión de volumen asociada. En el enfriamiento, los desajustes en los coeficientes de expansión térmica de la TGO y la capa de anclaje conducen a tensiones térmicas residuales de compresión, todavía más altas, en la TGO (2 a 6 GPa). La energía elástica de deformación acumulada en la TGO crece linealmente con el espesor de ésta y cuadráticamente con la tensión. Si la TGO pudiera expandir libremente, esta energía se liberaría pero, como está unida a la capa de anclaje, la única vía para la reducción de las tensiones compresivas es el

desarrollo de cierta ondulación. De esta forma, la longitud aumenta y permanece unida a la aleación (Figura 2.24). Durante el ciclado térmico estos procesos se ven favorecidos por fenómenos de fluencia cíclica. Una vez desarrollada la ondulación se crea un estado de tensiones mucho más complejo en las intercaras capa de anclaje/TGO/capa cerámica, con tensiones de tracción en las crestas y de compresión en los valles, que aumentan a medida que aumenta el espesor de la TGO. Estas tensiones favorecen la aparición de microgrietas, que pueden coalescer y dar lugar a la total delaminación del recubrimiento.^{6,9}

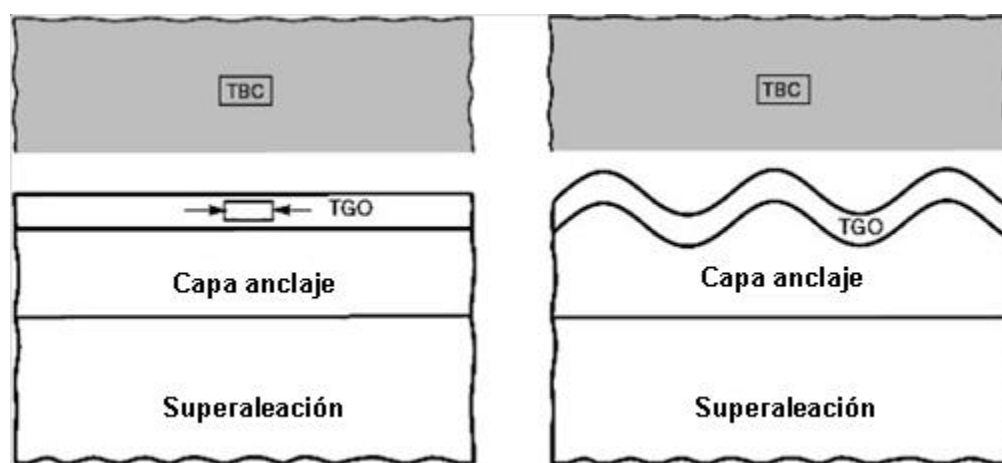


Figura 2.24. Esquema de cómo un recubrimiento inicialmente plano a compresión (izquierda) puede liberar energía elástica por ondulación (derecha).

En la Figura 2.25 se resumen los posibles fenómenos que afectan al fallo de los sistemas TBCs.

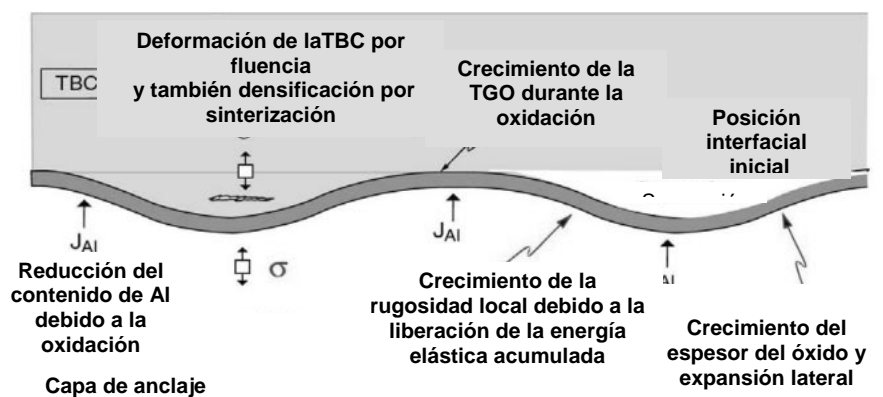
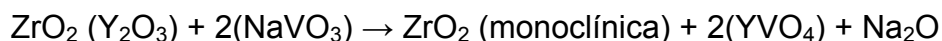
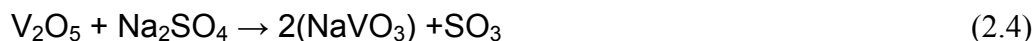


Figura 2.25. Esquema resumen de los procesos que ocurren simultáneamente en la capa de anclaje, la TGO y la TBC, durante su uso a elevadas temperaturas.

La degradación de las TBCs en servicio también está asociada con procesos de corrosión en caliente. La corrosión es la alteración física y química de un material como resultado de su interacción con el ambiente en el que trabaja. Cuando esto ocurre, se produce una situación de no equilibrio y el alejamiento de éste marcará la cinética del proceso. La corrosión por especies fundidas es el mecanismo dominante de degradación cuando el combustible utilizado es de los denominados “sucios”, como el gas-oil. Estos combustibles presentan contaminantes como sodio, vanadio, fósforo, y azufre que pueden dar lugar a la formación de fases de bajo punto de fusión, como sales de sulfato sódico (Na_2SO_4), u óxidos de vanadio y fósforo.⁵⁰⁻⁵³ Estas fases se encuentran fundidas a la temperatura de trabajo de las TBCs, pudiendo originar modificaciones estructurales y de fases al penetrar por los poros del material hacia las zonas internas del mismo. En el caso del YSZ, se ha observado, en experimentos de laboratorio, que la corrosión por sales fundidas produce una desestabilización de la fase t' , que pasa a monoclinica con el

consiguiente aumento de volumen. Este aumento de volumen conduce a un incremento de las tensiones en la zona y contribuye a la formación de grietas y a la delaminación del TBC. Para explicar esta desestabilización se han propuesto diversas reacciones entre el YSZ y las sales fundidas:^{50,51}



Existen pocos trabajos en la literatura que analicen los procesos de corrosión en caliente en componentes reales que hayan trabajado en turbinas. Sin embargo, un estudio realizado sobre una barrera térmica degradada en servicio en la cámara de combustión de la turbina de gas de una central térmica, muestra que la degradación del TBC tenía lugar mediante un proceso de “corrosión en caliente” por un fundido.⁵³ Esta turbina utilizaba gas-oil como combustible y no funcionaba en continuo, sino que lo hacía en ciclos de encendido y apagado según las exigencias de potencia. Las temperaturas de los gases en la zona donde se encontraba la placa analizada eran de hasta 1400°C. A partir de un estudio realizado sobre zonas delaminadas del TBC, se comprobó que, en la atmósfera de trabajo, se habían formado sales de Na y S de muy bajo punto de fusión, que penetraron hacia el interior del material cerámico a través de las grietas y los poros, produciendo la degradación de la capa de anclaje. Como consecuencia, la capa continua protectora de Al₂O₃ no se observaba y se formaban óxidos de cromo, óxidos mixtos tipo espinela, y otros compuestos de aluminio e itrio, sulfatos de cromo y sulfatos de sodio. También se observó la desestabilización de la t'-ZrO₂ en la superficie delaminada del recubrimiento

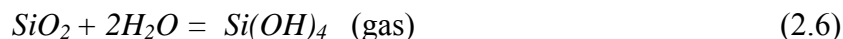
(la más cercana a la capa de anclaje). Finalmente, también se observó un aumento de densidad en la capa más externa del TBC, probablemente producido durante el servicio, que también pudo contribuir a la degradación por un aumento de las tensiones residuales de origen térmico durante el ciclado.

2.4. Barreras térmicas ambientales (EBC)

2.4.1. Estructura

Los cerámicos basados en Si, como es el caso del Si₃N₄ y SiC, así como los materiales compuestos de matriz cerámica no-oxidica (CMCs), son los principales candidatos para componentes estructurales de la futura generación de turbinas de gas (Figura 2.26), las cuales trabajarán en condiciones muy severas, que incluyen temperaturas de superficie por encima de los 1700 °C para alabes, contenidos del 10 % en vapor de agua y presiones entre 10 y 30 atmósferas, todo ello en ambientes corrosivos y expuestos a la erosión por partículas y al impacto de objetos extraños.⁵⁴

Cuando se expone el SiC o el Si₃N₄ a ambientes oxidantes secos, se produce la formación de una capa protectora de SiO₂. Sin embargo, en ambientes que contienen vapor de agua⁵⁵ se produce una pérdida de peso significativa, debido a que la capa de SiO₂ se volatiliza porque reacciona con el vapor de agua, de acuerdo a la siguiente ecuación:



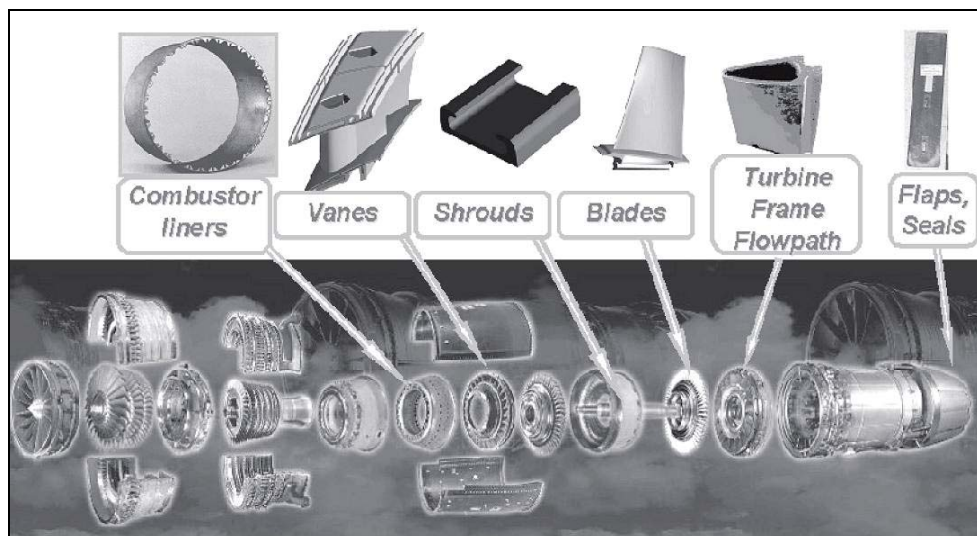


Figura 2.26. Aplicaciones de CMCs de SiC reforzado con fibras de SiC en zonas calientes de un motor a reacción.⁵⁴

Esta volatilización conduce a una recesión de esta capa y produce cambios dimensionales en los componentes cerámicos. Para eliminar este fenómeno, se han propuesto las denominadas barreras ambientales, como protección frente a la atmósfera de combustión. Siguiendo un razonamiento similar a los recubrimientos para TBCs, los recubrimientos protectores para EBCs deben cumplir los siguientes requerimientos:

- Compatibilidad mecánica y química con el sustrato cerámico
- Inercia química para no reaccionar en ambientes agresivos
- Integridad estructural bajo condiciones extremas
- Coeficiente de expansión térmica cercano al sustrato para evitar la delaminación y la formación de grietas. En este caso, el CET debe ser bajo al tratarse de sustratos cerámicos de SiC y Si₃N₄ ($3,8$ y $3,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, respectivamente)²⁸
- Estabilidad de fases en las condiciones de operación

La primera generación de EBCs se desarrolló a finales de 1990⁵⁶ y estaba basada en recubrimientos de mullita cristalina, debido a su bajo coeficiente de expansión térmica ($3,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)²⁸ y compatibilidad con el SiC y el Si₃N₄. Sin embargo, la mullita presentaba la volatilización de SiO₂ en presencia de vapor de agua, lo que conduce a la recesión de la superficie durante el uso.⁵⁵⁻⁵⁷ Una solución a este problema ha sido el desarrollo de recubrimientos multicapa basados en capas de YSZ, resistentes a la temperatura y al vapor de agua, sobre la capa de mullita. De esta forma, podemos hablar de sistemas tipo T/EBC.⁵⁴ Este sistema falló como resultado de las grandes diferencias de CET entre el YSZ, la mullita y el sustrato.

Para evitar esto, se propusieron sistemas con tres capas:⁵⁸ una capa de anclaje (hasta el momento se ha utilizado Si metálico), una capa de transición consistente en una mezcla de mullita ($2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\text{SiO}_2$) y $((1-x)\text{BaO}\cdot x\text{SrO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ $0 < x < 1$) BSAS como capa intermedia y una capa final de BSAS (Figura 2.27). Esta última composición se seleccionó debido a la baja actividad del Si y a que posee un coeficiente de expansión similar al sustrato. Esta EBC trabajó satisfactoriamente en camisas de combustores de materiales compuestos de SiC reforzado con fibras SiC, a temperaturas máximas de 1250 °C, con ciclos largos de hasta 14.000 horas, disminuyendo las emisiones de NO_x y CO_x en un factor de 2 y 5, respectivamente.⁵⁸

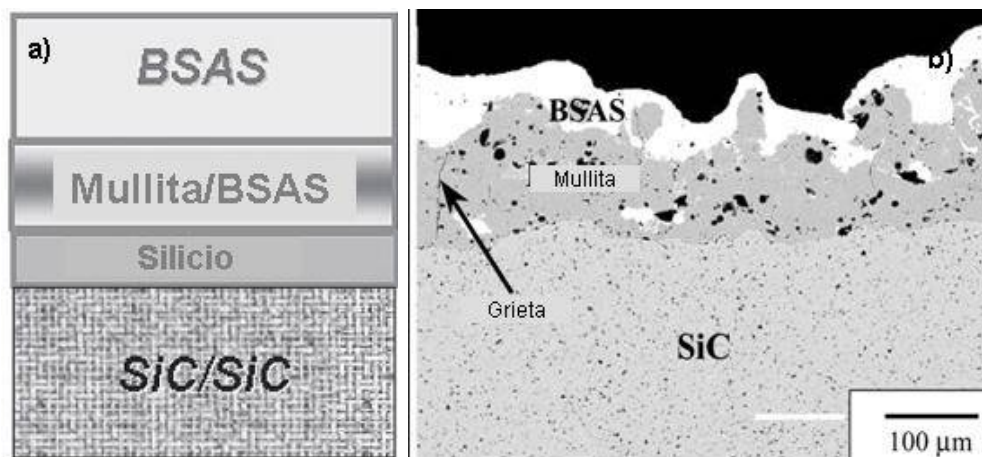


Figura 2.27. (a) Estructura típica de un recubrimiento para EBC y (b) Sección transversal de un recubrimiento mullita-BSAS sobre SiC.⁵⁷

Se han propuesto diferentes ideas para mejorar el funcionamiento de las actuales EBCs basadas en BSAS/mullita. Una de ellas es la incorporación de una TBC de baja conductividad térmica, como la YSZ, en la superficie de las EBCs basadas en BSAS.⁶⁴ El resultado son los sistemas TEBC constituidos por cinco capas con una capa de transición entre la YSZ y BSAS, requerida para el ajuste gradual de los diferentes coeficientes de expansión térmica. Los resultados preliminares de este sistema multicapa TEBC, después de someterse a 50 ciclos de 1 hora a temperaturas en superficie de 1650 °C, muestran un buen funcionamiento sin delaminación del recubrimiento.⁵⁴

Por otro lado, otras investigaciones se han focalizado en remplazar la capa superior de BSAS por un monosilicato de tierras raras (RE_2SiO_5 ; RE = elemento tierras raras), debido a su mayor estabilidad de fase y a que presenta un coeficiente de expansión térmica más cercano al sustrato cerámico.⁵⁹ Las investigaciones llevadas a cabo en ambientes de combustión con EBC evidencian menor volatilidad y mayor compatibilidad química que el BSAS, especialmente para el caso de Yb_2SiO_5 .

Por último, se han propuesto otro tipo de recubrimientos para Si_3N_4 , como son los eutécticos de $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ /mullita⁶⁰ y el Ta_2O_5 ,⁶¹ estables químicamente en ambientes corrosivos a elevadas temperaturas. El primero de ellos ha mostrado excelentes resultados en términos de recesión de la superficie de $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, en experimentos realizados con altas velocidades de flujo de a altas temperaturas, entre 1300 y 1500 °C.

2.5 Bibliografía

1. K. H. Stern, Metallurgical and Ceramic Protective Coatings, Ed. Chapman & Hall, London, UK, 1996.
2. “Peer review of the microstructure and Industrial turbine programs”, Fairfax, VA. 2002. Honeywell Engines. Systems and Services.
3. U. Schulz, C. Leyens, K. Fritscher, M.Peters, B. Saruhan-Brings, O. Lavigne, J.Dorvaux, M. Poulain, R. Mevrel, M. Caliez, “Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings”, Aerospace Science and Technology 7 (2003) 73.
4. G. W. Goward, “Progress in coatings for gas turbine airfoils”, Surf. Coat. Technol., 108-109 (1998) 73.
5. R.A. Miller, “Thermal barrier coatings for aircraft engines: History and directions”, J. Thermal. Spray Technol., 6(1), (1997), 35.
6. D.R. Clarke, C.G. Levi, “Materials design for the next generation for thermal barrier coatings”, Annu. Rev. Mater. Res., 33, (2003), 383.
7. S. Stecura, “Two-layer thermal barrier coating for high temperature components”, Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 56 (1977) 1082.
8. M. Belmonte, “Advanced ceramic materials for high temperature applications”, Adv. Eng.Mater., 8 (8) (2006) 1.
9. N.P. Padture, M. Gell, E.H. Jordan, “Thermal barrier coating for gas-turbine engine applications”, Mater. Sci., 296 (2002) 280.
10. J.R. Davis., Handbook of Thermal Spray Technology, ASM International, Materials Park, OH, EEUU, 2004.

11. J.F.Li, H.L. Liao, C.X. Ding, C. Coddet, “Optimizing the plasma spray process parameters of yttria stabilized zirconia coatings using a uniform design of experiments”, *Journal of Materials Processing Technology*, 160 (2005) 34.
12. M. Peters, K. Fritschar, G. Staniek, W.A. Kaysser, U. Schulz, *Materialwiss. Wekst.*, 28 (1997) 357.
13. U. Schulz, B. Saruhan, K. Fritscher, C. Leyens, “Review on advanced EB-PVD ceramic topcoats for TBC applications”, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 1 (4) (2004) 302.
14. M.U.Schoop. “A new process (spray process) for the production of metallic coatings”, *Chem. Met. Eng.*, 8 (1910) 404.
15. R.M. Poorman, H. B. Sergeant, H. Lamprey, “Method and apparatus utilizing detonation waves for spraying and other purposes”, U. S. Patent 2. 714.553.
16. Y.S. Borisov, E.A. Astachov, V.S. Klimenco, “Detonation spraying: equipment, materials and applications”, *Proceedings of the thermal spraying Conference TS90. Essen (Alemania) 1990.*
17. R. B. Heimann, *Plasma spray coatings, principles and applications*, Ed. VCH, Weinheim, New York, EEUU, 1996.
18. L. Pawloski, *The science and engineering of thermal spray*, Ed. John Wiley and Sons, Chichester, New York, Wiley, 1995.
19. <http://www.twi.co.uk>
20. <http://www.esabna.com>
21. A. Ozturk, B.M. Cetegen, “Modeling of precipitate formation in precursor droplets injected axially into an oxygen/acetylene combustion flame”, *Materials Science Engineering A422* (2006) 163.

22. Praxair Surface Technologies
23. D. Matejka, Plasma spray of metallic and ceramic materials. Ed. John Wiley.
24. N.P. Padture, K. W. Schlichting, T. Bhatia, A. Ozturk, B. Cetegen, E.H. Jordan, M. Gell, S. Jiang, T.D. Xiao, P.R. Strutt, E.García, P. Miranzo, M.I. Osendi, "Towards durable thermal barrier coatings with novel microstructures deposited by solution-precursor plasma spray", *Acta Mater.*, 49 82001) 2251.
25. Z.Wang, A. Kulkarni, S. Deshpande, T. Nakamura, H. Herman, "Effects of pores and interfaces on effective properties of plasma sprayed zirconia coatings", *Acta Mater.*, 51 (2003) 5319.
26. M.Gell, B. H. Jordan, Y.H. Sohn, D. Goberman, L. Shaw, T.D. Xiao, "Development and implementation of plasma sprayed nanostructure ceramic coatings", *Surf. Coat. Technol.*, 146-147 (2001) 48.
27. M.J. Pomeroy, "Coatings for gas turbine materials and long-term stability issues", *Materials and Design* 26 (2005) 223.
28. C.A. Happer, Handbook of ceramics, glasses, and diamonds. Ed. McGraw-Hill. Technology Seminars, Inc., Lutherville, Maryland, 2001.
29. D.R. Clarke, S.R. Phillpot, "Thermal barrier coatings materials", *Materialstoday* (June 2005) 22.
30. V. S. Stubican, "Phase equilibria and metastabilities in the systems ZrO_2 -MgO, ZrO_2 -CaO, ZrO_2 - Y_2O_3 ", *Advances in Ceramics*, Vol. 24, Science and Technology of Zirconia III, The American Ceramic Society, Columbus, OH, 1988.
31. D.P.H. Hasselman, L.F. Johnson, L.D. Bentsen, R. Syed, H.L. Lee, M.V. Swain, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66 (1992) 799.

32. U. Schulz, B. Saruhan, K. Fritscher, C. Leyens, “Review on advanced EB-PVD ceramic topcoats for TBC applications”, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 1 (4) (2004) 302.
33. A.D. Jadhav, N.P. Padture, E.H. Jordan, M. Gell, P. Miranzo, E.R. Fuller Jr., “Low-thermal-conductivity plasma-sprayed thermal barrier coatings with engineered microstructures”, *Acta Mater.*, 54 (2006) 3343.
34. X. Q. Cao, R. Vassen, D. Stoeber, “Ceramic materials for thermal barrier coatings”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24 (2004) 1.
35. C.G. Levi, “Emerging materials and processes for thermal barrier systems-”, *Current opinion in solid state and materials science*, 8 (2004) 77.
36. J. Thorton, A. Majumdar, G. McAdam, “Enhanced cerium migration in ceria – stabilized zirconia”, *Surf. Coat. Technol.*, 94/95 (1997) 112.
37. J. Wu, N.P. Padture, P.G. Klemens, M. Gell, E. Garcia, P. Miranzo, M. I. Osendi, “Thermal conductivity of ceramics in the ZrO_2 - $GdO_{1.5}$ system”, *Journal of Materials Research*, 17 (2) (2002) 3193.
38. R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu, D. Stover, “Zirconates as new materials for thermal barrier coatings”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 (8) (2000) 2023.
39. J. Wu, X. Wei, N.P. Padture, P.G. Klemens, M. Gell, E. Garcia, P. Miranzo, M.I. Osendi, “Low-thermal conductivity rare-earth zirconates for potential thermal barrier coating applications”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 (129) (2002) 3031.
40. X. Cao, R. Vassen, W. Fischer, F. Tietz, W. Jungen, S. Schwartz, D. Stoeber, “Thermal stability of lanthanum zirconate plasma-sprayed coating”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 (9) (2001) 2086.

41. X. Cao, R. Vassen, W. Fischer, F. Tietz, W. Jungen, D. Stoeber, "Lanthanum-cerium oxide as a thermal barrier coating material for high temperature applications", *Adv. Mater.*, 15 (2003) 1438.
42. R. Gadow, M. Lischka, "Lanthanum-hexaaluminate- novel thermal barrier coatings for gas turbine applications-materials and process development" *Surf. Coat. Technol.*, 151-152 (2002) 392.
43. N.P. Padture, P.G. Klemens, "Low thermal conductivity in garnets", *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (1997) 1018.
44. O. Sudre, J. Gheung, D. Marshall, P. Morgan, C.G. Levi, "Thermal insulation coatings of LaPO_4 ", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 22 (2001) 367.
45. S. Abell, I.R. Harris, B. Cockayne, B. Lent, "An investigation of phase stability in the Y_2O_3 - Al_2O_3 system", *J. Mater. Sci.*, 9 (1974) 527.
46. K. Kurosaki, T. Tanaka, T. Maekawa, S. Yamanaka, "Thermo-physical properties of SrY_2O_4 ", *Journal of Alloys and Compounds*, 398 (2005) 304.
47. T. Maekawa, K. Kurosaki, S. Yamanaka, "Thermo-physical properties of BaY_2O_4 : A new candidate material for thermal barrier coatings", *Materials Letters* 61 (2007) 2303.
48. D.R. Mumm, A.G. Evans, "On the role of imperfections in the failure of a thermal barrier coating made by electron beam deposition", *Acta Mater.*, 48 (2000) 1815.
49. J.W. Hutchinson, M.Y. He, A.G. Evans, *J. Mech. Phys. Solids*, 48 (2000) 709.
50. P. Mohan, B. Yuan, T. Patterson, H. V. Desai, H.S. Yongho, "Degradation of Ytria-stabilized zirconia thermal barrier coatings by vanadium pentoxide, phosphorous pentoxide, and sodium sulphate", *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 (11) (2007) 3601.

51. C. Batista, A. Portinha, R.M. Ribeiro, V. Texeira, C.R. Oliveira, “Evaluation of laser-glazed plasma-sprayed thermal barrier coatings under high temperature exposure to molten salts”, *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2006) 6783.
52. M. V. Utrilla, P. Poza, J. Gómez-García, M. D. López, C. J. Múnez, M. Pichel “Degradación de barreras térmicas por sales fundidas”, *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 47 (2) (2008) 81.
53. E. Garcia, M.I. Osendi, P. Miranzo, “Degradación de materiales cerámico en atmósferas de combustión. Dos casos prácticos: Quemadores y Turbinas de gas”, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Y Vidr. En Proceso*
54. I. Spitsberg, J. Steibel, “Thermal and environmental barrier coatings for SiC/SiC CMCs in aircraft engine applications”, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 1 (4) (2004) 291.
55. E.J. Opila, J.L. Smialek, R.C. Robinson, D.S. Fox, N.S. Jacobson, “SiC recession caused by SiO₂ scale volatility under combustion conditions: II, Thermodynamics and gaseous-diffusion model”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (7) (1999) 1826.
56. K.N. Lee, R.A. Miller, N.S. Jacobson, “New generation of plasma-sprayed mullite coatings on silicon carbide”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 48 (3) (1995) 705.
57. K.N. Lee, D.S. Fox, J. I. Eldridge, D. Zhu, R.C. Robinson, N.P. Bansal, R.A. Miller, “Upper temperature limit of environmental barrier coatings based on mullite and BSAS”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 (8) (2003) 1299.
58. K.L. More, P.F. Tortorelli, L.R. Walker, J.B. Kimmel, N. Miriyala, J.R. Price et al., ASME paper 202-GT-30630.
59. K.N. Lee, “Currents status of environmental barrier coatings for Si-based”, *Surf. Coat. Technol.*, 133-134 (2000) 1.

60. S. Ueno, D.D. Jayaseelan, Ta. Ohji, “Development of oxide-based EBC for silicon nitride”, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 1 (4) (2004) 362.

61. M. Moldovan, C.M. Weyant, D. L. Johnson, K.T. Faber, “Tantalum oxide coatings as candidate environmental barriers”, *J. Thermal. Spray. Techn.*, 13 (2004) 51.

Capítulo 3:
Procedimiento Experimental

3.1. Materiales de partida

Para la obtención de los recubrimientos de CaZrO_3 se han empleado polvos comerciales de tamaño adecuado para la proyección térmica. Sin embargo, los polvos empleados para obtener los recubrimientos de mullita/ ZrO_2 se prepararon a partir de polvos submicrónicos de mullita y ZrO_2 y se adecuaron para la proyección térmica. Los polvos utilizados como capa de anclaje también son polvos comerciales de una aleación de Ni.

3.1.1. Aleación de Níquel

Como capa de anclaje se empleó una aleación metálica de Ni/Al, ULTRABOND 51000, de la casa Eutectic Castolin (España). En la Tabla 3.1 se detalla la composición del polvo de partida. La Figura 3.1 muestra que la distribución de tamaño de partícula de este polvo es muy ancha entre 51 y 259 μm con un tamaño medio de partícula de 113 μm . En la Figura 3.1 se observa que estos polvos presentan una morfología de virutas metálicas.

El diagrama de DRX de esta aleación metálica (Figura 3.2) muestra una única fase correspondiente a la fase cúbica del Ni.

Tabla 3.1. Composición química del polvo de partida (datos suministrados por Castolin).

Polvo	Composición química (% peso)				
	Ni	Al	Mo	Fe	Cr
Ni/Al	88,10	6,04	5,25	0,36	0,22

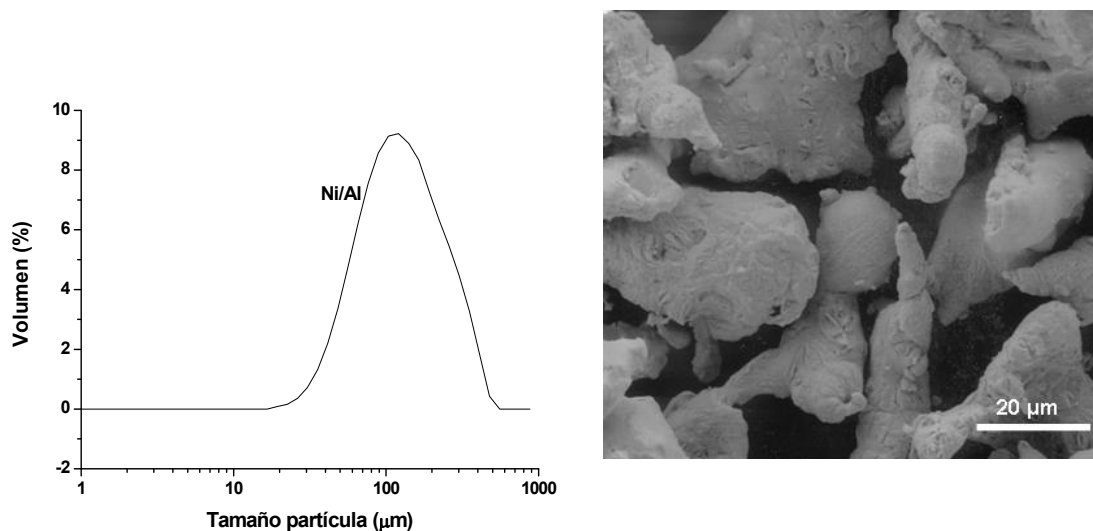


Figura 3.1. Distribución del tamaño de partícula y micrografía obtenida mediante MEB de los polvos metálicos de Ni/Al.

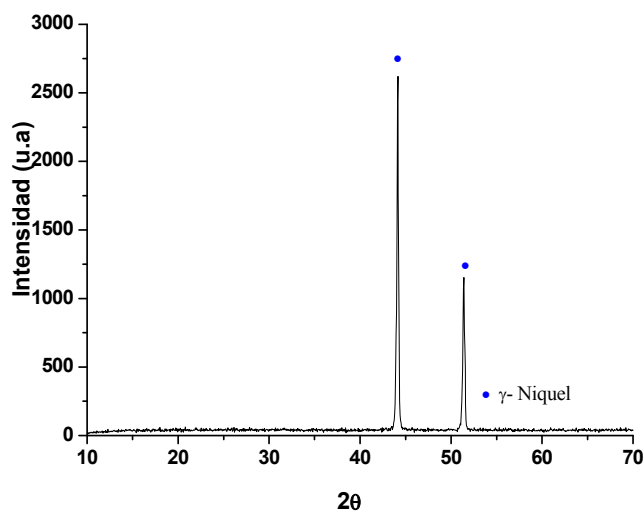


Figura 3.2. Diagrama de difracción de rayos-X del polvo de Ni/Al.

3.1.2 CaZrO₃

Para la capa superior cerámica de circonato cálcico (CaZrO₃) se parte de un polvo comercial, METACERAM 28085, de la casa Eutectic Castolin (España). Este polvo

presenta una granulometría con una distribución de tamaño de partícula estrecha entre 29 y 120 μm y un tamaño medio de partícula de 47,9 μm (Figura 3.3). Estos polvos presentan una morfología angulosa según se muestra en la Figura 3.3, lo que indica que se han formado por sinterización y posterior trituración. Su análisis químico obtenido por FRX se muestra en la Tabla 3.2. El diagrama de DRX (Figura 3.4) confirma que esta formado por la fase ortorrómbica del CaZrO_3 . Además, se observan picos de baja intensidad que corresponden al ZrO_2 cúbico.

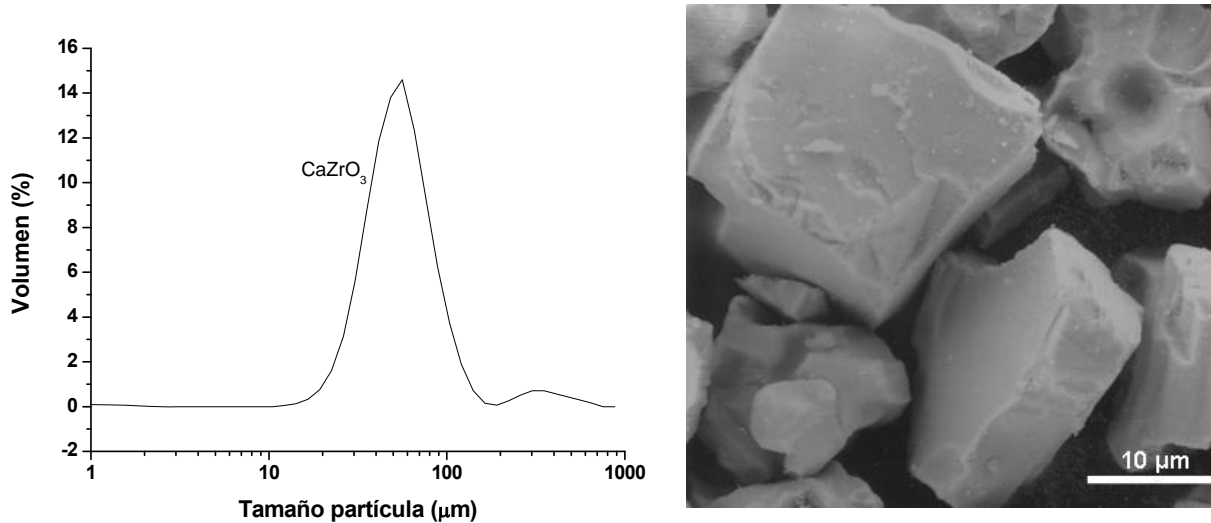


Figura 3.3. Tamaño de partícula del polvo de CaZrO_3 y micrografía MEB del polvo de CaZrO_3 .

Tabla 3.2. Análisis químico por FRX del polvo de CaZrO_3 .

Compuesto	Polvo Original CaZrO_3 (% peso)
ZrO_2	67,7
CaO	30,0
HfO_2	1,29
SiO_2	0,52
MgO	0,29
TiO_2	0,10
Al_2O_3	0,076
Fe_2O_3	0,032
Cr_2O_3	0,019
P_2O_5	0,009
Na_2O	0,003

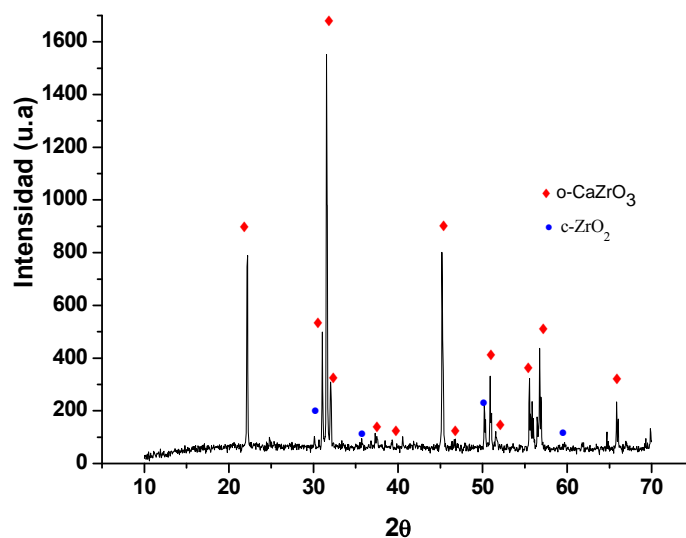


Figura 3.4. Diagrama de difracción de rayos-X correspondiente al CaZrO_3 empleado como material de partida.

3.1.3 Mezcla de Mullita/ZrO₂

Para preparar la mezcla de mullita y ZrO₂ se emplearon dos polvos comerciales. El polvo de mullita (Baikalox SASM, de la casa Baikowski Chimie, Francia) utilizado (Figura 3.5) presenta una superficie específica (BET) de 15 m²·g⁻¹ y una alta pureza (99,99 % en peso); la composición química (según el fabricante) se recoge en la Tabla 3.3. Como se observa en la Figura 3.5, la distribución del tamaño de partícula del polvo de partida de mullita es muy ancha, con un tamaño medio de partícula de 1,5 μm.

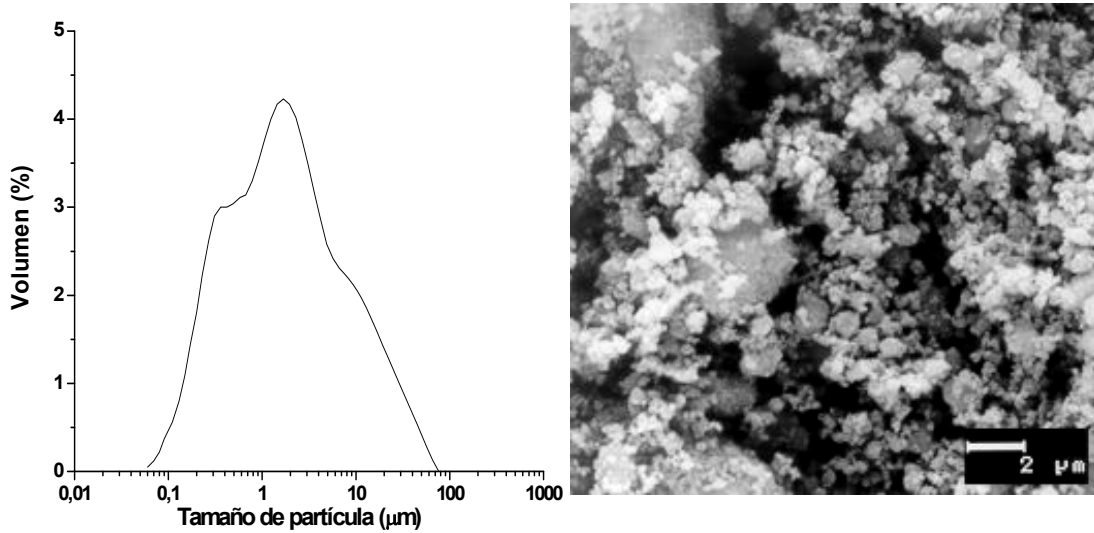


Figura 3.5. Distribución del tamaño de partícula y micrografía MEB del polvo de mullita Baikalex.

Tabla 3.3. Composición química y contenido en impurezas de los polvos de mullita (suministrados por el fabricante).

Compuestos	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	CaO	Otros Metales
% peso	71,9	28,1	0,01	0,07	0,05	0,04	< 0,01

El polvo comercial de ZrO_2 monoclinica (SF-EXTRA, Z-Tech, EEUU) presenta una superficie específica de $5,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. El aspecto de los polvos muestra aglomerados de granos finos, algunos con forma acicular (Figura 3.6). Su distribución de tamaños es de tipo bimodal, entre $0,5 \text{ }\mu\text{m}$ y $15 \text{ }\mu\text{m}$, y su tamaño medio es de $1,21 \text{ }\mu\text{m}$ (Figura 3.6). El contenido de impurezas, suministrado por el fabricante, está recogido en la Tabla 3.4.

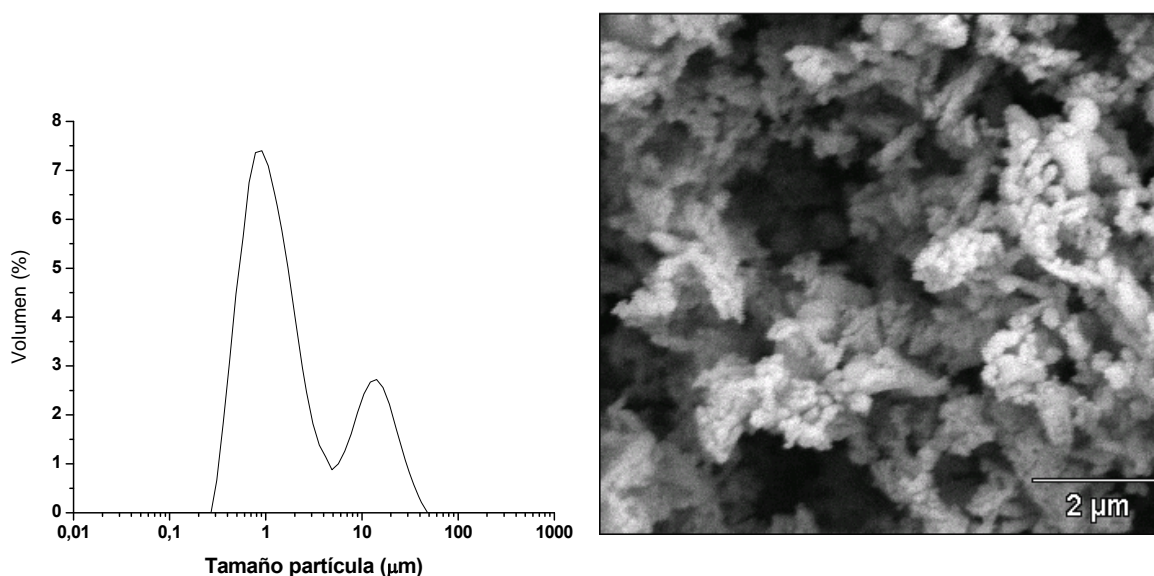


Figura 3.6. Distribución del tamaño de partícula y micrografía MEB del polvo de partida de la ZrO_2 monoclinica.

Tabla 3.4. Contenido de impurezas del polvo de m- ZrO_2 .¹

Compuestos	HfO ₂	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Y ₂ O ₃
% peso	1,81	0,14	0,08	0,03	0,05	0,01	0,01	0,04	0,15

El polvo de mullita/ ZrO_2 de composición 80/20 % v/v (69,4/30,5 % en peso) se adecuó para proyección según el procedimiento general representado en el diagrama de flujo de la Figura 3.7. En él se pueden distinguir dos etapas bien diferenciadas; una primera etapa,

de homogenización de la mezcla y una segunda etapa, de aglomeración y selección del tamaño de partícula para adaptar al proceso de proyección térmica.

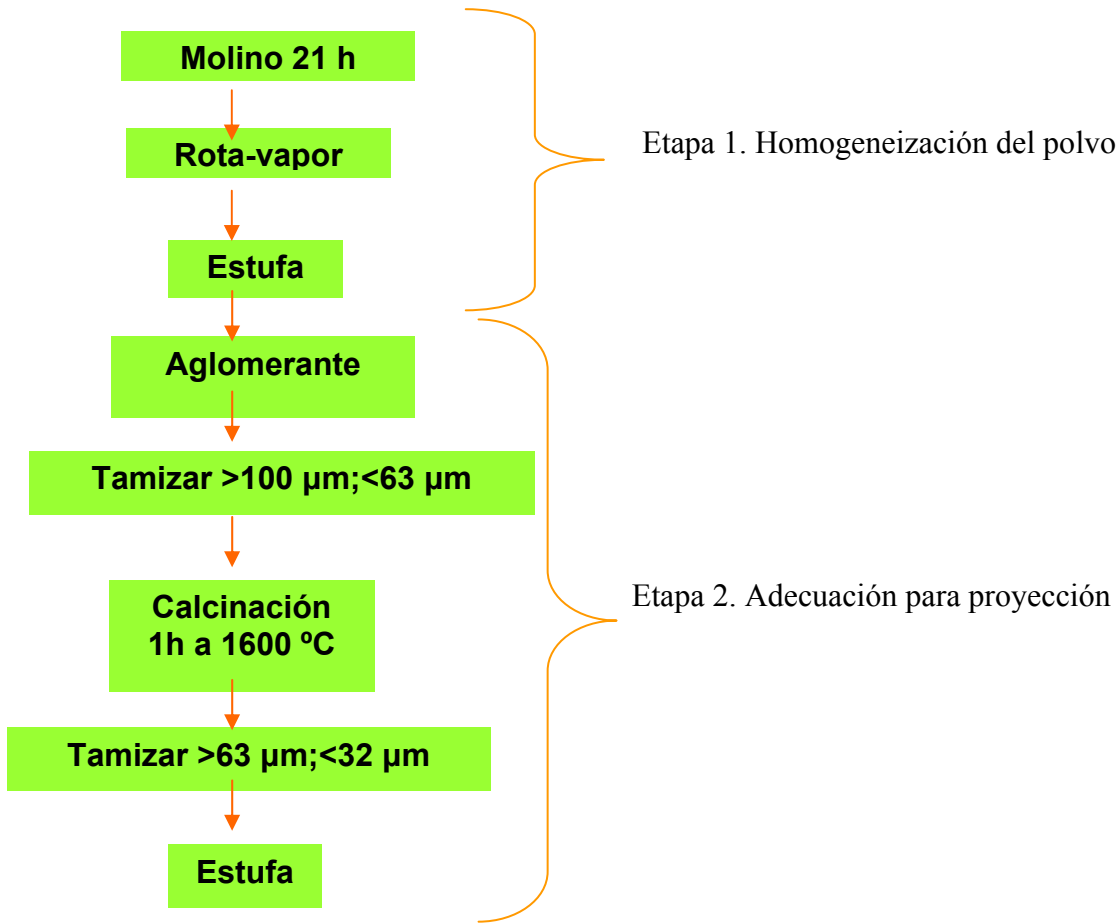


Figura 3.7. Diagrama de flujo del procedimiento de obtención del polvo de mullita/ ZrO_2 .

a) Etapa 1- Homogeneización del polvo

Para la obtención de la mezcla mullita/ ZrO_2 se utilizó un molino de bolas, empleando un tiempo de molienda de 21 horas (el procedimiento de preparación de las cargas del molino están descritas en el apartado A.3.2 del Anexo). Se usaron bolas de nylon de 2 cm de diámetro en un medio alcohólico, en concreto isopropílico. A continuación, la suspensión se introdujo en un rota-vapor para eliminar el isopropílico y evitar que se

produjera la segregación de los componentes del material durante el secado. El polvo obtenido se introdujo en una estufa a 65 °C durante 24 horas para eliminar cualquier traza de disolvente.

b) Etapa 2- Adecuación de los polvos para proyección

Una vez obtenida la mezcla de mullita/ZrO₂, se procedió a adecuarla para la proyección térmica. Los polvos se mezclaron con un aglomerante orgánico (polímero Isobutilmetacrilato PARALOID B67, de la casa Rohm y Hass), usando acetona como disolvente, y esta mezcla se tamizó por mallas metálicas de acero inoxidable entre 100 y 63 μm, secándose a continuación en estufa a 65 °C durante 12 horas.

El polvo obtenido en forma de aglomerados se trató a 1600 °C durante 1 hora en un horno de alta temperatura utilizando el ciclo mostrado en la Figura 3.8. Este tratamiento tiene como objetivo convertir los aglomerados de partículas en agregados con mayor cohesión.

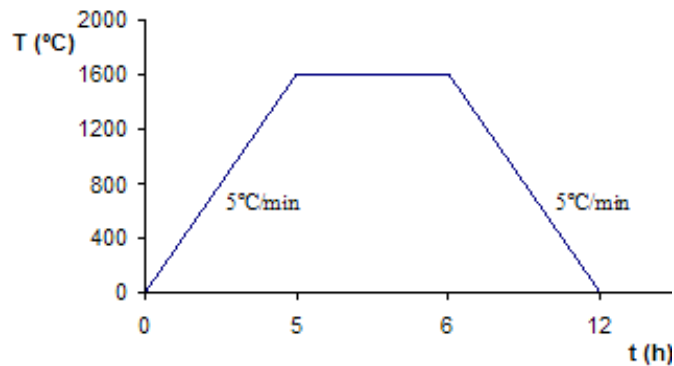


Figura 3.8. Ciclo térmico de calcinación.

Para finalizar, el polvo se tamizó entre 63 y 32 μm y, posteriormente, se secó en estufa a 120 °C. Estos polvos absorben humedad y puede formar aglomerados de mayor tamaño

que dificultan el flujo de material a través de la pistola durante la proyección, por lo que se deben mantener en estufa las 24 horas previas a su proyección.

La distribución de tamaño de partícula de la mezcla de polvos se muestra en la Figura 3.9. La mezcla presenta una distribución de tamaño de partícula multimodal con un pico centrado en 65 μm y otros dos picos más pequeños con menores tamaños de partículas. Estos pueden tener su origen en aglomerados rotos durante el proceso y/o en partículas sueltas generadas durante el proceso de tamizado. El tamaño medio es de 30 μm , con una distribución muy amplia, entre 0,6 μm y 200 μm , si bien el 90 % de los aglomerados están por encima de 2 μm . En la Figura 3.10a se puede observar el aspecto general de estos aglomerados, que están formados por granos mucho más finos, $1 < \mu\text{m}$, como se ve a mayores aumentos (Figura 3.10b).

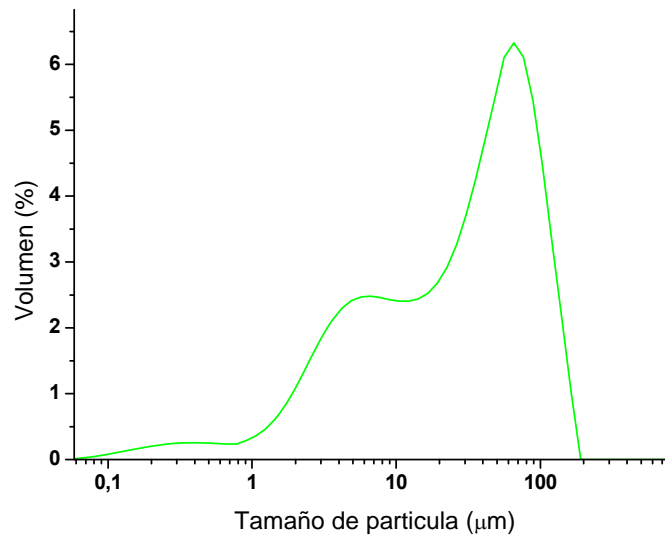


Figura 3.9. Distribución de tamaño de partícula de los polvos de mullita/ ZrO_2 .

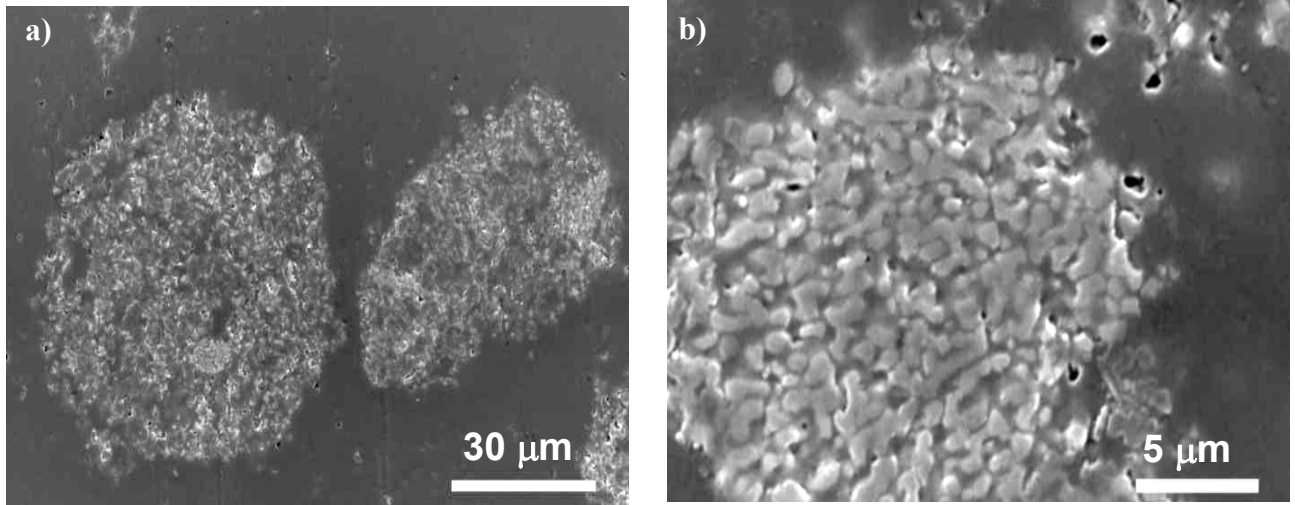


Figura 3.10. Micrografías MEB de los agregados de mullita/ ZrO_2 .

Para comprobar que no se había producido contaminación de los polvos durante el proceso de adecuación y, además, que la composición final de la mezcla mullita/ ZrO_2 correspondía a la inicialmente formulada (80/20 % v/v), se realizó el análisis químico por FRX del polvo de mullita/ ZrO_2 , después de homogeneizado y de todo el proceso de adecuación. Los resultados se muestran en la Tabla 3.5. Se puede observar que la composición de los polvos de mullita/ ZrO_2 no varía apreciablemente durante el proceso de adecuación del polvo. Sólo se observan pequeñas variaciones en los contenidos de Fe_2O_3 y CaO , que podrían estar asociados con el proceso de tamizado, que se realiza a través de una malla metálica de acero inoxidable, y al residuo dejado por el aglomerante empleado en el proceso, respectivamente.

Tabla 3.5. Análisis químico por FRX del polvo de mullita/ZrO₂ mezclado y procesado.

(%peso)	Mullita/ZrO ₂ mezclado	Mullita/ZrO ₂ procesado
Al₂O₃	46,1	45,6
SiO₂	17,6	17,9
ZrO₂	35,4	35,5
HfO ₂	0,75	0,72
Y ₂ O ₃	0,20	0,14
SO ₃	0,089	0,095
Na ₂ O	0,078	0,088
Fe ₂ O ₃	0,026	0,059
P ₂ O ₅	0,035	0,037
CaO	0,019	0,037
TiO ₂	0,028	0,022
Cr ₂ O ₃	0,008	0,008
K ₂ O	-	0,001

3.1.4. Sustratos para proyección térmica

Se emplearon dos tipos, metálicos y cerámicos, de dimensiones 30 x 30 x 0,5 mm³. Los sustratos metálicos eran de acero inoxidable AISI 304L, aunque también se usaron sustratos de Al para la obtención de los recubrimientos auto-soportados de CaZrO₃.

Para la proyección de los recubrimientos de mullita/ZrO₂ se utilizaron sustratos metálicos y cerámicos, por tanto, con muy distintos coeficientes de expansión térmica y distinta conductividad térmica. Estas propiedades afectan al desarrollo de tensiones térmicas residuales y al grado de cristalización del recubrimiento. Además del acero inoxidable AISI 304L, se utilizó un gres. El coeficiente de expansión térmica del gres fue de $7 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, determinado por técnicas dilatométricas (aparato A.2 del Anexo), próximo al

compuesto de mullita/ZrO₂ ($6-7 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$).² Su conductividad térmica es mucho menor ($1,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)³ que la del acero ($16,3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).⁴ Además, el sustrato cerámico permitía realizar tratamientos térmicos de todo el conjunto ya que puede soportar mayores temperaturas que el sustrato de acero inoxidable.

Los sustratos de acero se sometieron a un proceso de granallado para eliminar la posible capa oxidada y crear rugosidad superficial. Para este proceso, se utilizó una granalladora Guyson, modelo Fórmula 1400. Como partículas abrasivas se utilizaron partículas de corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) de 99,60 % de pureza (cuya composición química se recoge en la Tabla 3.6) y un tamaño medio de 530 μm .

Tabla 3.6. Composición química (% peso) del Corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Alodur EKW), según fabricante.

Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O
99,60	0,05	0,05	0,30

Las partículas de corindón fueron proyectadas con aire comprimido, a una presión constante de 4×10^5 Pa, con una distancia de granallado pistola-sustrato de 13 cm. Existen estudios^{5,6} que demuestran la importancia del ángulo de granallado sobre la adhesión de los recubrimientos, por lo que se han empleado dos ángulos de granallado, 45° y 90°. La superficie, una vez granallada, se limpió con aire comprimido y se midió la rugosidad media (R_a) y el promedio de los perfiles de rugosidades (R_z), como se describe en el apartado A.3.3 del Anexo. Los valores de R_a y R_z medidos para las distintas condiciones mediante MEB-EDX (Figura 3.11), mostradas en la Tabla 3.7, son similares para ambos sustratos. Sin embargo, se observó que el granallado daba lugar a que algunas

partículas de corindón quedasen incrustadas en el sustrato. Como se muestra en la Figura 3.11, el número de partículas de α - Al_2O_3 incrustadas era mucho mayor para el ángulo 90° que para 45°, por lo que se seleccionó este último para posteriores ensayos.

Tabla 3.7. Valores de rugosidad de las probetas de AISI-304L a distintos ángulos de proyección.

Sustrato	Ángulo de Proyección	Ra (μm)	Rz (μm)
Acero	45°	5,1 \pm 0,4	27,6 \pm 2,3
Acero	90°	5,7 \pm 0,7	32,0 \pm 2,0
Gres	-	2,4 \pm 0,2	15,8 \pm 1,7

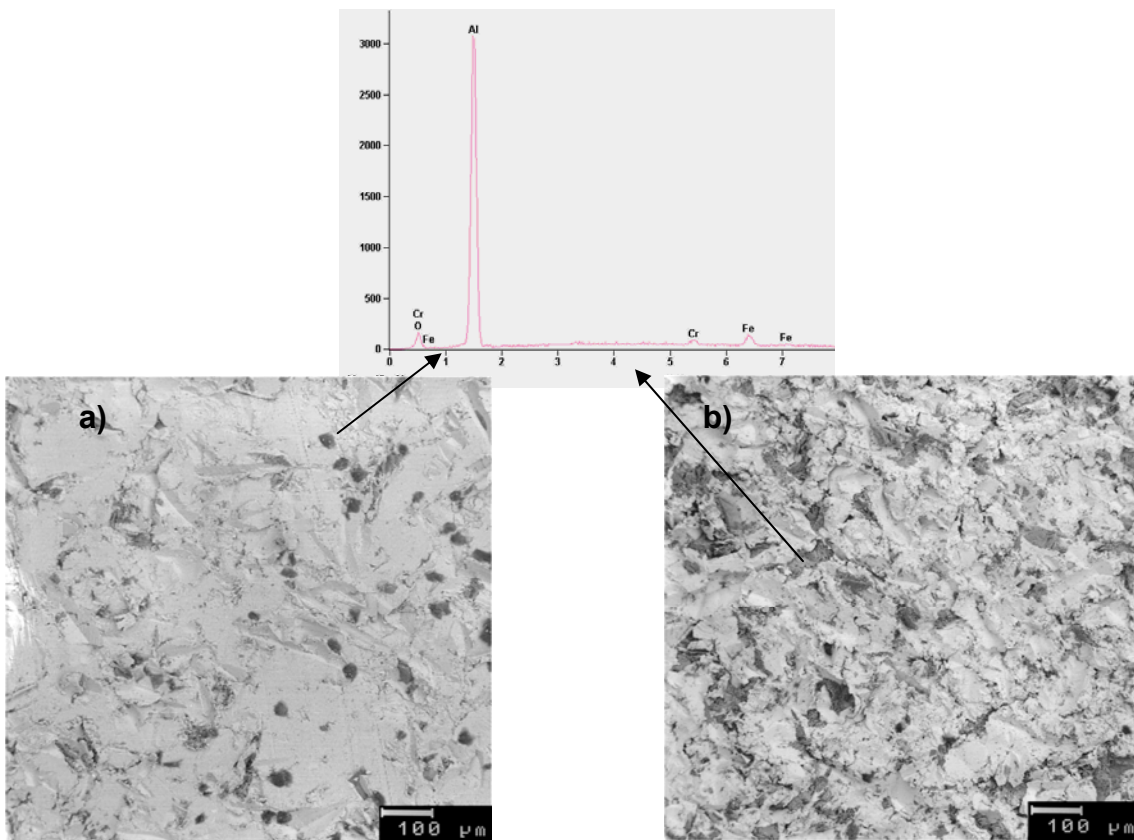


Figura 3.11. Micrografías MEB de la superficie de dos sustratos granallados para distintos ángulos de incidencia a) 45° y b) 90°. Espectro EDX de los granos oscuros de α - Al_2O_3 .

En el caso de los sustratos cerámicos no fue necesario el granallado debido a que ya presentaban cierta rugosidad. Los valores de R_a y R_z medidos para los sustratos de gres fueron de: $2,4 \pm 0,2 \mu\text{m}$ y $15,8 \pm 1,7 \mu\text{m}$, respectivamente.

Los sustratos de aluminio no se granallaron porque se utilizaron para obtener los recubrimientos auto-soportados y no se buscaba una buena adhesión interfacial.

3.2 Equipos de Proyección Térmica

Para la obtención de los recubrimientos, tanto de CaZrO_3 como de mullita/ ZrO_2 , se han empleado dos técnicas de proyección térmica, por combustión con llama oxiacetilénica (P.T) y por plasma atmosférico (APS).

3.2.1. Proyección térmica por llama oxiacetilénica

La técnica de proyección por llama emplea una antorcha oxiacetilénica y utiliza una mezcla de acetileno (C_2H_4) y oxígeno (O_2), lo que permite alcanzar temperaturas de $\sim 3100 \text{ }^\circ\text{C}$.⁷ Además, utiliza aire comprimido como gas auxiliar para focalizar la llama y evitar el sobrecalentamiento de las partículas en vuelo. La pistola de proyección usada (Figura 3.12) es el modelo DS8000 de la casa Eutectic Castolin, España. El equipo cuenta con una cámara de mezcla de gases, separada de la cámara de inyección del material, de tal manera que la llama formada es de tipo toroidal, consiguiendo así que el material no entre en contacto directo con la llama y se caliente principalmente por radiación. La tolva está colocada perpendicularmente al eje de la pistola y su alimentación es por gravedad

reforzada por efecto Venturi; el inyector está situado de tal forma que el polvo es introducido axialmente en la llama. Las presiones de O_2 y C_2H_4 se mantienen constantes durante todo el proceso, 4×10^5 Pa y 7×10^4 Pa, respectivamente. Este equipo consta de distintos módulos de proyección según el tipo de materiales a proyectar, SSM, con los que se obtienen diferentes flujos de O_2 y C_2H_4 . En nuestro caso, se ha empleado el módulo SSM 30 para materiales cerámicos de alto punto de fusión, obteniendo un flujo de O_2 de $2000 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ y de $1800 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ para el C_2H_4 . El flujo de O_2 no se pudo modificar, mientras que el flujo de C_2H_4 se puede controlar con una llave en la pistola de proyección. El aire comprimido transporta el polvo hasta el centro de la llama de combustión donde es calentado y propulsado hacia el sustrato, mediante la corriente de aire comprimido, adquiriendo las partículas velocidades de salida de la pistola $\sim 100 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Para la proyección de los recubrimientos (Figura 3.12), los sustratos se colocaron sobre ladrillos refractarios de ZrO_2 dentro de la campana de un aspirador estático para captación y filtraje de polvo modelo AE-12jet de Industrias FAPP, S.A (España). La pistola de proyección se sujetó a un sistema automático de posicionamiento X-Z programable, mesa X-Z BAZUS, modelo “CP3+Z300KN”, para mejorar la homogeneidad y la reproducibilidad de los recubrimientos (Figura 3.13). Se trata de un sistema de posicionamiento en dos ejes, X y Z, con recorridos 290 y 300mm, respectivamente. El movimiento de ambos ejes se gestiona mediante solución KINEMATIK, con software para PC/WINDOWS. El eje X incorpora una mesa lineal BAZUS Ref. CP-3 de tamaño de 600 x 240 mm, con ranuras en T para amarrar la unidad vertical. También incorpora husillos de bolas y rodamientos de alta precisión para garantizar un movimiento suave y

preciso. La base tiene alojamiento tipo nicho para amarre del conjunto en la bancada de trabajo. El eje Z incorpora una mesa BAZUS Ref. Z-300, con un tamaño vertical de 180 x 130 mm, donde se amarrará la pistola. El sistema de control KINEMATIK trabaja con una velocidad de desplazamiento en X en el rango de 100 a 5000 mm·min⁻¹.

Para la proyección de todos los recubrimientos se utilizó una velocidad de 3000 mm·min⁻¹, con un salto vertical en Z de 1,5 cm y un desplazamiento en X de 20 cm, pasando 4 veces por el mismo punto.

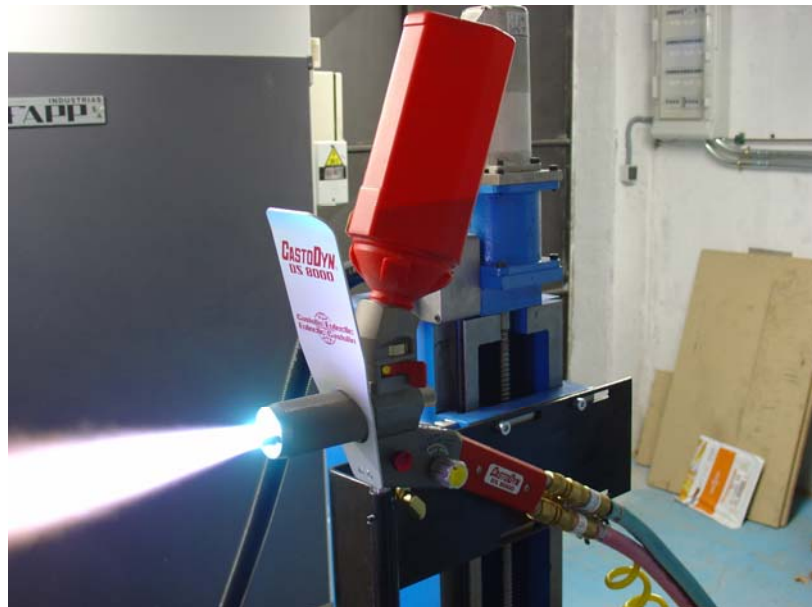


Figura 3.12. Pistola de proyección por llama Eutectic-Castolin **DS8000**.

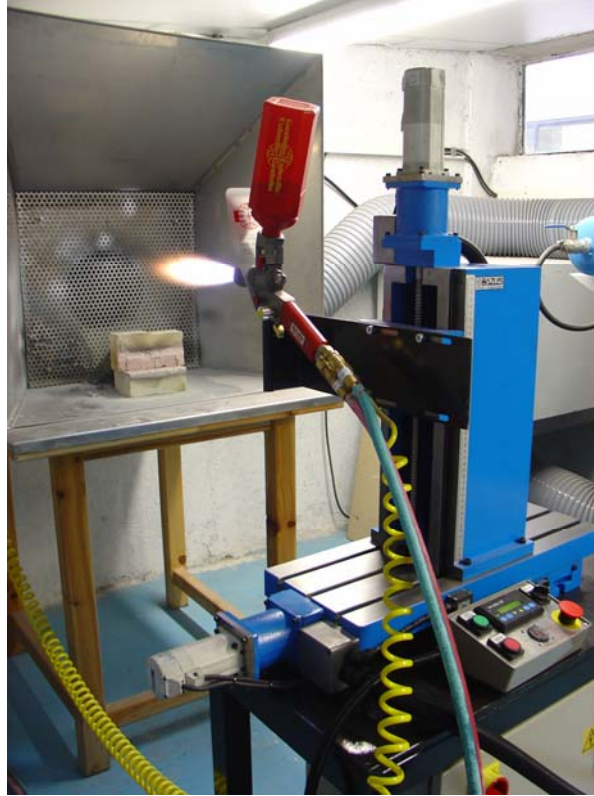


Figura 3.13. Sistema de posicionamiento mesa X-Z.

3.2.1.1 Optimización de las condiciones de proyección para la capa de anclaje.

En primer lugar, se han estudiado las condiciones de proyección de la capa metálica de anclaje Ni/Al. La Figura 3.14 muestra la sección transversal pulida de dos recubrimientos en los que la capa de anclaje se ha proyectado empleando dos tipos diferentes de llama: una carburante con $\phi > 1$ y otra neutra con $\phi = 1$. En ambos casos la proyección se realizó a una distancia pistola-sustrato de 15 cm pasando dos veces por el mismo punto. Como se observa en la Figura 3.14, el espesor de la capa de anclaje es $\sim 35 \mu\text{m}$, similar para los dos tipos de llama, por lo que no se ve afectado por la relación oxígeno /acetileno en la llama. La capa de anclaje está formada por una matriz continua que contiene granos dispersos de una fase oscura. La fase matriz muestra un descenso del 53 % en el

contenido de Al respecto al inicial (de 6,04 a 2,82 % en peso), mientras que los granos oscuros muestran una composición EDX 100 % Al. Por otro lado, los diagramas de DRX (Figura 3.15) revelan la presencia de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, por lo que los granos oscuros pueden identificarse como partículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ provenientes de la oxidación de la capa de anclaje durante la proyección. La formación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en capas de anclaje de Ni/Al proyectados de forma similar se ha comprobado por MET.⁸

Mediante análisis de imagen se midió el porcentaje en área de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, obteniendo que para las muestras proyectadas con una llama carburante es de $7,0 \pm 2,5$ % y para las muestras preparadas con una llama neutra es aproximadamente el doble ($12,7 \pm 2,3$ %). Por tanto, la oxidación es mucho mayor en el caso de la llama neutra que para la llama carburante. La formación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la capa de anclaje debe evitarse ya que limitaría el crecimiento de la capa TGO continua, fenómeno de gran importancia puesto que esta fina capa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\sim 1\text{-}10$ μm) evita la oxidación del sustrato.⁹

A partir de estos primeros ensayos, se eligieron las condiciones óptimas para la proyección de ésta capa metálica, muy importante para el futuro desarrollo de la barrera térmica, siendo las que se describen a continuación:

- Llama carburante ($\phi > 1$).
- 15 cm de distancia de proyección.
- 2 barridos.

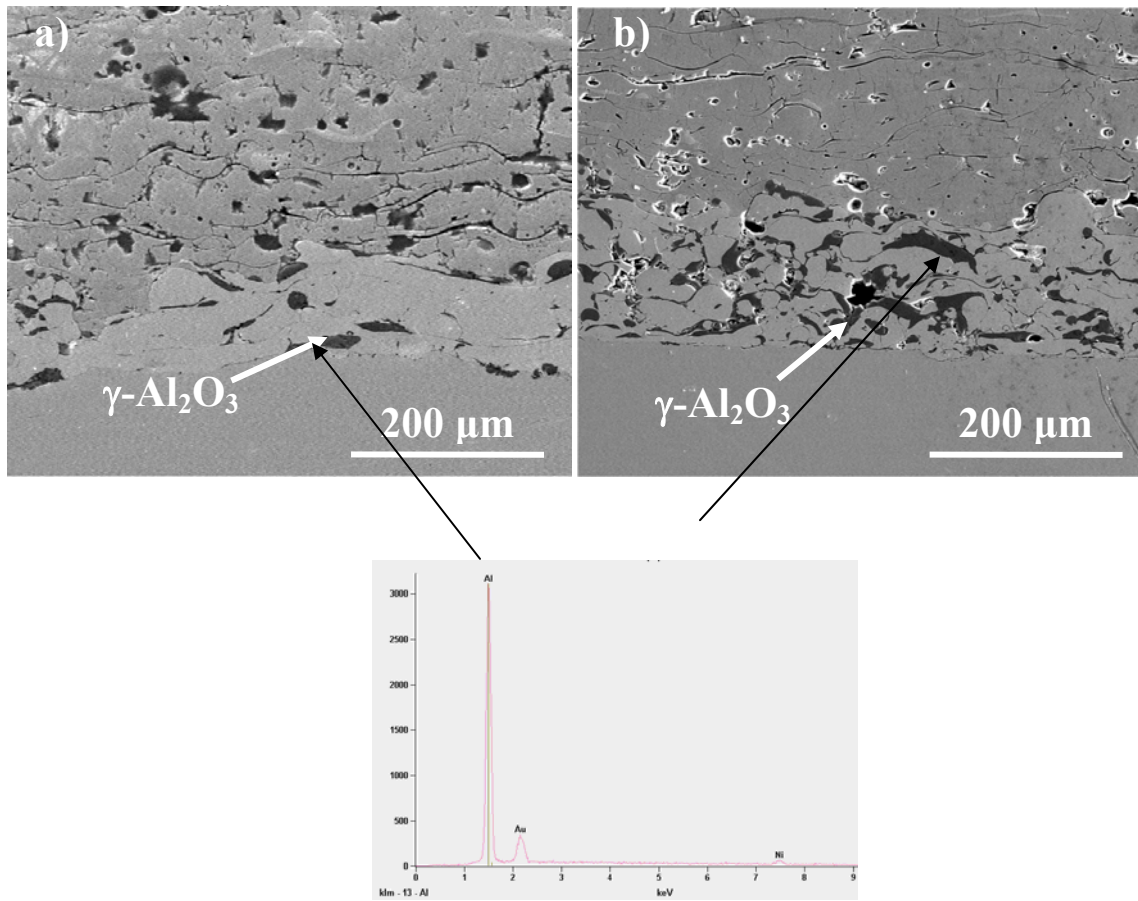


Figura 3.14. Micrografías MEB de la capa de anclaje de Ni/Al proyectada usando (a) llama carburante y (b) llama neutra. Espectro EDX de los granos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

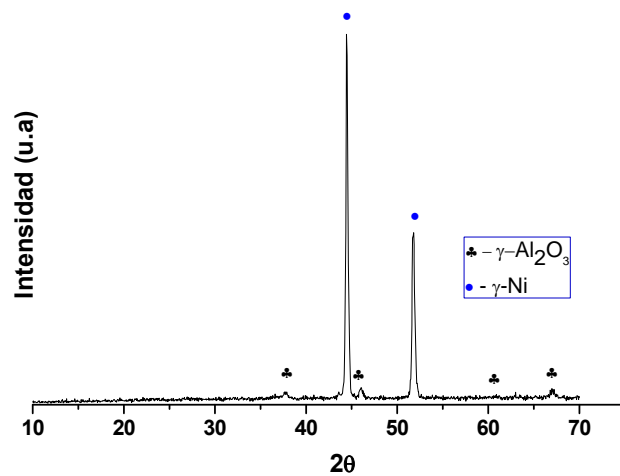


Figura 3.15. Diagrama de difracción de la capa de anclaje Ni/Al.

3.2.2 Proyección por plasma atmosférico

En esta Tesis Doctoral se han empleado dos equipos de proyección por plasma atmosférico. Ambos equipos se componen de una consola de control, una fuente de alimentación, un sistema de dosificación de gases, una tolva volumétrica para la alimentación del polvo, un sistema de refrigeración por agua y una pistola de proyección. Los dos equipos utilizados difieren en cuanto al tipo de pistola y la mezcla de gases empleados.

1. Los recubrimientos de CaZrO_3 se han proyectado en el “Centre for Advanced Coatings Technology” (CACT) de la Universidad de Toronto (Canadá). La pistola de plasma (Figura 3.16) ha sido diseñada en dicho laboratorio y emplea como mezcla de gases $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$.¹⁰ Esta pistola tiene un ánodo de cobre y un cátodo de grafito, lo que la hace diferente a otras pistolas de proyección. Las mezclas de CO_2 y CH_4 presentan una serie de ventajas frente a los plasmas basados en Ar. Una de ellas es que las entalpías y conductividades térmicas de las mezclas $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ son mucho más altas que en presencia de Ar/H_2 , conduciendo a mayores eficiencias en los procesos de proyección y mejorando la transferencia de calor a las partículas proyectadas. El equipo puede desarrollar una potencia máxima de 40 kW y voltajes de 130-170 V.

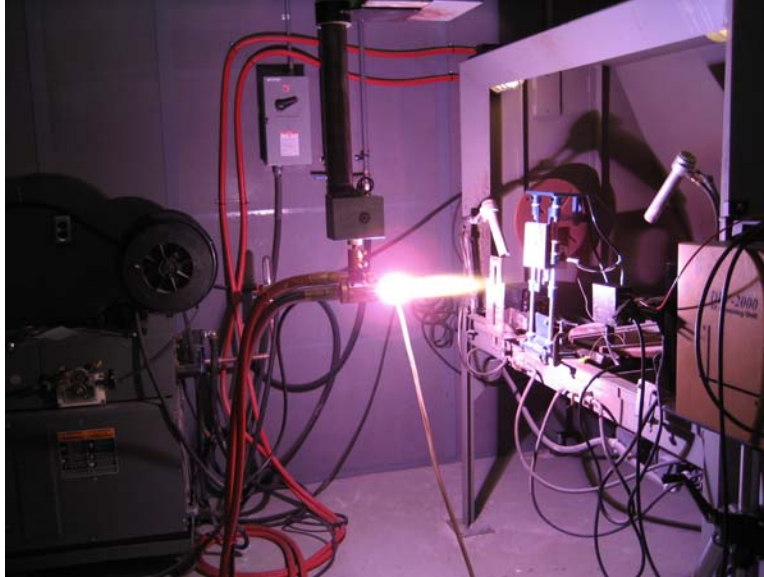


Figura 3.16. Fotografía de la técnica de proyección térmica por plasma, (CACT).

2. Los recubrimientos de mullita/ ZrO_2 se han proyectado en el “Centre de Proyección Térmica” (CPT) de la Universidad de Barcelona. Se han realizado estudios previos del efecto de los parámetros de proyección, empleando una rueda diseñada por el CPT para la proyección simultánea de varias probetas a distintas distancias. La pistola de proyección es un modelo comercial PLASMA TECHNIK F4-MB, con dos inyectores de polvo, empleando como mezcla de gases Ar/H_2 . Esta pistola está provista de un cátodo cilíndrico de W con punta ThO_2 y un ánodo circular de cobre refrigerado por agua. El polvo de proyección se inyecta a la salida de la pistola de forma perpendicular. El equipo puede desarrollar una potencia máxima de 55 kW y voltajes de 70-80 V.

Estos trabajos se realizaron mediante sendas estancias del doctorando en ambos centros.

3.3 Evolución de los Recubrimientos a Alta Temperatura

Durante las exposiciones de los recubrimientos a elevadas temperaturas y ambientes corrosivos en condiciones de servicio pueden tener lugar diversos fenómenos, cambios en

la composición química de fases de los recubrimientos cerámicos, procesos de sinterización, aparición de grietas asociadas a tensiones térmicas residuales, etc., y, en casos extremos, puede ocurrir la delaminación y fallo de la TBC.

Para estudiar el efecto de la temperatura sobre los recubrimientos obtenidos se han realizado dos ensayos distintos, un ensayo isoterma sobre recubrimientos auto-soportados de CaZrO_3 y otro ensayo de ciclado térmico severo sobre el sistema completo CaZrO_3 /metal.

En el caso de los sistemas recubrimiento mullita- ZrO_2 /sustrato cerámico, se han realizado tratamientos térmicos isoterms con el objetivo de inducir la cristalización.

Después de los ensayos isoterms, los recubrimientos se caracterizaron mediante DRX y MEB-EDX en sección transversal. Los resultados se discuten en función de los correspondientes diagramas de equilibrio de fases. En el caso del ciclado se ha prestado especial atención a la formación de grietas, y posterior delaminación del recubrimiento.

Los recubrimientos cerámicos tratados térmicamente se analizaron mediante DRX para ver los posibles cambios de fase, así como mediante microscopía electrónica de barrido con microanálisis (MEB-EDX) para el estudio de la microestructura. También se realizaron ensayos de indentación Vickers, aplicando cargas de 2,9 N (apartado A.4.7 del Anexo) para determinar su dureza y módulo de elasticidad.

3.3.1 Ensayos isoterms a altas temperaturas

El objetivo del ensayo fue estudiar los cambios microestructurales y de fases en los recubrimientos cuando se tratan a altas temperaturas. Los tratamientos se realizaron a temperaturas entre 1000 y 1200 °C, en un horno eléctrico vertical KANTHAL-EPD.

En el caso del CaZrO_3 , se utilizaron recubrimientos auto-soportados. Los recubrimientos se separaron del sustrato de acero con capa de anclaje mediante inmersión en HNO_3 al 65% durante 24 horas, por ataque del ácido a la capa metálica de anclaje.

Los recubrimientos de CaZrO_3 obtenidos por APS se realizaron sobre sustratos de Al sin granallas y sin utilizar capa de anclaje. Éstos se introducía en ácido HCl concentrado durante 24 horas para separarlos del sustrato, de forma que el Al del sustrato reacciona con el ácido para dar AlCl_3 , despegándose así el recubrimiento. Para finalizar, los sustratos se limpiaron en agua y secaron en estufa a 120 °C durante una hora.

3.3.2 Tratamientos de cristalización

Los recubrimientos de mullita/ ZrO_2 son mayoritariamente amorfos, por lo que se realizaron tratamientos térmicos que fomentaban la cristalización. Para ello, se utilizaron recubrimientos de mullita/ ZrO_2 proyectados sobre el sustrato cerámico de gres (apartado 3.1.4).

El sistema completo recubrimiento/sustrato se trató en un horno a 1000 °C y 1300 °C durante 1 hora. Estos tratamientos se seleccionaron a partir de ensayos de ATD (aparatado A.5.1 del Anexo).

Por otro lado, se realizó un tratamiento in situ inmediatamente posterior a la proyección, mediante calentamiento de la superficie del recubrimiento con la pistola oxiacetilénica hasta que se observaba que el sustrato se ponía al rojo (~ 1000 °C).

3.3.3. Resistencia al ciclado térmico

En este ensayo se simularon en el laboratorio las condiciones de operación de las barreras térmicas, que generalmente trabajan a temperaturas entre 900 °C, en el caso de motores diesel, y 1200 °C en los motores de turbinas de gas.¹¹ Para ello, se ha diseñado, como se muestra en la Figura 3.17a, un sistema que permite el ciclado térmico acelerado de los recubrimientos. El sistema consta de una fuente de calor, la propia pistola oxiacetilénica, y dos fuentes de refrigeración por aire comprimido, lo que permite ensayar dos probetas simultáneamente. La separación entre fuente de calor/fuente de frío, 11,5 cm, se eligió para evitar interacción entre ambas. Todo el sistema se sujetó a la mesa de posicionamiento X-Z. Esto permite controlar el ensayo fijando el número de ciclos, el tiempo de calentamiento/enfriamiento y la velocidad de desplazamiento. La temperatura alcanzada por las probetas se ha monitorizado durante los ensayos, usando un termopar tipo K situado en contacto con una de ellas (Figura 3.17b). La lectura del termopar se realizó con un controlador de doble acción 1/8 DIN- 48 x 96, modelo X3 Line de la casa ASCON spa, Italia.

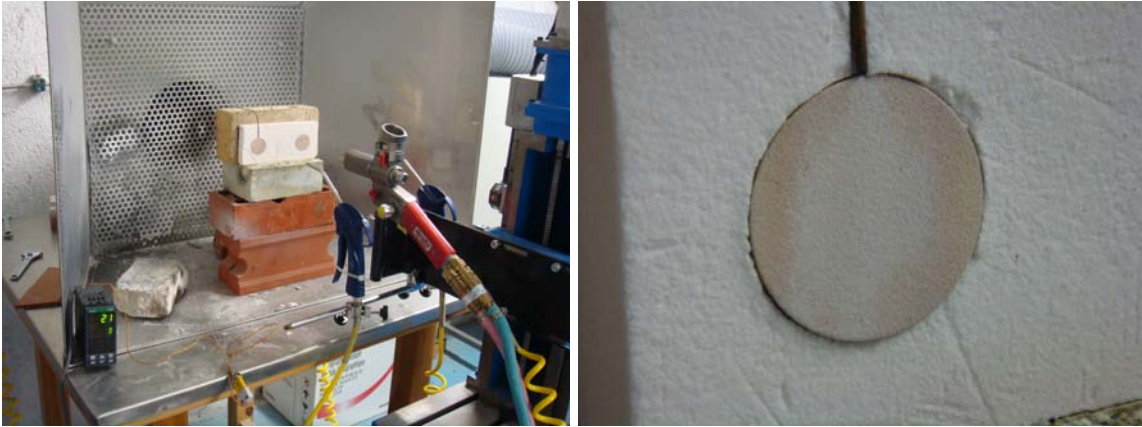


Figura 3.17. (a) Vista general del sistema para el ciclado térmico de los recubrimientos y (b) detalle de la colocación del termopar.

Para este ensayo, los recubrimientos se han proyectado sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304L en forma de disco, de 3,5 mm de diámetro y de 5 mm de espesor, en los que previamente se había depositado la capa de anclaje, según las condiciones descritas en el apartado 3.2.1.1 de este Capítulo. Se han ensayado dos probetas simultáneamente, que se han fijado sobre una placa de fibra aislante de mullita (Figura 3.18) a una distancia entre ellas de 10 cm. La distancia de la pistola a los recubrimientos se fijó en 14 cm. La velocidad de desplazamiento de la mesa X-Z fue de $1000 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ de forma que las pistolas tardaban 6 s en desplazarse de una a otra probeta. El tiempo de permanencia se varió entre 0 y 5 s, lo que equivale a 5 y 2,5 ciclos por minuto, respectivamente. En estas condiciones, se alcanzaron temperaturas máximas de 960°C (con ΔT de 530°C) y 1250°C ($\Delta T = 980^\circ\text{C}$), para 5 y 2,5 ciclos/min, respectivamente. El número total de ciclos se varió entre 25 y 200.

Después del ciclado, los recubrimientos se han observado en el M.O.R.L y MEB para analizar las modificaciones superficiales, la formación de grietas, y la posible delaminación y fallo de los recubrimientos.



Figura 3.18. Fotografía del sistema de colocación de los recubrimientos PT para el ciclado térmico.

3.4 Bibliografía

1. www.z-techzirconia.com
2. H. Scheneider, K.Okada, J. Pask, Mullite and Mullite Ceramics, John Wiley & Sons, 2005.
3. A. Pablos, P. Miranzo, M.I. Osendi, “Thermal conductivity of different materials used in buildings”, Datos sin publicar.
4. M.J. Astle (Eds.) CRC Handbook of chemistry and physics. CRC Press, Boca C. Weats and Raton. FL. 1980.
5. F. Harris, A. Beepers, “The effect of grit-blasting on surface properties for adhesion”, I. J. Adhesion and Adhesives 19 (1999) 445.
6. E. Celik, A.S. Demirkiran, E. Avci, “Effect of grit blasting of substrate on the corrosion behavior of plasma-sprayed Al₂O₃ coatings”, Surf. Coat. Technol., 116-119 (1999) 1061.
7. J.R. Davis., Handbook of Thermal Spray Technology, ASM International, Materials Park, OH, EEUU, 2004.
8. J. Gómez-García, P. Poza, V. Utrilla, “Crecimiento y caracterización de recubrimientos cerámicos con aplicaciones como barreras térmicas”, Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 45 (2) (2006) 70.
9. N.P. Padture, M.Gell, E.H. Jordan, “Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications”, Mater. Sci., 296 (2002) 280.
10. L. Pershin, L. Chen, J. Mostaghimi, “Comparison of molecular and argon gases for plasma spraying”, ITSC-2007 in Beijing. May 14-18.

11. H.F. Lampman, N.D. Wheaton, Engineered Materials Handbook –Ceramic and Glasses, Vol.4 ASM International, EEUU, (1991) 987.
-

Capítulo 4:
Recubrimientos de CaZrO_3

El objetivo planteado en este capítulo es la obtención de recubrimientos de CaZrO₃ para su empleo en TBCs como alternativa frente al YSZ. Para ello, se han seleccionado dos técnicas de proyección térmica: la proyección con llama oxiacetilénica y la proyección por plasma atmosférico. Como variables fundamentales se considerarán la relación oxígeno /acetileno en el caso de la proyección con llama, y la distancia de proyección en el caso de la proyección por plasma. Se analizará el efecto de estas variables en la microestructura, la textura y la porosidad de los recubrimientos de CaZrO₃. Además, se estudiará la conductividad térmica de los recubrimientos, ya que es la propiedad más significativa para su aplicación como barrera térmica.

Para modelar el comportamiento térmico de los recubrimientos de CaZrO₃, es imprescindible conocer las propiedades del material denso. Debido a la falta de datos bibliográficos sobre las propiedades térmicas y mecánicas de este, ha sido necesario fabricar y caracterizar CaZrO₃ denso de referencia.

Finalmente, se han realizado ensayos de ciclado térmico acelerado sobre recubrimientos obtenidos por proyección térmica con llama.

4.1. CaZrO₃

El CaZrO₃, cuya temperatura de fusión es 2317 °C, es el compuesto más estable del sistema ZrO₂-CaO. Este sistema ha sido ampliamente estudiado por su importancia mineralógica y por el potencial del CaZrO₃ como refractario y, más recientemente, por sus propiedades mecánicas (en aplicaciones para filtros¹ y recubrimientos²) y propiedades eléctricas (en condensadores y termistores³). Su alta estabilidad química y su

conductividad iónica prácticamente pura hacen que este material pueda utilizarse como sensor para medir la actividad de oxígeno en aceros fundidos.⁴ Este material, además, se utiliza en aplicaciones electroquímicas, como pilas de combustible y sensores de gases debido a que presenta una elevada conductividad protónica.⁵

Entre los estudios más sistemáticos y completos del sistema $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$, más concretamente del subsistema $\text{ZrO}_2\text{-CaZrO}_3$, se encuentra el publicado en 1977 por Stubican y Ray.⁶ Estos autores definieron la línea de liquidus de dicho subsistema, indicando la existencia de un punto eutéctico a 2250 °C en la composición 40 % mol CaO , así como la extensión del campo de coexistencia del $t\text{-ZrO}_2$ y $c\text{-ZrO}_2$. El diagrama establecido por estos autores se presenta en la Figura 4.1. En trabajos posteriores,^{7,8,9} se ha caracterizado la composición y estabilidad de las fases ordenadas del sistema $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$. De esta forma, se ha establecido la existencia de las fases ordenadas φ_1 (CaZr_4O_9) y φ_2 ($\text{Ca}_6\text{Zr}_{19}\text{O}_{44}$), aunque existe gran controversia sobre su campo de estabilidad. Estas fases son estructuras ordenadas que forman superredes, observadas después de tratamientos muy largos (2000-5000 horas) a 1200 °C. Por tanto, no es esperable que se formen en procesos dinámicos como es la proyección térmica en general.

La simetría cristalina del CaZrO_3 se ha establecido mediante difracción de electrones por haz convergente.¹⁰ Presenta una estructura tipo perovskita (ABO_3) con un grupo espacial Pcmn . Su estructura es ortorrómbica, consistente en octaedros ligeramente deformados de ZrO_6 con los átomos de Ca colocados en los espacios dejados por cuatro octaedros ZrO_6 , como se muestra en la Figura 4.2. Sus parámetros de red, determinados por difracción de neutrones son: $a = 5,5912$, $b = 8,0171$ y $c = 5,7616$ Å.¹¹

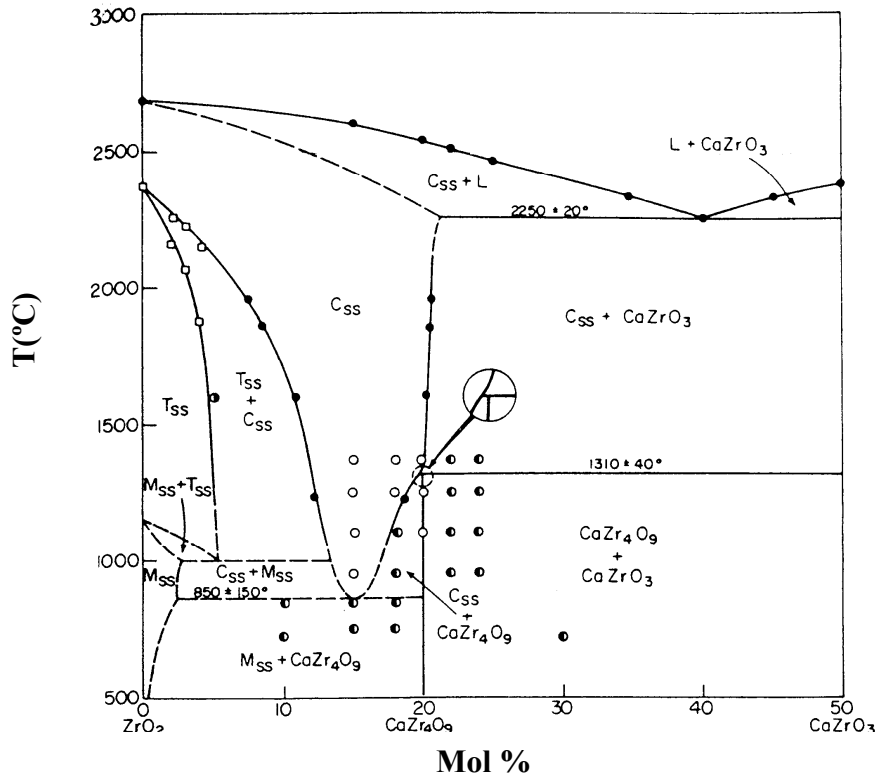


Figura 4.1. Diagrama de equilibrio de fases $\text{ZrO}_2\text{-CaZrO}_3$ según Stubican y Ray.⁶

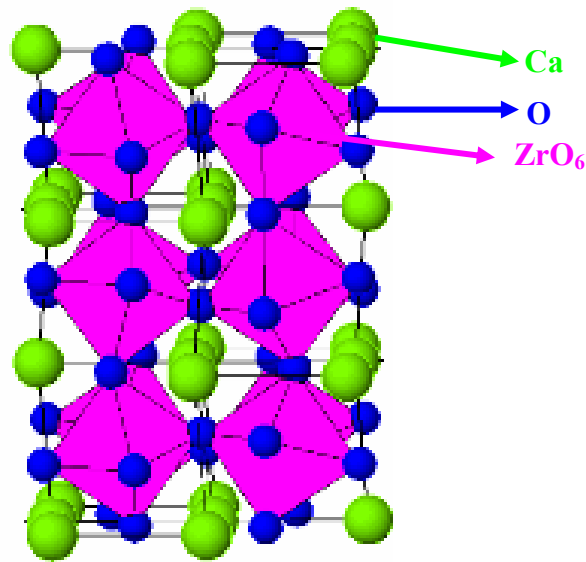


Figura 4.2 Estructura tipo perovskita del CaZrO_3 . Los átomos de Ca (esferas) residen en las cavidades formadas por los octaedros de ZrO_6 .

Las estructuras tipo perovskitas pueden acomodar una gran variedad de iones en solución sólida por lo que es previsible que presenten bajas conductividades térmicas, y se consideran buenas candidatas para aplicaciones en TBCs. A pesar de su potencial, existen pocos trabajos que estudien la conducción de calor en materiales con estructura tipo perovskita.¹²⁻¹⁴ Un estudio realizado por Yamanaka y col.¹² en perovskitas de alcalino-térreos, muestra que la mayoría de ellas tienen valores de conductividad térmica a 1000 °C por debajo de $5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. En el caso concreto de los circonatos con estructura perovskita, se han determinado conductividades térmicas a 1000 °C de 4,7 y $2,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ para el BaZrO₃ y el SrZrO₃, respectivamente. La estructura del BaZrO₃ es cúbica y la del SrZrO₃ es ortorrómbica, lo que explica su menor conductividad. En el caso del CaZrO₃, sólo se ha encontrado un trabajo sobre la conductividad térmica¹⁴ de un material con 3 % de porosidad procesado a partir de una mezcla de ZrO₂ y CaCO₃, en el que se reportan valores de $\sim 2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, que apenas varían con la temperatura. Otra de las propiedades interesantes de este material es su elevado coeficiente de expansión térmica ($9,7 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ entre 25 y 600 °C, medido según se describe en el apartado A.2 del Anexo), en comparación con otros materiales cerámicos, lo cual limita el desarrollo de tensiones térmicas residuales en recubrimientos proyectados sobre las aleaciones metálicas típicamente usadas en motores y turbinas, con coeficientes de expansión en torno a $14 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

Por otro lado, se han hecho estudios de corrosión que demuestran como el CaZrO₃ es estable y resistente a la corrosión en ambientes con KOH y frente a mezclas de NaVO₂ y Na₂SO₄.² Estos compuestos se forman por la presencia de contaminantes con bajo punto

de fusión, como sodio, vanadio, fósforo y azufre, en los combustibles denominados “sucios”, como el gasoil.¹⁵

Debido a la gran variedad de aplicaciones de CaZrO₃, se pueden encontrar multitud de estudios sobre este material referentes a su estabilidad química y a su conductividad iónica y protónica. Sin embargo, la mayoría de ensayos estudian el comportamiento de materiales monolíticos y sólo algunos de ellos estudia recubrimientos en forma de capa delgada,^{16,17} para aplicaciones como material barrera en transistores de efecto campo, basados en la estructura MOSFET (“metal oxide semiconductor field effect transistor”, en la terminología inglesa). Se han encontrado algunos estudios^{18,19} sobre la oxidación isoterma de recubrimientos de CaZrO₃ sobre acero inoxidable obtenidos por proyección térmica con llama oxiacetilénica. Estos trabajos estudian la degradación de este tipo de recubrimientos mediante ensayos isotermos, y la asocian a la formación de distintos óxidos en la capa de anclaje que limita la aparición de la capa protectora de Al₂O₃. Por otro lado, sólo se han encontrado dos trabajos^{20,21} sobre recubrimientos de CaZrO₃ proyectados por plasma sobre componentes de motores diesel, y ambos demuestran una reducción apreciable del consumo de combustible, de las pérdidas energéticas y de las emisiones de partículas nocivas a la atmósfera. No obstante, dichos trabajos sólo analizan el rendimiento del motor y no profundizan en el material, no presentando análisis de la microestructura de los recubrimientos, ni de su relación con el comportamiento que presentan en servicio, aspectos de gran importancia para el avance de este tipo de desarrollos.

4.2. Procesamiento del material denso de CaZrO₃

Se partió de un polvo comercial de CaZrO₃ (Alfa Aesar, Jonson Matthey Company, EE.UU) de alta pureza, cuyo análisis químico, según el fabricante, se muestra en la Tabla 4.1. La relación entre el CaO y el ZrO₂ está muy próxima a la composición teórica del CaZrO₃, aunque el compuesto comercial se formula con un exceso de ZrO₂ para evitar la presencia de CaO en el producto final.

Tabla 4.1. Impurezas mayoritarias presentes en el CaZrO₃, (Alfa Aesar).

Análisis Químico	% en peso
ZrO ₂	66,0
CaO	30,1
HfO ₂	1,20
Al ₂ O ₃	0,60
TiO ₂	0,40
SiO ₂	0,24
MgO	0,06
Y ₂ O ₃	0,05
Fe ₂ O ₃	0,03
Na ₂ O	0,03
K ₂ O	0,01

Los polvos de CaZrO₃ se compactaron en un troquel de acero de 20 mm de diámetro, empleando una presión de 18,6 MPa para obtener probetas cilíndricas. A continuación,

las probetas se prensaron en prensa isostática con una presión de 117,7 MPa para una mayor compactación en verde.

En primer lugar, se realizó un ensayo de microscopía de calefacción (Hess Instrument, Alemania), a una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, para determinar la temperatura de inicio de la contracción. En la Figura 4.3 se muestra la curva de contracción frente a la temperatura, en la que observa que el proceso de sinterización comienza a $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ y que la velocidad máxima de contracción se alcanza a $1525\text{ }^{\circ}\text{C}$. Teniendo en cuenta estos datos, el material se sinterizó a $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante una hora utilizando velocidades de calentamiento y enfriamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. La densidad de este material sinterizado, medida por inmersión en agua, fue de $4,6\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ que, considerando la densidad teórica del CaZrO₃ como $4,7\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,¹¹ corresponde a una porosidad cerrada de 2 %.

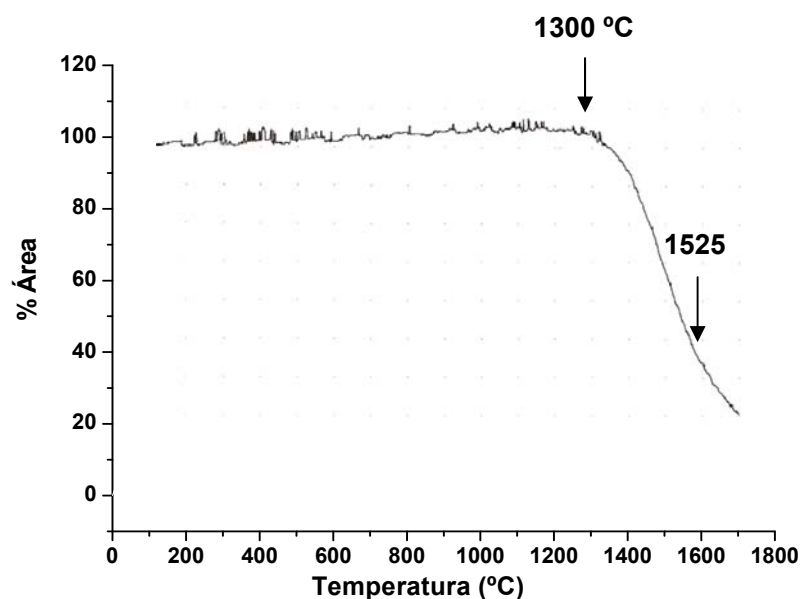


Figura 4.3. Curva de contracción frente a la temperatura del CaZrO₃.

El diagrama de difracción de rayos-X del material de CaZrO₃ denso (Figura 4.4) confirma que la presencia del CaZrO₃ ortorrómbico como fase mayoritaria, junto con trazas de la fase cúbica del ZrO₂. La microestructura de este material se puede observar en la Figura 4.5. Se observa cierta porosidad residual y la presencia de dos fases de distinto tono. Según los espectros de EDX mostrados en la Figura 4.6, la fase mayoritaria presenta una relación ZrO₂:CaO cercana al 50 % molar y, por tanto, corresponde al o-CaZrO₃ detectado por DRX. Por otro lado, la fase minoritaria más clara tiene mayor contenido en ZrO₂ y, teniendo en cuenta los resultados de DRX, correspondería a la fase c-ZrO₂.

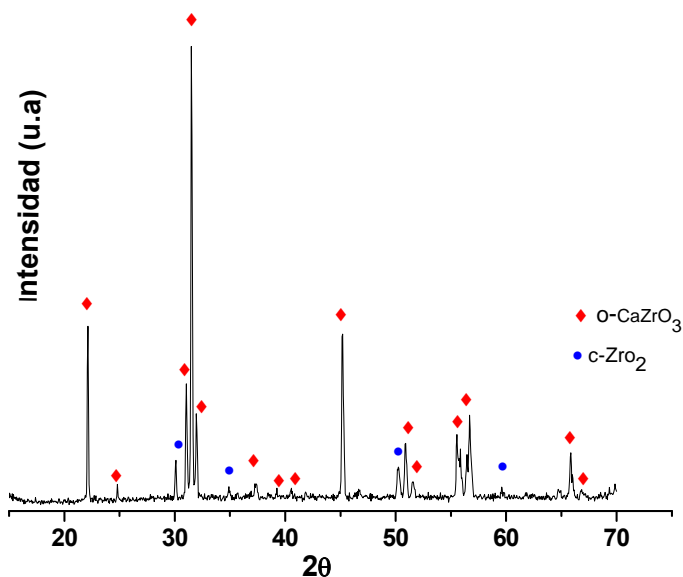


Figura 4.4. Diagrama de difracción de rayos-X del material de CaZrO₃ sinterizado.

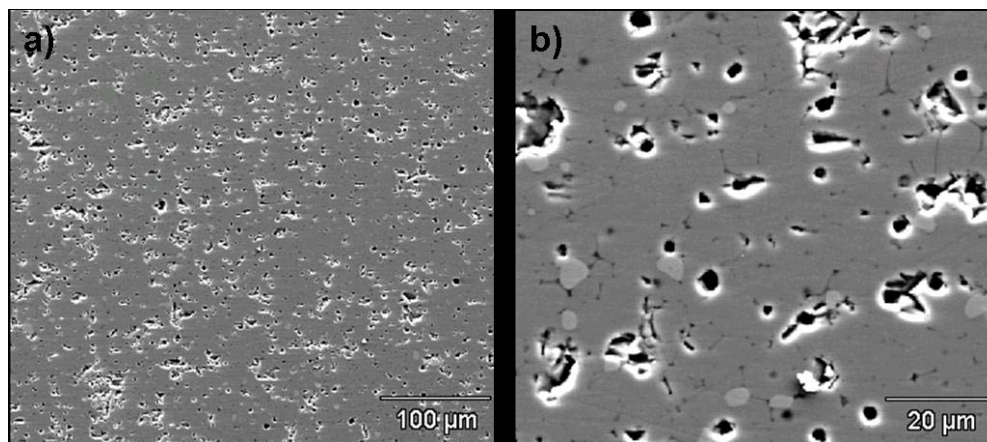


Figura 4.5. Microestructura del material de CaZrO_3 sinterizado a $1550\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora.

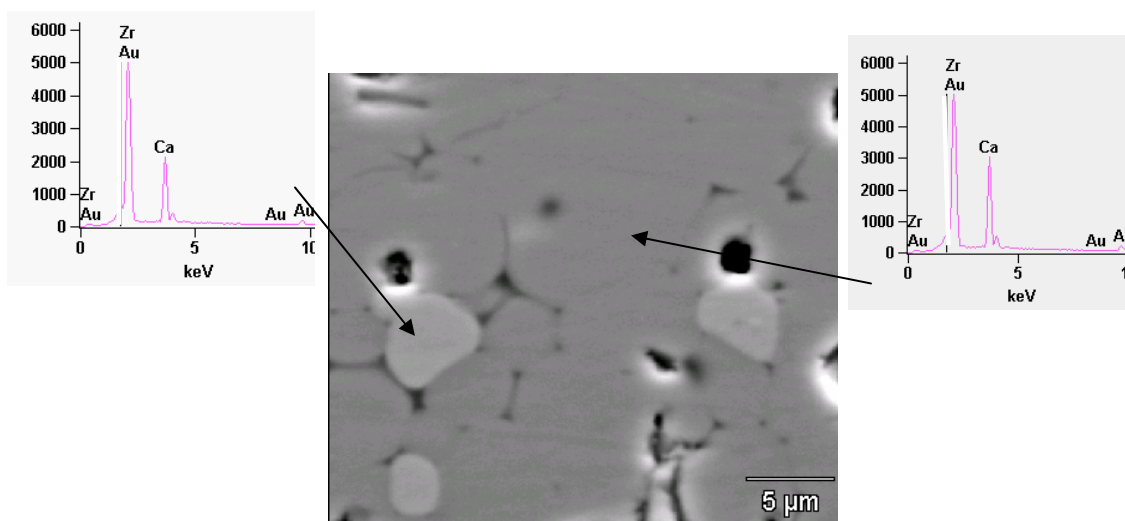


Figura 4.6. Micrografía MEB del material de CaZrO_3 sinterizado y espectros EDX de las distintas fases observadas (metalizado con Au).

La dureza de este material determinada mediante indentación Vickers, fue de $9,9\text{ GPa}$. A partir de este valor y de la porosidad determinada por inmersión en agua (2%) se estimó, usando la expresión A.4.7 del Anexo, que la dureza de un material de CaZrO_3 totalmente denso sería $10,7\text{ GPa}$. Este valor es similar al medido Dudek y col.²² ($10,6\text{ GPa}$) en materiales de CaZrO_3 con densidad del 98% , con relaciones molares $\text{ZrO}_2:\text{CaO}$ en el

rango 0,5-0,515. De esta forma se confirma que la expresión presentada en el apartado A.4.2 del Anexo es válida para estimar la porosidad de los recubrimientos de CaZrO₃.

4.3. Preparación de recubrimientos por proyección térmica con llama oxiacetilénica.

Con el objetivo de obtener recubrimientos porosos adecuados para su aplicación como barreras térmicas mediante la técnica de proyección con llama oxiacetilénica, se han utilizado diferentes parámetros de proyección y estudiando su efecto sobre los recubrimientos. Inicialmente, se realizaron diferentes ensayos variando la distancia pistola-sustrato entre 10 y 20 cm, y el número de barridos horizontales entre 4 y 16. Todos los recubrimientos proyectados con llama llevan una capa de anclaje de Ni/Al, la cual se proyectó con las condiciones descritas en el Capítulo 3. Se observó que el espesor del recubrimiento disminuía para distancias de proyección mayores de 15 cm. Esto se puede explicar porque a estas distancias las partículas pueden solidificar antes de llegar al sustrato y no se adhieren.

En cuanto al número de barridos realizados sobre las muestras, 4 daban lugar a grosores por debajo de 100 μm , 8 barridos permitían obtener recubrimientos de $\sim 200 \mu\text{m}$, y en el caso de 12 y 16, el grosor aumentaba, de forma que se producía la delaminación y separación del recubrimiento debido a las tensiones térmicas generadas.

A partir de estos resultados preliminares, se seleccionaron las siguientes condiciones de proyección para el CaZrO₃: 15 cm de distancia de proyección y 8 barridos. En la Tabla 4.2, se especifican las condiciones de proyección utilizadas.

Tabla 4.2. Parámetros de proyección por llama.

Flujo de alimentación (g·min ⁻¹)	13
Flujo de Oxígeno (l·h ⁻¹)	2000
Presión O ₂ (Pa)	4·10 ⁵
Presión C ₂ H ₂ (Pa)	7·10 ⁴
Distancia de proyección (cm)	15
Número de barridos	8

También se ha analizado el efecto de la temperatura de la llama en la microestructura de los recubrimientos. Como se describió en el apartado 2.2.1 del Capítulo 2, la temperatura de la llama depende de la relación combustible/oxígeno y del flujo de gases, que en este caso se mantuvo constante. Los distintos tipos de llama se han conseguido manteniendo constantes las presiones de oxígeno y acetileno, pero variando el flujo de acetileno para conseguir relaciones de equivalencia entre 0,5 y 1.

El cambio de entalpía debido a la combustión se transmite, en parte, a los productos de combustión y, en parte, a la mezcla fuel/aire y al ambiente. Además, al aumentar la temperatura de la llama se produce el fenómeno conocido como disociación, en el cual el proceso se invierte y parte de los productos vuelven a reaccionar para dar fuel y oxígeno, absorbiendo energía. De esta forma, la llama alcanza una temperatura de equilibrio.²³ La temperatura adiabática de equilibrio en función de la relación oxígeno/acetileno se estimó con el Programa A.F.T.P (Adiabatic Flame Temperatura Program) desarrollado por C. Depcik.²⁴ La temperatura se calcula considerando que el proceso de combustión tiene lugar adiabáticamente, sin cambios en la energía cinética o potencial, por lo que la temperatura real de la llama será menor que la estimada, ya que habría que restar el calor

transferido a la mezcla de gases entrante y al medio. Los resultados de este cálculo se muestran en la Figura 4.7, en la que también se han señalado los puntos experimentales correspondientes a los distintos ensayos realizados. Se observa que la temperatura adiabática disminuye desde 3100 °C hasta ~ 2850 °C a medida que ϕ disminuye desde 1 hasta 0,5. Los recubrimientos obtenidos se han denominado PT_X, donde X hace referencia a la correspondiente temperatura adiabática. Así, el recubrimiento PT_3100 fue obtenido utilizando una relación de equivalencia de 1, correspondiente a la combustión estequiométrica con una temperatura adiabática de 3100 °C.

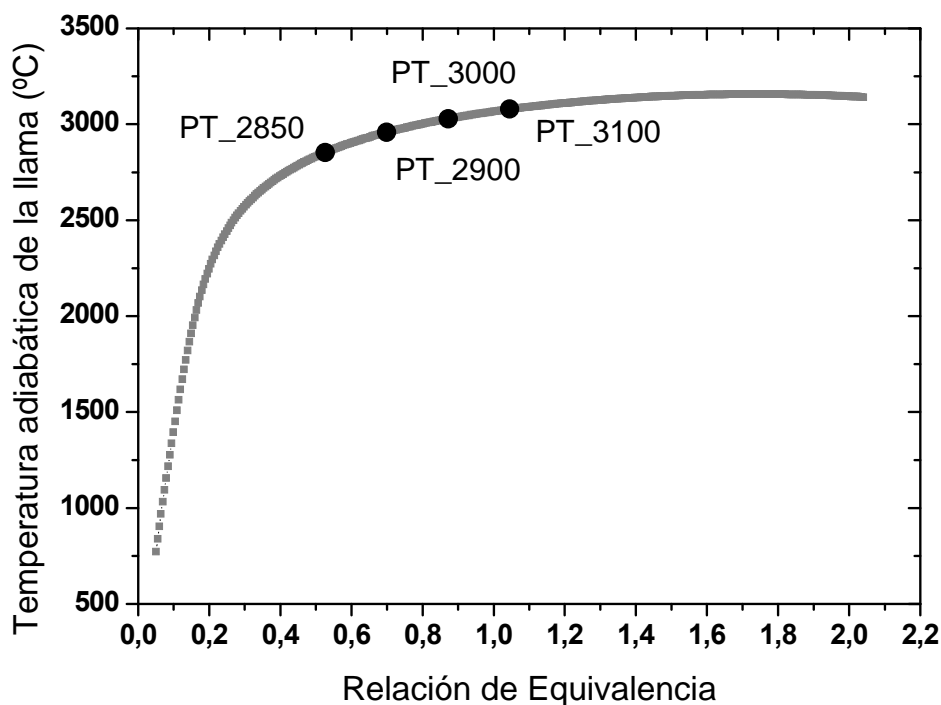


Figura 4.7. Temperatura adiabática de llama frente a la relación de equivalencia de los gases de combustión acetileno/oxígeno. Los puntos negros corresponden a las condiciones experimentales.

La Figura 4.8 muestra la superficie de los distintos recubrimientos de CaZrO_3 . En ella, se puede observar el fuerte efecto de la temperatura de llama. Para temperaturas altas de llama (Figura 4.8a), la superficie es muy lisa y con pocas partículas infundidas. Al disminuir la temperatura de la llama (Figuras 4.8b-d), la rugosidad y el número de infundidos aumenta. En la Figura 4.9 se puede observar un detalle de los infundidos superficiales.

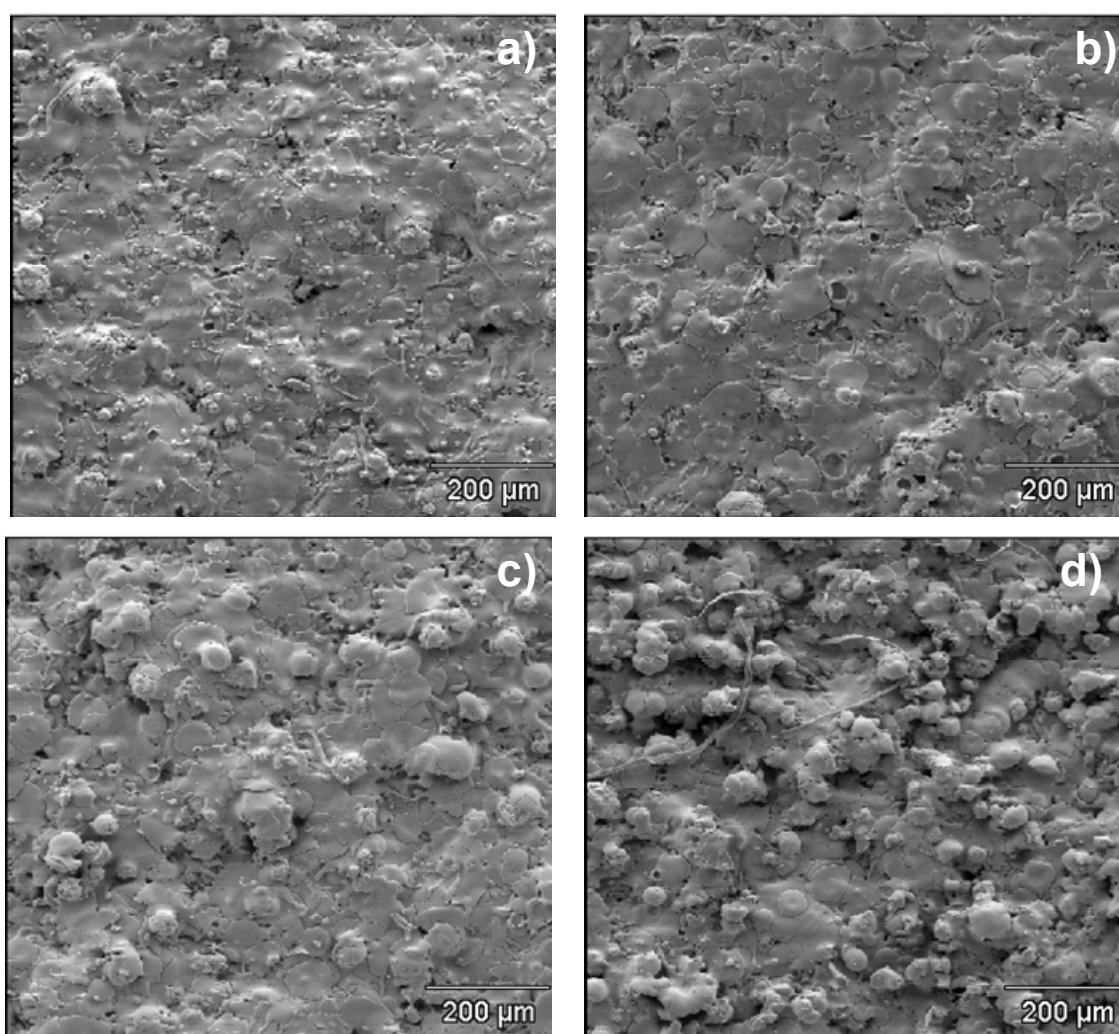


Figura 4.8. Micrografías MEB de la superficie de los recubrimientos de CaZrO_3 proyectados con disminuciones graduales de la temperatura de llama, PT_3100 a PT_2850.

La distinta morfología de las gotas fundidas y proyectadas puede observarse más claramente en las micrografías de la Figura 4.10. La formación de salpicaduras durante el impacto y posterior enfriamiento de las gotas fundidas (satélites) es más evidente para el recubrimiento PT_3100 (flecha en la Figura 4.10a), proyectado a la máxima temperatura. El desarrollo de estos satélites puede asociarse al gradiente de temperatura existente durante el enfriamiento entre las gotas fundidas y el sustrato, que produce velocidades de solidificación diferentes entre la parte superior e inferior de las gotas.²⁵ Las microgrietas observadas en todos los recubrimientos (señaladas en la Figura 4.10b) son debidas a la aparición de tensiones de origen térmico a causa del enfriamiento y solidificación no uniforme de las gotas.

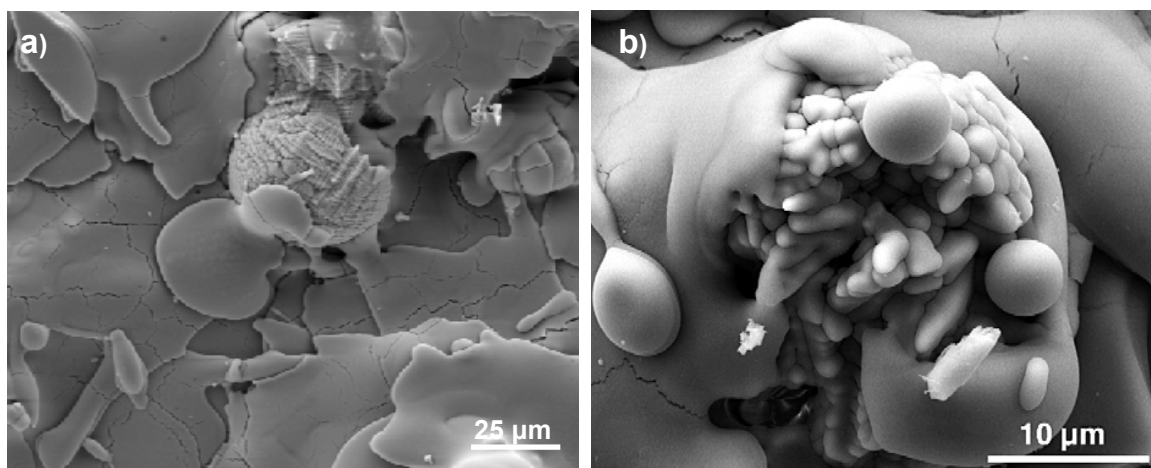


Figura 4.9. Micrografías MEB partículas infundidas en la superficie el recubrimiento PT_2850.

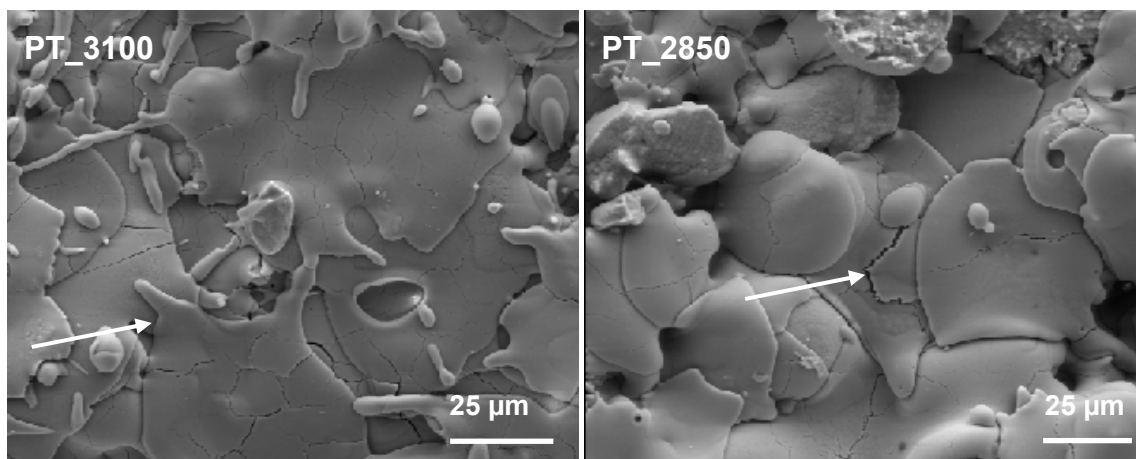


Figura 4.10. Micrografías MEB de la superficie de los recubrimientos de CaZrO_3 proyectados con distintas relaciones de equivalencia. Las flechas señalan un satélite (derecha) y una microgrieta (izquierda).

La morfología de las gotas es importante porque afecta a las propiedades y la adhesión de los recubrimientos. De hecho, existen trabajos que analizan numérica y analíticamente el comportamiento de extensión y solidificación de las gotas en función de diferentes condiciones experimentales como el tamaño de partícula, su velocidad, la temperatura y rugosidad del sustrato, y que demuestran su fuerte efecto sobre la porosidad y adhesión de los recubrimientos.²⁵⁻²⁷ En este trabajo de Tesis doctoral se cuantificó la extensión de las gotas fundidas mediante medidas de su área, utilizando la técnica de análisis de imagen (descrita en el apartado A.4.3 del Anexo). En la Tabla 4.3 se recogen los resultados obtenidos para cada uno de los recubrimientos de CaZrO_3 . En los recubrimientos obtenidos con la máxima temperatura de llama, el área media de las gotas fue $4016 \mu\text{m}^2$, disminuyendo gradualmente hasta $2182 \mu\text{m}^2$, a medida que disminuía la temperatura de la llama. Este parámetro no se midió para la PT_2850 debido al elevado número de partículas infundidas y el escaso número de gotas fundidas.

Tabla 4.3. Área de las gotas fundidas de las muestras analizadas con distintas condiciones de proyección.

Muestras	Área Gotas (μm^2)
PT_3100	4016
Pt_3000	3084
Pt_2900	2182
PT_2850	*

En las secciones transversales de los distintos recubrimientos (Figura 4.11) también se observa un aumento de la porosidad a medida que disminuye la temperatura de la llama. Por otro lado, en todos los recubrimientos se observan grietas paralelas a la superficie relacionadas con los barridos horizontales de la pistola de proyección. Los espesores del recubrimiento cerámico son de $\sim 200 \mu\text{m}$ (Tabla 4.4), similares para las cuatro muestras estudiadas, por lo que éste no se ve afectado por la temperatura de llama en el rango analizado.

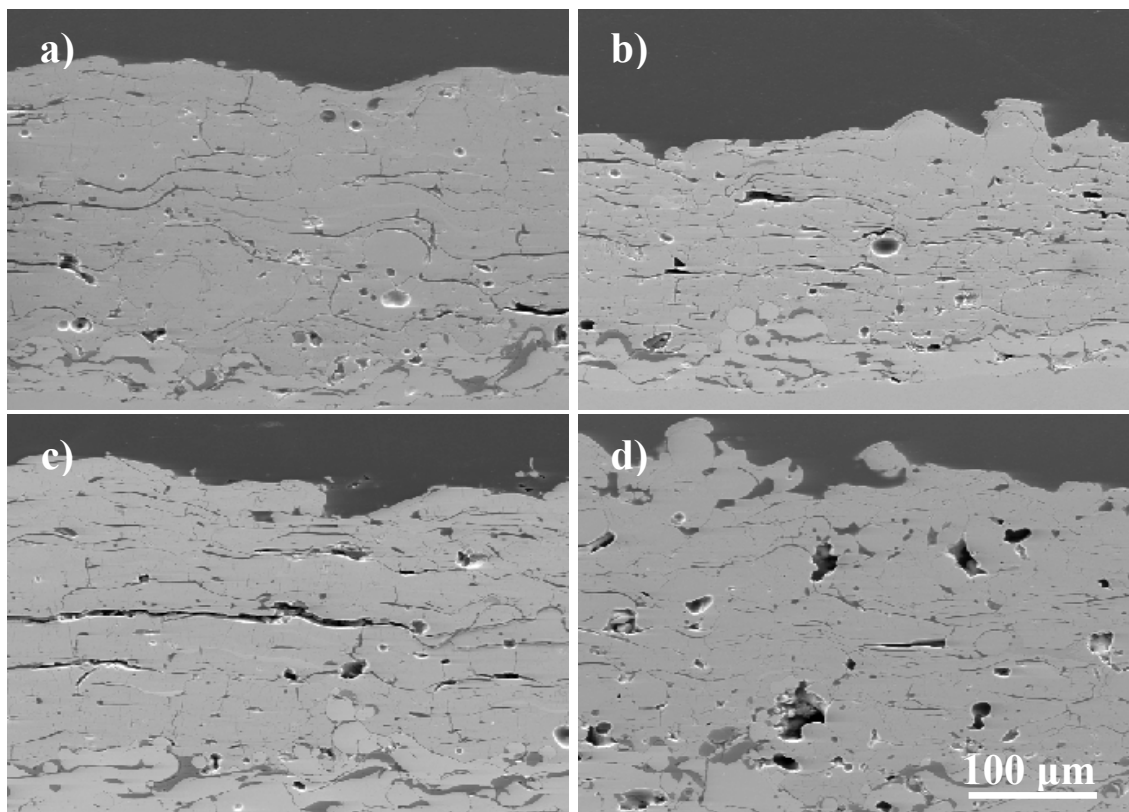


Figura 4.11. Micrografías MEB de las secciones transversales pulidas de los recubrimientos de CaZrO₃: (a) PT_3100, (b) PT_3000, (c) PT_2900 y (d) PT_2850.

Tabla 4.4. Valor de los espesores de cada recubrimiento para cada una de las condiciones.

Muestras	Espesores (μm)
PT_3100	213 ± 8
Pt_3000	164 ± 5
Pt_2900	229 ± 8
PT_2850	223 ± 9

La Figura 4.12 muestra los diagramas de DRX tanto del polvo de CaZrO₃ original como del recubrimiento cerámico pulverizado. Este último se realizó separando el

recubrimiento del sustrato por ataque del ácido a la capa metálica de anclaje y moliéndolo antes de realizar los análisis de DRX para así eliminar el efecto de posibles orientaciones. Ambos diagramas son muy similares, mostrando que el CaZrO₃ ortorrómbico (o-CaZrO₃) es la fase mayoritaria. Existen pequeños picos adicionales de baja intensidad, los cuales están asociados a la fase cúbica del ZrO₂.

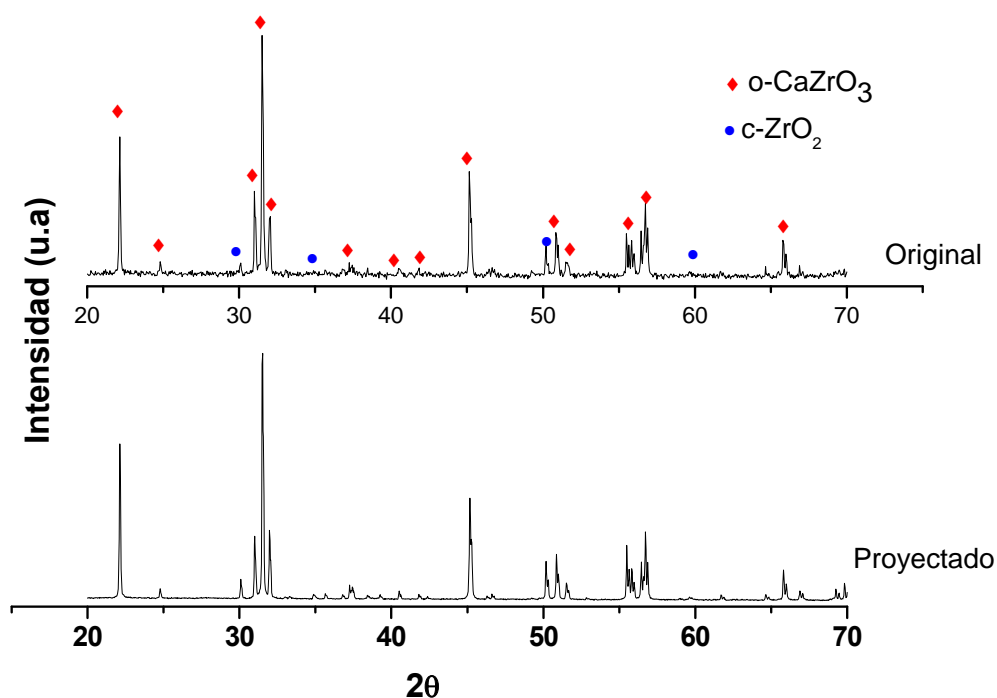


Figura 4.12. Diagramas de difracción de rayos-X del polvo de CaZrO₃ original y del recubrimiento pulverizado.

En los análisis de DRX realizados directamente en la superficie de los recubrimientos, mostrados en la Figura 4.13, se aprecia una variación significativa en la intensidad relativa de los picos, lo que indica que existe una orientación preferente de la fase o-CaZrO₃. Además, se observa que la relación de intensidades entre los distintos picos

depende de la temperatura de la llama. El crecimiento columnar de los granos de CaZrO_3 se confirma claramente en las superficies de fractura de los recubrimientos (Figura 4.14).

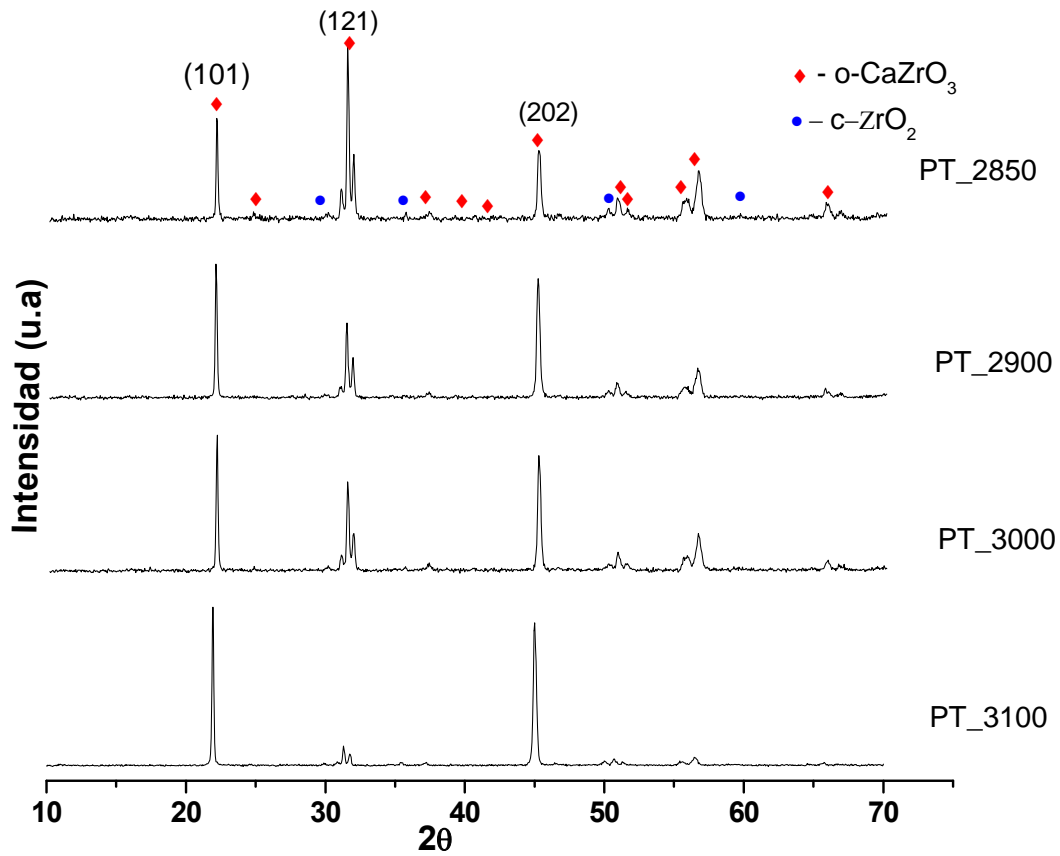


Figura 4.13. Diagrama de DRX de los cuatro recubrimientos obtenidos con diferente tipo de llama.

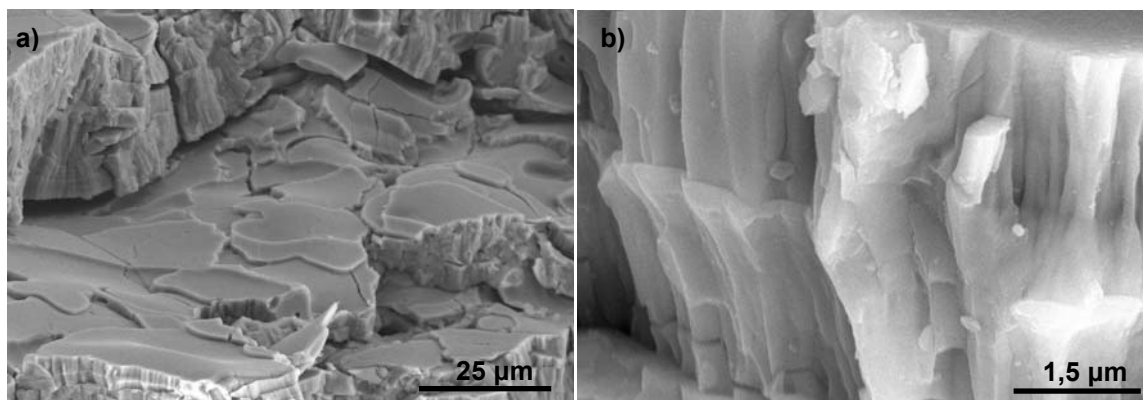


Figura 4.14. Micrografías MEB de la superficie de fractura del recubrimiento cerámico correspondiente a la muestra PT_3100.

Para evaluar el grado de texturación se han comparado las intensidades de los picos correspondientes a los planos (101) y (121) del $\alpha\text{-CaZrO}_3$. Los resultados de este análisis se recogen en la Tabla 4.5. La relación de intensidades, $I_{(101)}/I_{(121)}$, es un orden de magnitud superior para la muestra PT_3100 que para la muestra PT_2850. Esta última presenta una relación $I_{(101)}/I_{(121)}$ de 0,6, similar a los polvos originales y está relacionado con el grado de fusión alcanzado. Por lo tanto, el grado de texturación aumenta con la temperatura de proyección. Para temperaturas de llama altas, como es el caso del recubrimiento PT_3100, las partículas llegan totalmente fundidas a la superficie y forman láminas aplanadas, con un crecimiento columnar del CaZrO_3 a partir del fundido. Al disminuir la temperatura de la llama, el grado de fusión es menor, produciendo recubrimientos no texturados, con numerosos infundidos.

Este tipo de crecimiento columnar a través de las intercaras lámina-lámina ha sido reportado en la literatura para recubrimientos de YSZ depositados por APS,²⁸ y se asoció con un calentamiento previo de la superficie del sustrato, como es el presente caso.

Además, este crecimiento direccional conducía a un aumento de la adhesión entre las láminas.

En todos los recubrimientos se diferencian fases de distintos tonos de gris (Figura 4.15) que muestran diferente composición, según los análisis de EDX; la matriz ó fase mayoritaria y otras dos fases minoritarias, una de tono más claro y otra más oscuro que la matriz. Los análisis EDX de la fase matriz y de la fase más clara muestran la presencia de Zr y Ca, mientras que la fase oscura contiene, además, cantidades de otros elementos como Al, Mg y Si.

Tabla 4.5. Relación de intensidades de DRX de los picos correspondientes a los planos (101) y (121) del CaZrO₃

Muestras	$I_{(101)} / I_{(121)}$
PT_3100	5,0
PT_3000	1,7
PT_2950	1,7
PT_2850	0,6
Polvo original	0,5

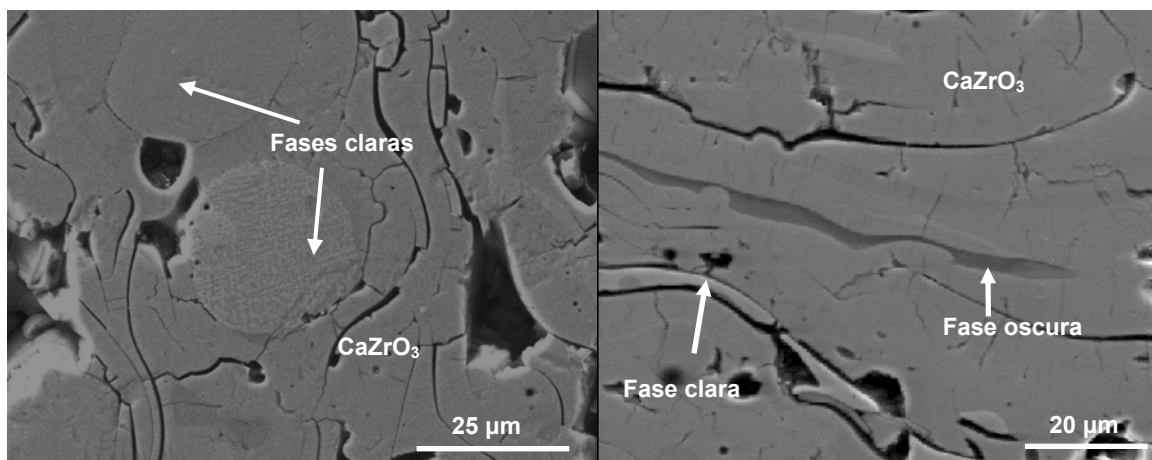


Figura 4.15. Recubrimiento cerámico de CaZrO₃ (PT_3100) en sección transversal, en el que se observan fases con distinta coloración.

La composición molar de la fase matriz presenta una relación $\text{CaO}:\text{ZrO}_2$ cercana 1:1 para todos recubrimientos, independientemente de la temperatura de la llama. Por lo tanto, la composición de la matriz coincide con la de partida, correspondiendo al o-CaZrO_3 . En el recubrimiento proyectado a la mayor temperatura de llama, PT_3100, se observa más cantidad de fase clara que en los demás, proyectados a menores temperaturas. Como se recoge en el diagrama de equilibrio de fases de la Figura 4.16, las composiciones de las

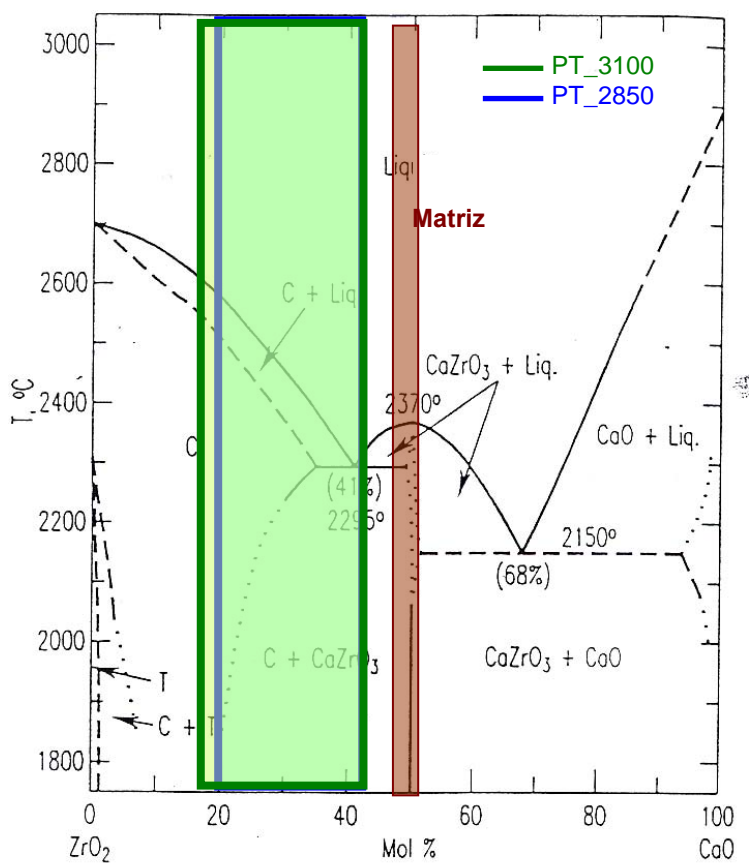


Figura 4.16. Diagrama de equilibrio de fases ZrO_2/CaO ²⁹ en el que se han localizado las composiciones EDX de las distintas fases observadas en los recubrimientos obtenidos por llama.

fases claras se encuentran en un amplio rango, entre el 43% y el 16 % molar de CaO, esto es, desde el eutéctico del subsistema ZrO₂-CaZrO₃ hasta el campo de meta-estabilidad de la c-ZrO₂.

En los recubrimientos se observan distintos tipos de cristalizaciones debido a que se producen gradientes de composición y de temperatura. Tal es el caso de los ejemplos mostrados en la Figura 4.17. En general, las fases con contenidos de CaO por debajo del 20 % en moles son lisas (Figura 4.17a) mientras que las de mayores contenidos muestran cierta estructura intragranular. Las zonas grises de la Figura 4.17a corresponden a la segregación de impurezas de Al₂O₃, SiO₂ y MgO en los bordes de grano. En la Figura 4.17b se observa la formación de estructuras en forma de aguja en las zonas con contenidos de CaO mayores del 20 % en moles. La Figura 4.17c muestra un área de cristalizaciones típicamente eutécticas que se pueden asociar al ZrO₂; como se confirma en el análisis de EDX esta zona tiene un composición muy cercana al eutéctico del subsistema ZrO₂-CaZrO₃.

Hay que destacar que en los análisis EDX realizados en el recubrimiento PT_3100 apenas se detecta la presencia de otros elementos distintos del Ca y del Zr. Sin embargo, en el recubrimiento proyectado a la menor temperatura, PT_2850, se observa gran cantidad de fases grises que contienen distintas impurezas de Al, Si, Mg, Cr y Fe. Algunas de estas fases, como la mostrada en la Figura 4.17d cuyo análisis EDX se recoge en la Tabla 4.6, presentan una estructura que parece responder a una separación de fases con segregación de la impurezas alrededor de los granos de o-CaZrO₃. Por otro lado, en el recubrimiento PT_2850 apenas se detecta fase clara, aunque la composición EDX de las escasas fases

claras observadas se encuentra dentro del rango analizado para la muestra PT_3100, como se puede ver en la Figura 4.16.

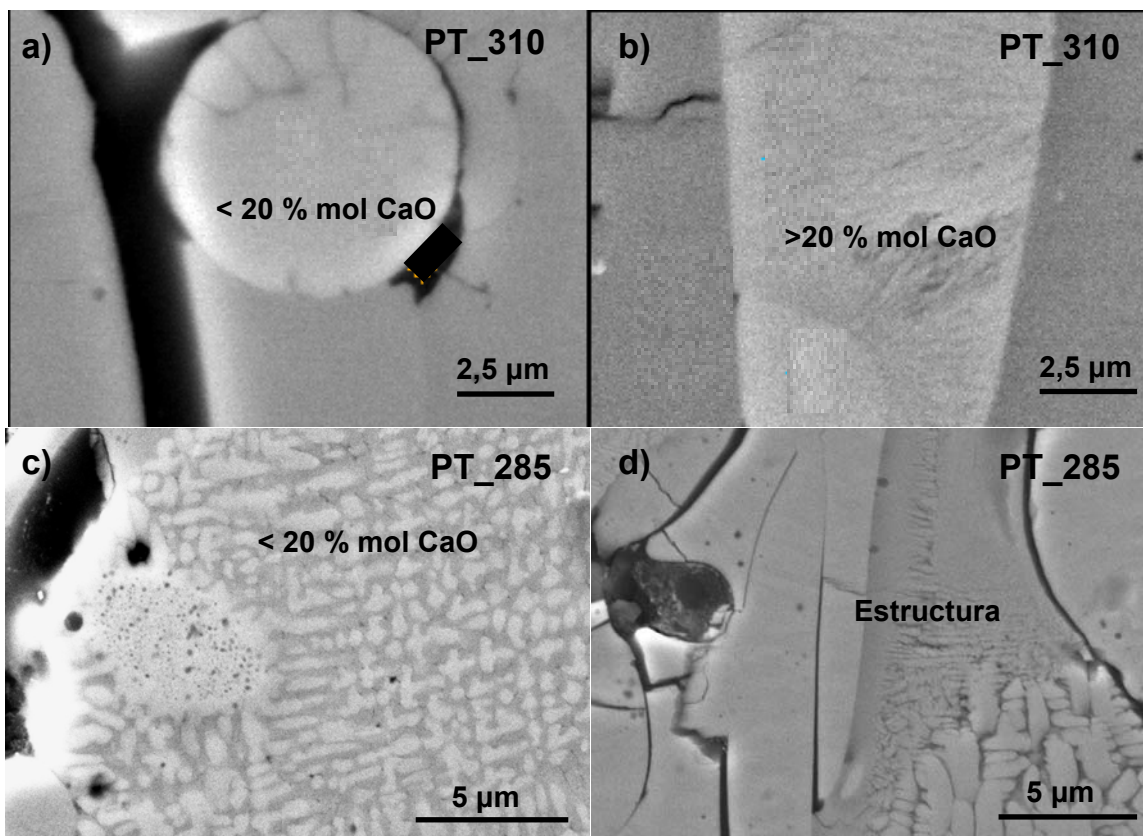


Figura 4.17. Micrografías MEB de las morfologías de las fases claras identificadas en los recubrimientos PT_3100 (a) y (b), y PT_2850 (c). En (d) muestra la morfología de la zona cuyo análisis se muestra en la Tabla 4.16.

Tabla 4.6. Composición EDX (% moles) de la fase marcada con * en la Figura 4.16.

MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	ZrO_2
5,7	1,9	6,8	42,7	42,9

Estos resultados indican que se forman, además de las fases o-CaZrO_3 y c-ZrO_2 detectadas por DRX, fases amorfas metaestables con composiciones que varían entre el punto eutéctico con 40 % CaO molar y con 20 % molar de c-ZrO_2 . Las impurezas junto

con el CaZrO₃ forman fases amorfas en los recubrimientos, que durante el enfriamiento pueden sufrir la segregación de fases con formación del o-CaZrO₃ o del c-ZrO₂. La temperatura de la llama afecta a la formación de estas fases: cuando esta temperatura es alta se puede producir una volatilización de las impurezas, y incluso del CaO, lo que conduciría, tal y como se observa para el recubrimiento PT_3100, a la formación de fases ricas en ZrO₂. Aunque el análisis FRX del recubrimiento PT_3100 y el de los polvos de partida (Tabla 4.7) sólo muestra una ligera disminución de estos elementos en el primero, esta volatilización tiene lugar preferentemente en las gotas que se encuentran a mayor temperatura, que serían las que darían lugar a la formación de las fases claras. En el recubrimiento depositado a menor temperatura, estas volatilizaciones se producirían en mucha menor medida y esto explicaría que no se observen fases claras mientras que la cantidad de fases oscura aumenta.

Tabla 4.7. Composición química por FRX.

Compuesto	Polvo Original CaZrO ₃ (% peso)	Recubrimiento PT_3100 (% peso)
CaO	30,0 ± 0,2	29,7
MgO	0,29 ± 0,02	0,26
SiO ₂	0,52 ± 0,02	0,48
ZrO ₂	67,7 ± 0,3	67,8
HfO ₂	1,29 ± 0,02	1,24
P ₂ O ₅	0,009 ± 0,02	0,034
TiO ₂	0,10 ± 0,02	0,096
Al ₂ O ₃	0,076 ± 0,02	0,34

Estas diferencias microestructurales afectan a la microdureza de los recubrimientos (Tabla 4.8) que se reduce ligeramente, de 6,2 a 4,6 GPa, al disminuir la temperatura de la

llama. Esta disminución refleja el aumento de la porosidad en los recubrimientos a medida que disminuye la temperatura de la llama. En la Figura 4.18 se puede observar una huella de indentación representativa de los ensayos realizados.

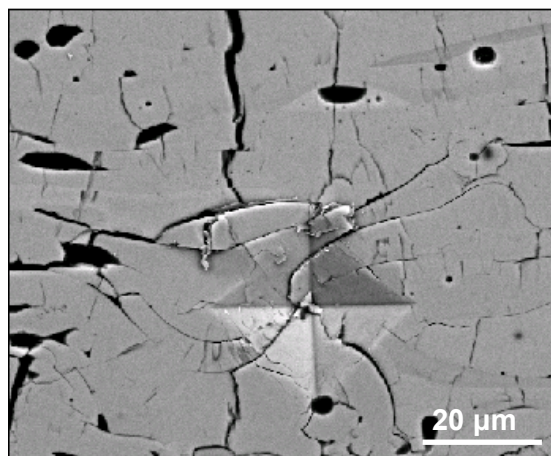


Figura 4.18. Micrografía MEB de una huella de indentación Vickers realizada sobre la sección transversal pulida de un recubrimiento de CaZrO₃ (PT_3100).

A partir de la dureza se ha estimado la porosidad de los recubrimientos, θ , usando la ecuación [A.3], según se describe en el Anexo. En esta ecuación se ha usado el valor estimado para un material denso de CaZrO₃ a partir de las medidas de dureza realizadas en el material monolítico de CaZrO₃ sinterizado, esto es, se ha considerado $H_0=10,7$ GPa. Los valores de porosidad calculados se resumen en la Tabla 4.8. Esta expresión conduce a valores de porosidad de 12,3 % para la máxima dureza medida, 6,2 GPa y de 17,4 % para la mínima, 4,6 GPa, realizados con una carga de 1N. Los valores de dureza a 2N son ligeramente menores y los de θ mayores, ya que el volumen de material ensayado sería mayor; son, por tanto, más representativos de la porosidad real. De hecho, la porosidad determinada por análisis de imagen para el recubrimiento PT_3100 fue de 17,4 %, similar a la porosidad obtenida a partir de la ecuación [A.3] (Tabla 4.8). A partir de

estas porosidades, se estimo que las densidades de los recubrimientos estaban en el rango de 3,9-4,1 g·cm⁻³, considerando que la densidad teórica del CaZrO₃ es 4,6 g·cm⁻³.¹¹ Estos valores coinciden con la densidad medida por inmersión en agua para un recubrimiento auto-soportado de CaZrO₃, que fue de 3,9 g·cm⁻³. Estos resultados ponen de manifiesto que la dureza disminuye y la porosidad del recubrimiento cerámico aumenta a medida que disminuye la temperatura de la llama a causa de la mayor cantidad de partículas infundidas e irregularidades en la superficie de los mismos.

Tabla 4.8. Valores de microdureza (realizados con una carga de 1 y 2 N) y de porosidad calculada para cada recubrimiento.

Muestras	Microdureza (GPa) 1N	Porosidad (%)	Microdureza (GPa) 2N	Porosidad (%)
PT_3100	6,2 ± 0,6	12,3	4,8 ± 1,5	16,5
PT_3000	5,4 ± 0,5	14,4	5,0 ± 0,5	15,7
PT_2950	5,0 ± 1,1	14,9	4,2 ± 0,5	19,2
PT_2850	4,6 ± 0,7	17,4	----	-----

4.4. Recubrimientos de CaZrO₃ obtenidos mediante APS.

En este caso, se ha hecho un estudio previo de las partículas en vuelo (velocidad y temperatura) en función de distintos parámetros de proyección. Para ello, se utilizó un sistema comercial DPV 2000 (Technar, Canadá) desarrollado por “The National Research Council of Canada/Technar Automation L’tee”. Las medidas se realizaron sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304L pulido. Este sensor emplea una técnica óptica para medir individualmente las velocidades, temperaturas y tamaños de las

partículas en vuelo. La pistola de proyección empleada se describe en el apartado 3.2 del Capítulo 3. Los parámetros de proyección usados se recogen en la Tabla 4.9. La proporción de CO₂/CH₄ en la mezcla de gases se mantuvo constante e igual a 22% de CH₄. Según este estudio, la temperatura media de las partículas variaba entre 3157 y 2496 °C, mientras que su velocidad media se encontraba en el rango entre 238 y 87 m·s⁻¹. Utilizando un análisis estadístico de varianza³⁰ se comprobó que el parámetro que más afecta, en un 60 %, a la temperatura y a la velocidad estudiadas de las partículas era la distancia de proyección. El resto de los parámetros afectan ligeramente a estas variables, aunque se observó un ligero aumento en la temperatura al aumentar el flujo de gases (20 %), la intensidad del plasma (10 %) y la alimentación del polvo (10 %).

Tabla 4.9. Parámetros de proyección por plasma analizados (columna izquierda) y condiciones de proyección seleccionadas (columna derecha).

Distancia pistola-sustrato (cm)	10 , 17 y 22	10 , 17 y 22
Nº ciclos	3,5	5
Flujo de gases (slpm)	30,50	50
Alimentación de polvo (g.min ⁻¹)	13,5, 18	18
Intensidad plasma (A)	250, 300	300
Potencia (kW)	40	40
CH ₄ (%)	22	22

En función de los resultados previos se seleccionaron los parámetros de proyección recogidos en la columna de la derecha de la Tabla 4.9 para analizar en profundidad el efecto de la distancia de proyección en la microestructura de los recubrimientos. Las temperaturas y velocidades medias de partícula para cada uno de los ensayos se muestran en la Tabla 4.10. Al aumentar la distancia de proyección se observa la disminución de las

dos variables debido a que las partículas tardan más en llegar al sustrato, por lo que sufren un mayor enfriamiento y un frenado.

Tabla 4.10. Valores de las temperaturas y velocidades medias de las partículas para cada condición y nomenclatura de los correspondientes recubrimientos.

Distancia proyección (cm)	Temperatura (°C)	Velocidad (m/s)	Nomenclatura de los recubrimientos
10	3028 ± 279	238 ± 114	APS_100
17	2598 ± 175	155 ± 51	APS_170
22	2504 ± 75	97 ± 21	APS_220

Se han recogido gotas individuales sobre sustratos de AISI 304L pulidos a las distancias de proyección ensayadas. En la Figura 4.19 se muestra la morfología de las gotas fundidas a dos distancias diferentes 10 y 17 cm. Las gotas recogidas a 10 cm (Figura 4.19a-c) están deformadas y disgregadas, formando “salpicaduras” debido a que alcanzan el sustrato a temperaturas y velocidades medias muy elevadas (Tabla 4.10). Para 17 cm, la mayoría de las gotas tienen forma circular (Figura 4.19d-f) debido a que éstas alcanzan el sustrato a menor temperatura y velocidad. En algunas gotas se observan grietas consecuencia de las diferencias de enfriamiento entre el interior y el exterior.

Los recubrimientos se han depositado sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304L granallados siguiendo las pautas descritas en el Capítulo 3. La rugosidad media de la superficie (R_a) fue de $6,3 \pm 0,6 \mu\text{m}$ y el perfil de rugosidades (R_z) fue de $34,8 \pm 2,21 \mu\text{m}$. También se utilizaron sustratos de Al para la obtención de recubrimientos auto-soportados más gruesos, para la medida de la difusividad térmica. En este proceso, no se

ha usado capa de anclaje y se ha empleado refrigeración de sustratos con aire comprimido.

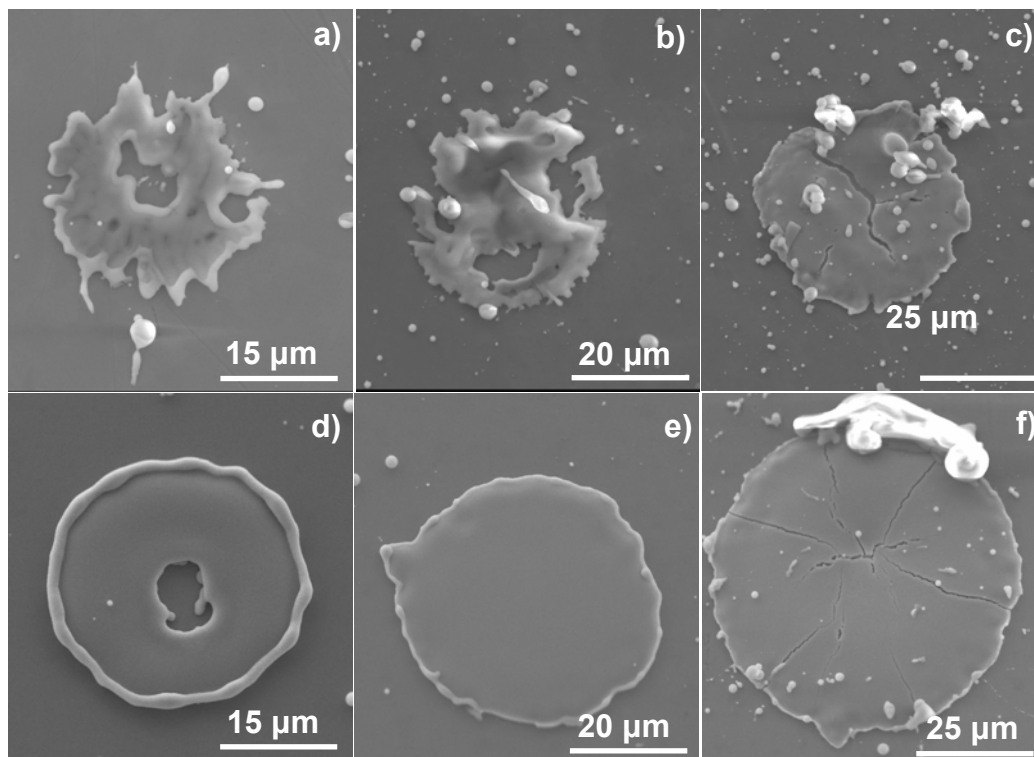


Figura 4.19. Micrografía MEB de diferentes gotas fundidas recogidas a diferentes distancias pistola-sustrato: a-c) 10 cm, d-f) 17 cm.

En la Figura 4.20 se muestra la superficie de los recubrimientos de CaZrO_3 obtenidos por plasma a las distintas distancias de proyección. Esta superficie es diferente a la de los recubrimientos obtenidos por llama (Figura 4.6), siendo mucho más rugosa y con mayor porosidad. La morfología observada podría atribuirse a una formación de burbujas en las láminas.²⁵⁻²⁷ Al incidir las partículas fundidas sobre el sustrato, los gases calientes pueden quedarse atrapados, dependiendo de la viscosidad de la gota durante el impacto y de la energía de los gases, éstos pueden bien pasar a través de las gotas o quedarse atrapados

generando pequeñas burbujas conocidas como “volcanes”.²⁵ Este fenómeno dependerá de la temperatura y velocidad de las partículas fundidas en el momento del impacto.

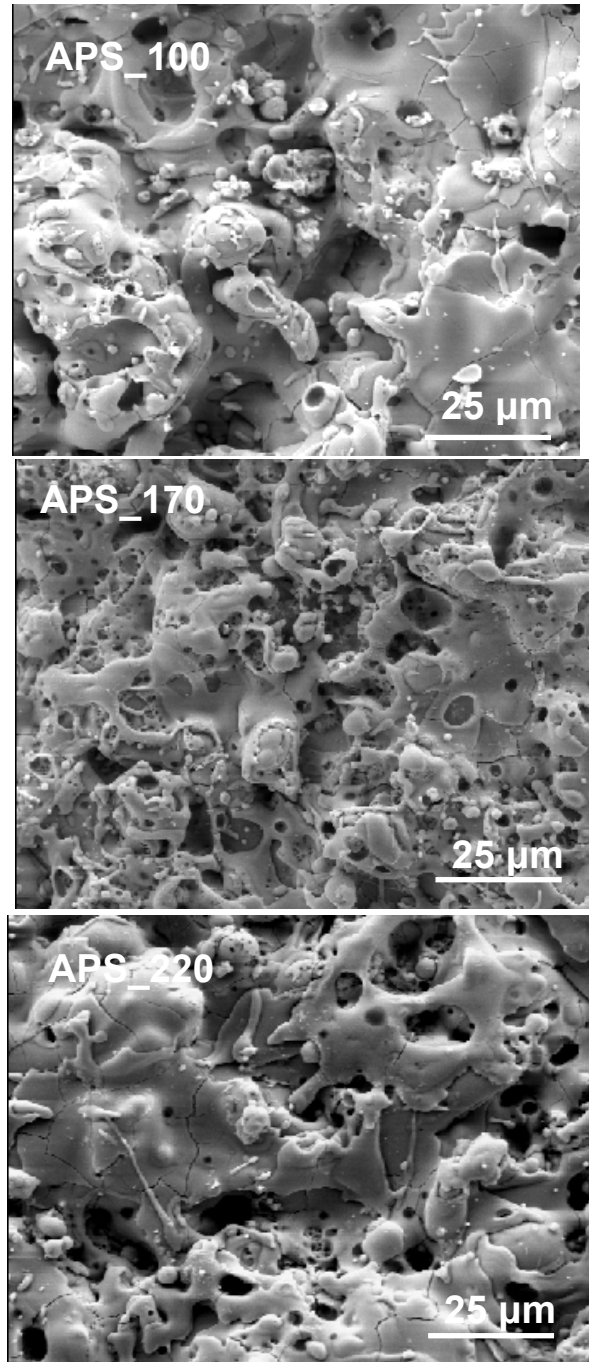


Figura 4.20. Micrografías MEB de la superficie de los recubrimientos de CaZrO_3 obtenidos por APS a distintas distancias de proyección.

En la Figura 4.21 se muestran los diagramas de DRX de los recubrimientos depositados por APS para cada una de las distancias ensayadas. A efectos comparativos, también se incluye el DRX del recubrimiento depositado por llama a la mayor temperatura (PT_3100). En todos los recubrimientos APS se detecta también la fase o-CaZrO₃ y pequeños picos asociados a la fase c-ZrO₂, aunque estos últimos presentan una intensidad más alta que en el recubrimiento PT_3100.

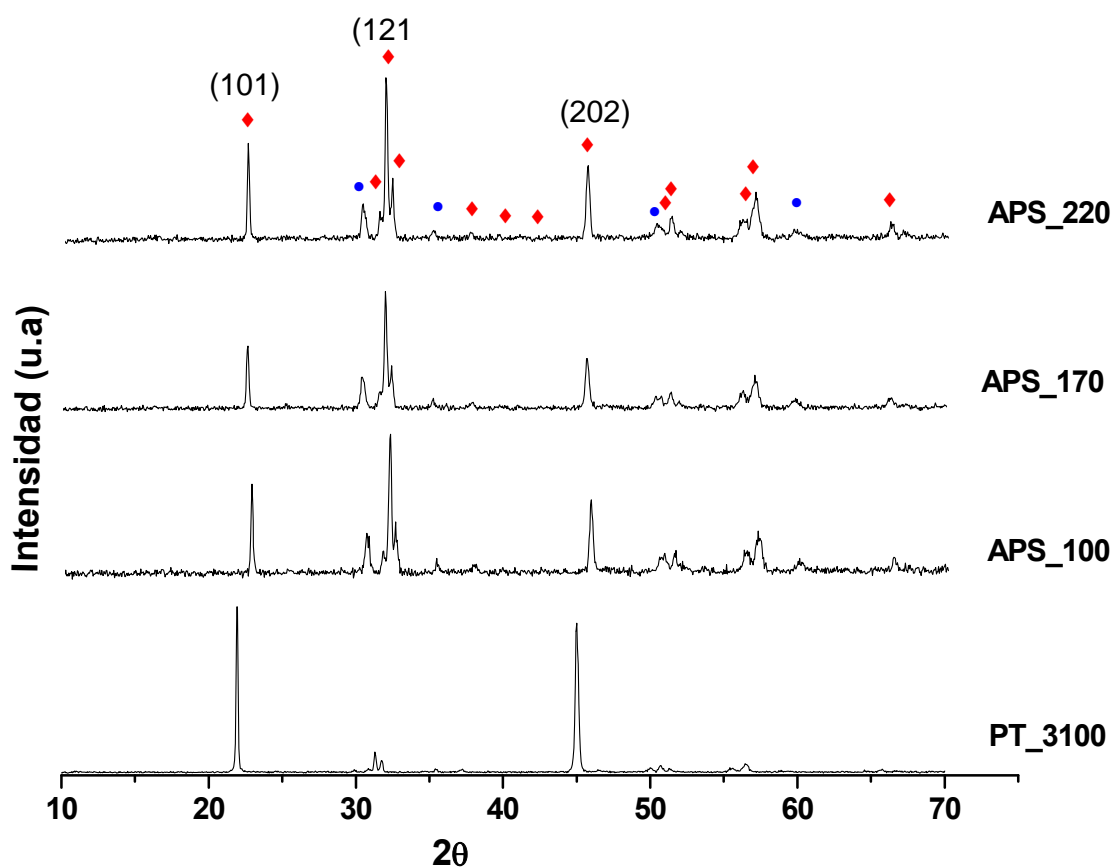


Figura 4.21. Diagramas de difracción de rayos-X de los recubrimientos de CaZrO₃ depositados por llama (PT_3100) y por plasma a distintas distancias.

Al contrario que en los recubrimientos PT, en los que se observaba una orientación preferente, en los recubrimientos depositados por plasma no existe orientación de los

granos ya que relación de intensidades de los picos de DRX correspondientes a los planos (101) y (121) del CaZrO₃ es 0,6, prácticamente igual a la del polvo original (Tabla 4.11). Esto puede estar asociado con el rápido enfriamiento que han sufrido los recubrimientos durante el proceso de APS, debido a que se usa refrigeración por aire. Esta falta de textura se confirma en el estudio de las superficies de fractura (Figura 4.22). El crecimiento columnar observado en los recubrimientos de llama no se detecta en los recubrimientos de APS. En estos últimos se observa el clásico apilamiento de las láminas de tamaño inferior a las 2 μm.

Xing y col.²⁸ obtuvieron resultados similares para recubrimientos APS de 8YSZ. Sobre sustratos refrigerados. Obtuvieron la típica estructura en láminas de 1 μm de es sustratos precalentados obtuvieron recubrimientos con estructuras columnares, donde las láminas de unen químicamente.

Tabla 4.11. Relación de intensidades de DRX de los picos correspondientes a los planos (101) y (121) del CaZrO₃.

Muestras	$I_{(101)} / I_{(121)}$
APS_100	0,6
APS_170	0,6
APS_220	0,6
PT_3100	5,0
Polvo	0,5

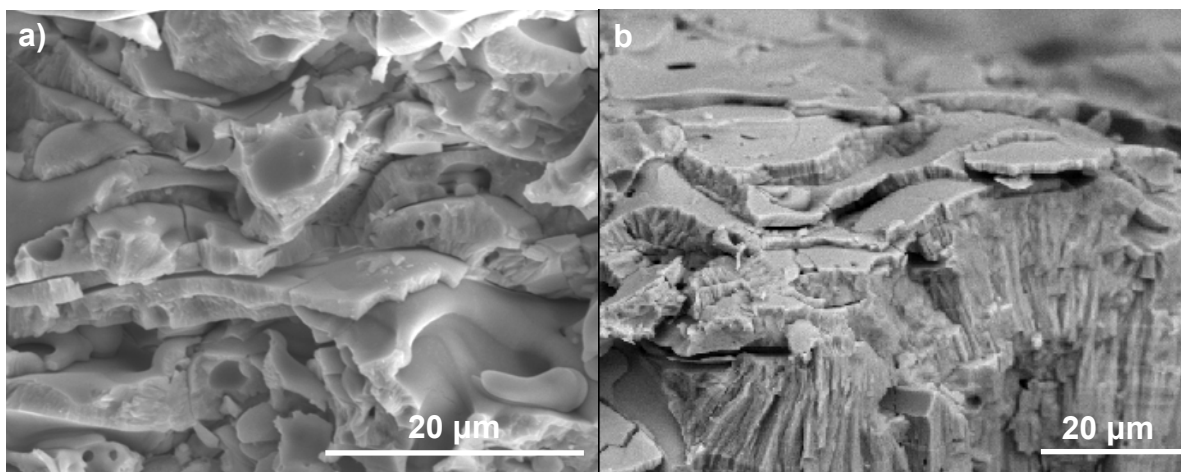


Figura 4.22. Micrografías MEB de las superficies de fractura de los recubrimientos de CaZrO₃ correspondientes a: a) APS_100 y b) PT_3100.

Las secciones transversales de los recubrimientos proyectados por plasma se muestran en la Figura 4.23. El espesor de los recubrimientos de plasma está alrededor de $\sim 400 \mu\text{m}$. Estos presentan la típica estructura laminar, con poros esféricos y algunos poros/grietas paralelas a la superficie del sustrato asociadas a las interfaces entre las gotas aplastadas. La microestructura es similar en los tres casos. Hay que destacar que el porcentaje en área de poros redondeados, así como su tamaño, es mucho mayor que el que se observaba en los recubrimientos proyectados por llama (Figura 4.11), mientras que el porcentaje y tamaño de los poros alargados es mucho menor. En general son más porosos.

Al igual que los recubrimientos depositados por llama, la microestructura de los recubrimientos de APS presenta zonas/fases con distintas tonalidades de gris (Figura 4.24), aunque apenas se detectan fases de color oscuro.

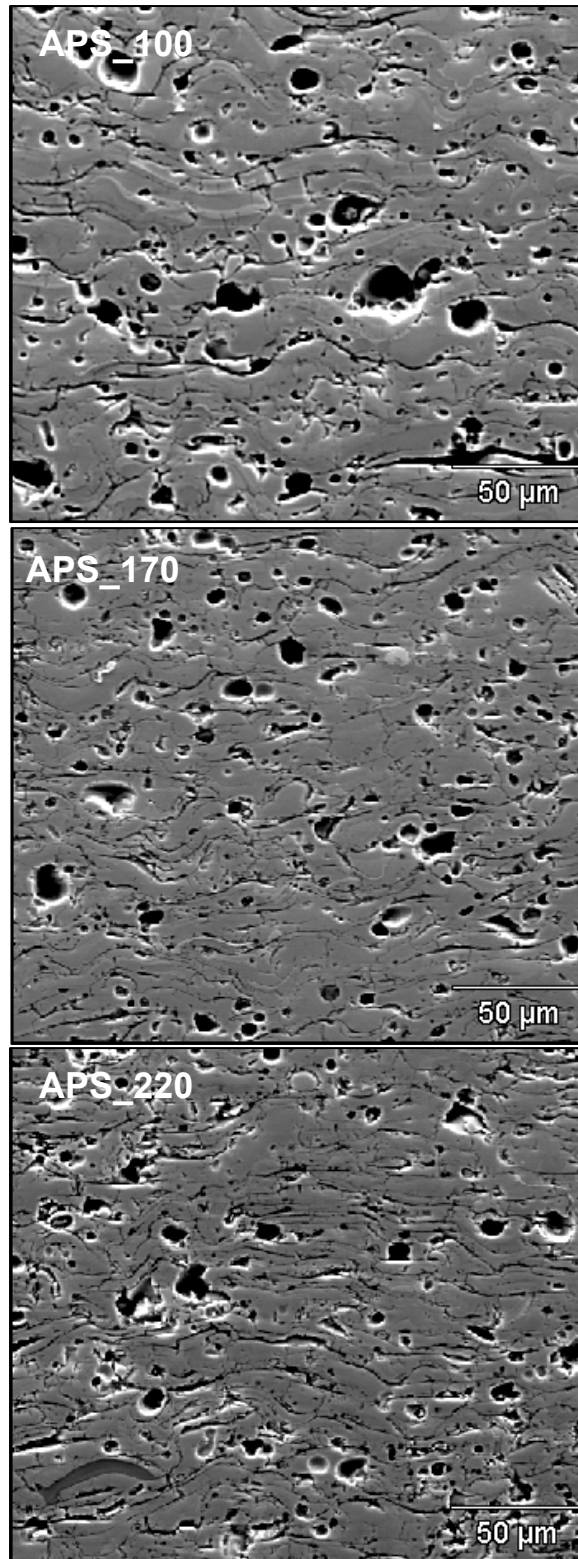


Figura 4.23. Micrografías MEB de las secciones transversales de los recubrimientos de APS a distintas distancia de proyección.

La matriz tiene composición $\text{CaO}:\text{ZrO}_2$ similar a la de los de llama, esto es, cercana a la del $\alpha\text{-CaZrO}_3$. Las mayores diferencias se observan en la cantidad y composición de las fases gris claro. Para facilitar la discusión, los análisis EDX de las distintas fases, realizados en los recubrimientos APS_100 y APS_220, se han localizado en el correspondiente diagrama de equilibrio de fases (Figura 4.25).

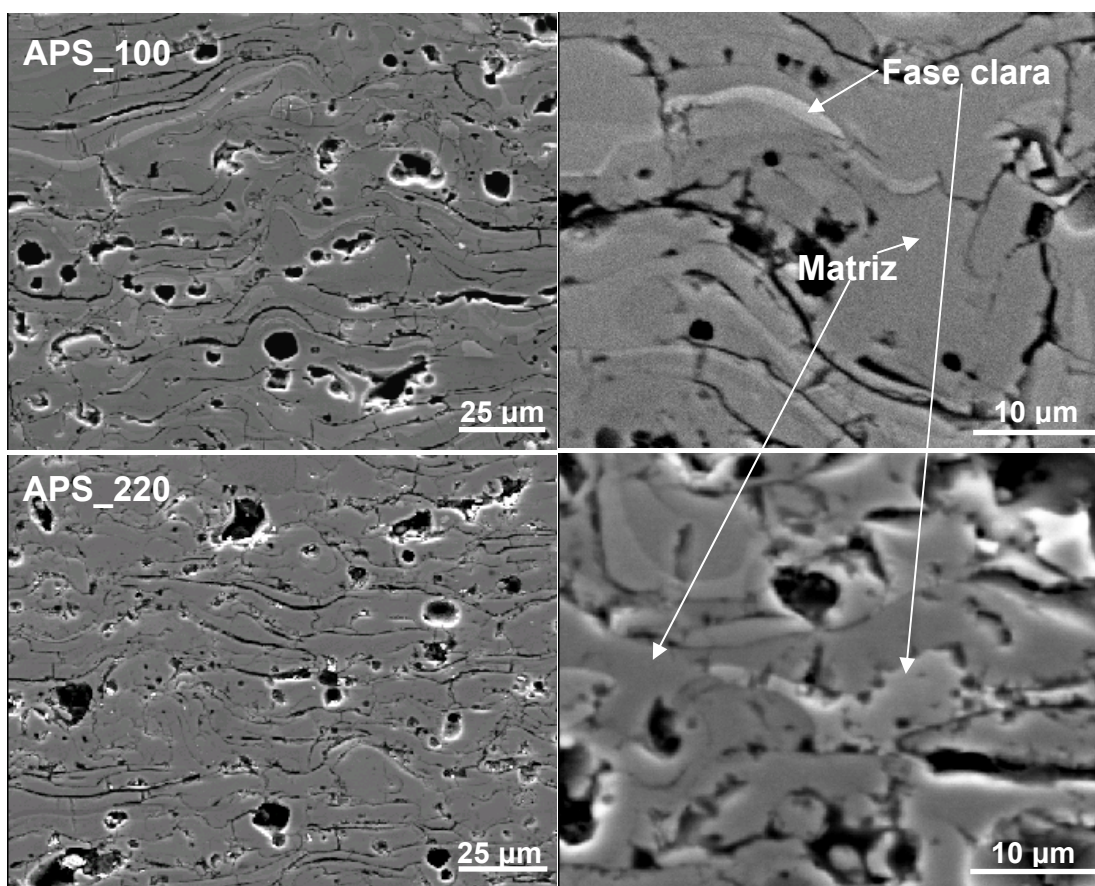


Figura 4.24. Detalle de las secciones transversales de los recubrimientos APS_100 y de APS_220.

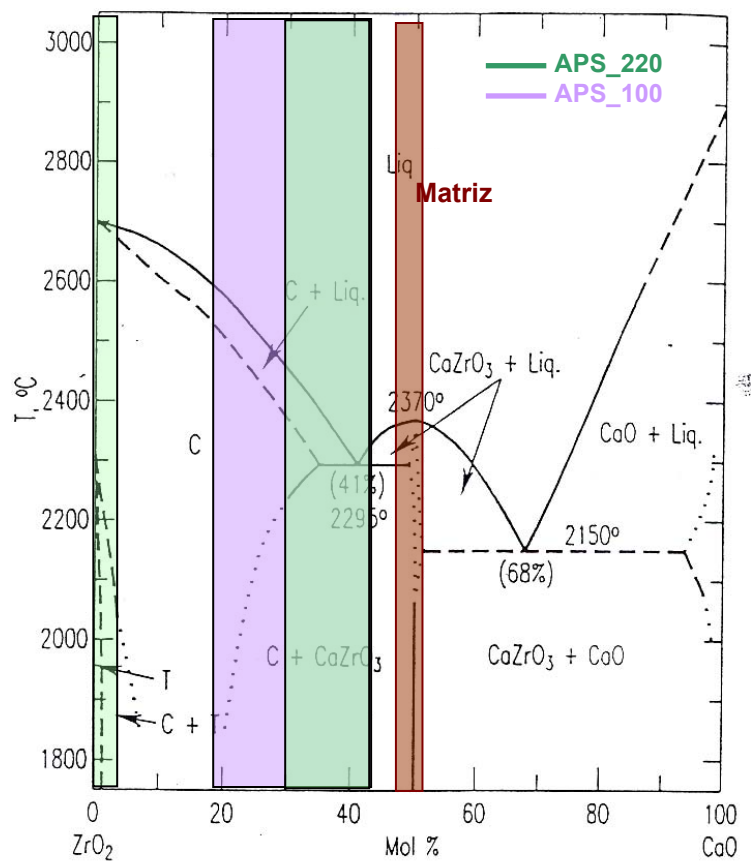


Figura 4.25. Diagrama de equilibrio de fases ZrO_2 - CaO con las diferentes composiciones EDX analizadas por las distintas fases de los recubrimientos APS_100 y APS_220.

En el recubrimiento APS_220, las composiciones EDX de las fases claras abarcan un amplio rango desde 43 % hasta el 0 % en moles CaO en algunas de ellas, aunque no se detectaron fases con contenidos intermedios entre el 30 y el 3 % molar de CaO . En las fases más brillantes de composición 100% ZrO_2 no parece apreciarse un estructura intragranular (Figura 4.26a). Sí se ha observado estructura en algunas de las fases del recubrimiento APS_220, como las mostradas en la Figura 4.26b; estas fases tienen contenidos de CaO del 43 % molar, cercanos a la composición eutéctica (Figura 4.25), por lo que se puede asociar a una segregación de la fase ZrO_2 en las fronteras de grano de

la fase CaZrO_3 . El recubrimiento APS_100 parece contener más cantidad de fase clara que el APS_220 y las composiciones EDX de éstas se encuentran en un rango mas estrecho pero continuo de relaciones molares $\text{CaO}:\text{ZrO}_2$, desde 44% hasta 19 % de CaO. Estas fases tampoco muestran estructura intragranular (Figura 4.26c).

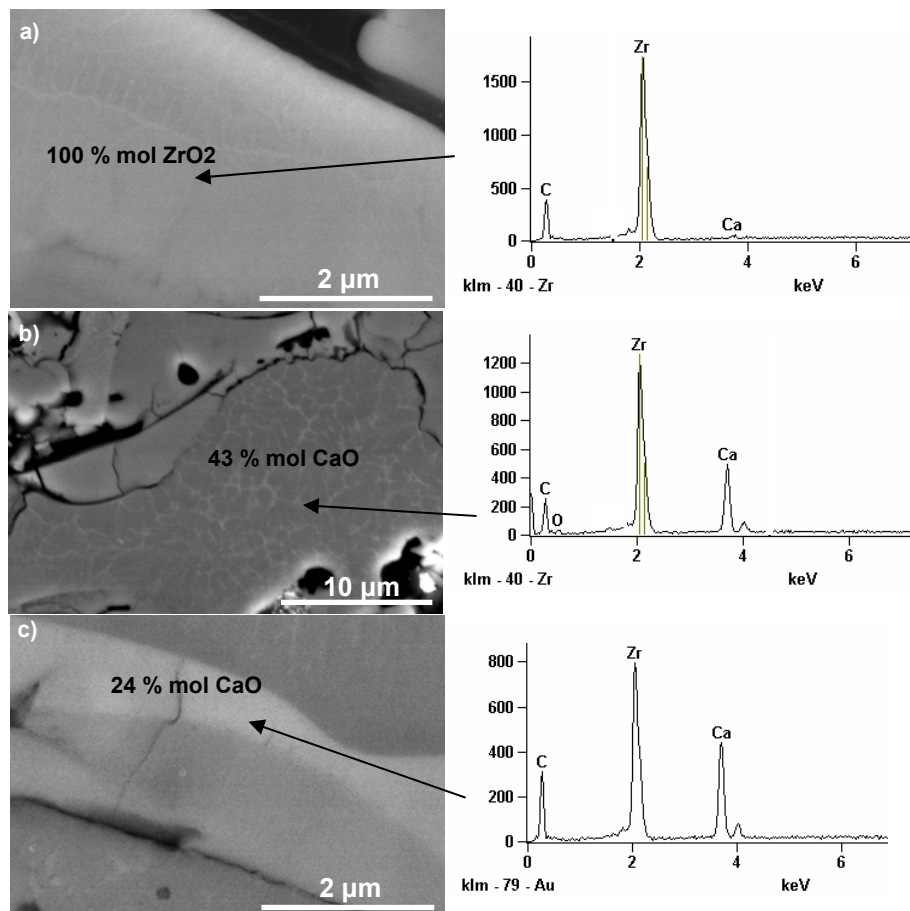


Figura 4.26. Micrografía MEB y EDX de fases claras estudiadas (a) y (b) APS_220 y (c) APS_100.

Las diferencias observadas entre los recubrimientos APS 100 y APS 220 se pueden explicar por la permanencia de las partículas en el plasma. Según los análisis FRX mostrados en la Tabla 4.13, en los recubrimientos de plasma se ha producido la volatilización del CaO significativa, en torno al 3 % (en peso) respecto al contenido del

polvo original, debido a las elevadas temperaturas alcanzadas durante la proyección. Sin considerar la acción de agentes reductores adicionales, la descomposición del CaZrO₃ con volatilización de CaO, según la reacción [4.1],



se produce de forma espontánea sobre los 4000 °C, como se muestra en la Figura 4.27. En esta figura se representa la energía libre de Gibbs de esta reacción en función de la temperatura, determinada usando el programa de cálculo termodinámico *Outokumpu HSC Chemistry (Versión 1.10)*.³¹

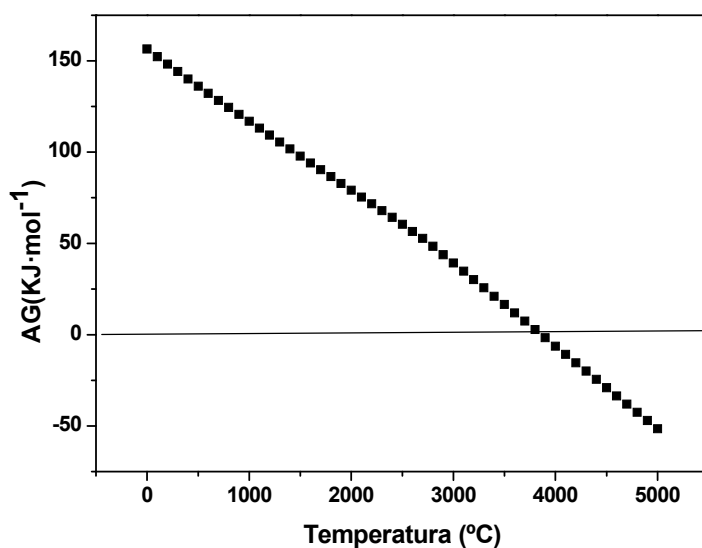


Figura 4.27. Energía libre de Gibbs en función de la temperatura asociada a la descomposición del CaZrO₃ según la reacción [4.1]

Esta volatilización tiene lugar de forma preferente en las partículas localizadas en las zonas más calientes. A la distancia más corta, las partículas están menos tiempo a alta temperatura pero llegan al sustrato a mayor temperatura por lo que se formarán fases blancas metaestables, generalmente amorfas. Al aumentar la distancia de proyección, el tiempo de permanencia a elevada temperatura es mayor de manera que se pueden formar localmente fases de composición 100% ZrO₂. Por otro lado, las gotas fundidas llegan más frías al sustrato lo que explicaría las cristalizaciones de ZrO₂ observadas dentro de las fases con composiciones cercanas al eutéctico. Como se observa en la Tabla 4.13 también se produce una volatilización de SiO₂ lo que explica que en los recubrimientos APS no se detectan fases de color gris oscuro.

Tabla 4.13. Composición química por fluorescencia de rayos-X.

Compuesto	Polvo Original CaZrO ₃ (% peso)	Recubrimiento APS_100 (% peso)	Recubrimiento APS_170 (% peso)	Recubrimiento APS_220 (% peso)
ZrO ₂	67,7 ± 0,3	71,0	70,1	71,1
CaO	30,0 ± 0,2	26,4	27,6	26,7
HfO ₂	1,29 ± 0,02	1,37	1,31	1,37
SiO ₂	0,52 ± 0,02	0,28	0,20	0,17
MgO	0,29 ± 0,02	0,21	0,19	0,20
TiO ₂	0,10 ± 0,02	0,090	0,093	0,092
Al ₂ O ₃	0,076	0,33	0,34	0,31

La dureza de los recubrimientos (Tabla 4.14) se ha calculado igual que para el caso de los recubrimientos por llama, descrito en el apartado 4.3.3 de este Capítulo. Se observa que la microdureza de los recubrimientos APS es similar para todos ellos y ligeramente inferior a la del recubrimiento PT_3100. La porosidad de los recubrimientos, θ , estimada a partir de los valores de dureza usando la ecuación (A.3 del apartado A.4.2 del Anexo) es, por lo tanto, ligeramente superior en los recubrimientos APS que en el PT_3100. Por

otro lado, la porosidad calculada por técnicas de análisis de imagen (A.4.3 del Anexo) muestra valores similares a los estimados a partir de la dureza y confirma que la porosidad del recubrimiento APS_170 es un 26 % más elevada que la del PT_3100.

Tabla 4.14. Valores de microdureza Vickers (carga 2 N) y porosidad deducida de la Ec. (A.6) para los recubrimientos obtenidos por plasma. También se incluye los valores para el recubrimiento PT_3100, y la porosidad calculada por análisis de imagen.

Muestras	Dureza (GPa)	Porosidad (%)	Porosidad (%) A.I
100 mm_APS	4,0 ± 1,0	19,2	-
170 mm_APS	4,0 ± 1,1	19,2	22,0
220 mm_APS	4,5 ± 1,0	17,4	-
PT_3100	4,8 ± 1,5	16,5	17,4

4.5 Conductividad térmica de los recubrimientos

La difusividad térmica se midió por la técnica del pulso láser (A.5.2 del Anexo) en los recubrimientos auto-soportados de CaZrO₃, con espesores entre 600 y 900 μm, obtenidos por APS a distintas distancias de proyección. También se midió la difusividad térmica de un recubrimiento auto-soportado depositado por llama (espesor ~ 500 μm) en las mismas condiciones que PT_3100. Con el fin de modelar el comportamiento térmico de estos recubrimientos se determinó la difusividad térmica del material monolítico denso. Los resultados están representados en función de la temperatura en la Figura 4.28.

En el caso del CaZrO₃ sinterizado, se obtuvo un valor de difusividad térmica a temperatura ambiente de $14 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Este material muestra una disminución de la difusividad con la temperatura hasta 600 °C, observándose un ligero incremento para

temperaturas superiores. Este fenómeno puede deberse a la contribución de la radiación ya que el material no es totalmente opaco. De hecho, en la Figura 4.29 se muestran las curvas incremento de voltaje versus tiempo para dos ensayos realizados a 600 °C y a 800 °C, en las que se puede observar que a 800 °C se produce una transmisión directa del haz.

La difusividad térmica de los recubrimientos es mucho menor que la medida para el material denso, un 70 % para los obtenidos por APS y casi un 90 % para el recubrimiento depositado por llama, medida a temperatura ambiente. La difusividad disminuye gradualmente con la temperatura para los recubrimientos APS, aunque de forma más suave que en el material monolítico, y es prácticamente constante con la temperatura para el de llama. La difusividad térmica medida durante el enfriamiento es menor que la determinada en el calentamiento para temperaturas por debajo de 600 °C, lo que indicaría la aparición de defectos en el recubrimiento. Las diferencias de difusividad entre bajada y subida son similares para los dos recubrimientos de APS (18 % para APS_100 y 24 % para APS_170). En el caso del recubrimiento PT_3100 no se observa este fenómeno, pero sólo se ensayó hasta 600 °C.

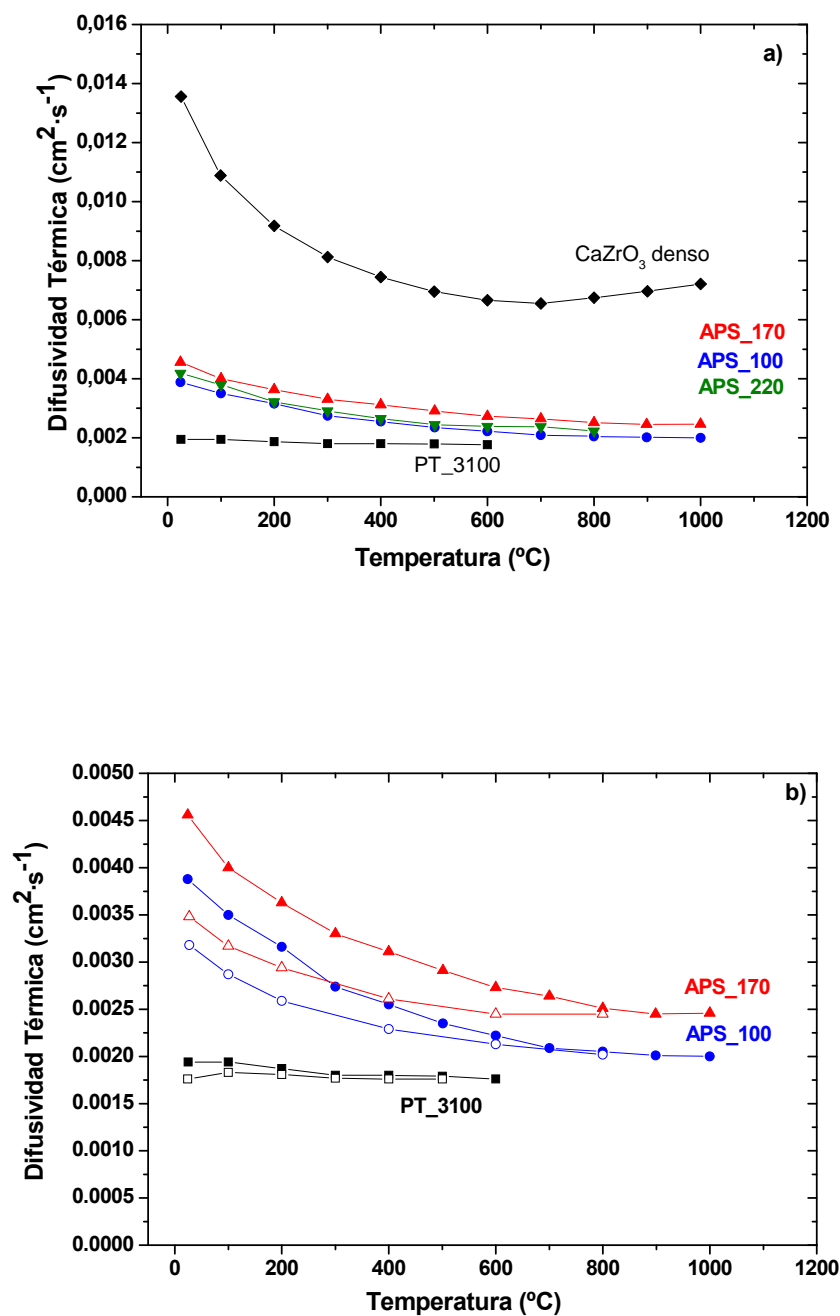


Figura 4.28. Difusividad térmica en función de la temperatura: (a) para el material denso de CaZrO₃ y los recubrimientos depositados por llama y por APS y (b) detalle de las curvas difusividad térmica para algunos de los recubrimientos que incluye 2 rampas de subida (puntos llenos) y bajada (puntos huecos).

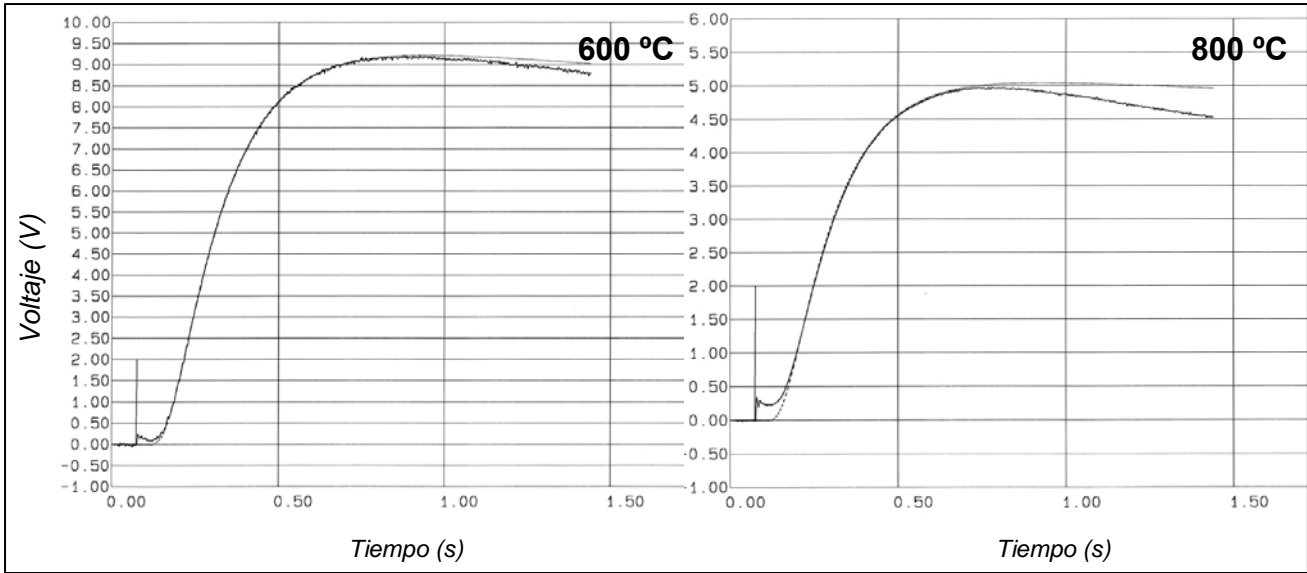


Figura 4.29. Curvas voltaje versus tiempo (a) 600 °C y (b) 800 °C para el material denso.

Cuando se usa la técnica del pulso láser en materiales porosos se produce un error en la medida de la difusividad térmica que depende del tamaño de poro, pudiendo ser importante este error para tamaños por encima de 100 μm .³² Este error está asociado a la penetración del láser en los poros de la superficie de forma que el grosor real, e_{real} , de la muestra es inferior al medido con el tornillo micrométrico, e_{medido} . Como se ha demostrado en estudios previos,³² los datos experimentales de difusividad térmica pueden corregirse considerando la rugosidad superficial máxima (R_z), que nos da una estimación del tamaño de poro en la superficie. Para ello, se asume que el grosor real del recubrimiento es:

$$e_{real} = e_{medido} - 2 \cdot R_z \quad (4.1)$$

La R_z medida, junto con los espesores medidos y corregidos, para cada uno de los materiales ensayados se muestra en la Tabla 4.15. Los valores de difusividad térmica obtenidos usando los espesores corregidos se muestran en la Figura 4.30.

Tabla 4.15. Espesores corregidos y medidos, y rugosidad, R_z , para cada uno de los recubrimientos.

Materiales	e_{real} (mm)	e_{medido} (mm)	$R_z \times 10^{-3}$ (mm)
Denso	1,031	1,043	5,75
PT_3100	0,495	0,566	35,3
APS_100	0,582	0,623	20,2
APS_170	0,908	0,940	16,0
APS_220	0,584	0,617	16,3

El calor específico (c) se calculó en función de la temperatura usando la expresión:

$$c = \sum_i X_i \cdot c_i \quad (4.2)$$

donde X_i e c_i son la fracción en peso y el calor específico, respectivamente, de cada componente i (ZrO₂, CaO). El calor específico del ZrO₂ y el CaO, a cada temperatura, se ha obtenido de las tablas JANAF,³³ y el calculado de la expresión [4.2] para el CaZrO₃ se expone en la Tabla 4.16.

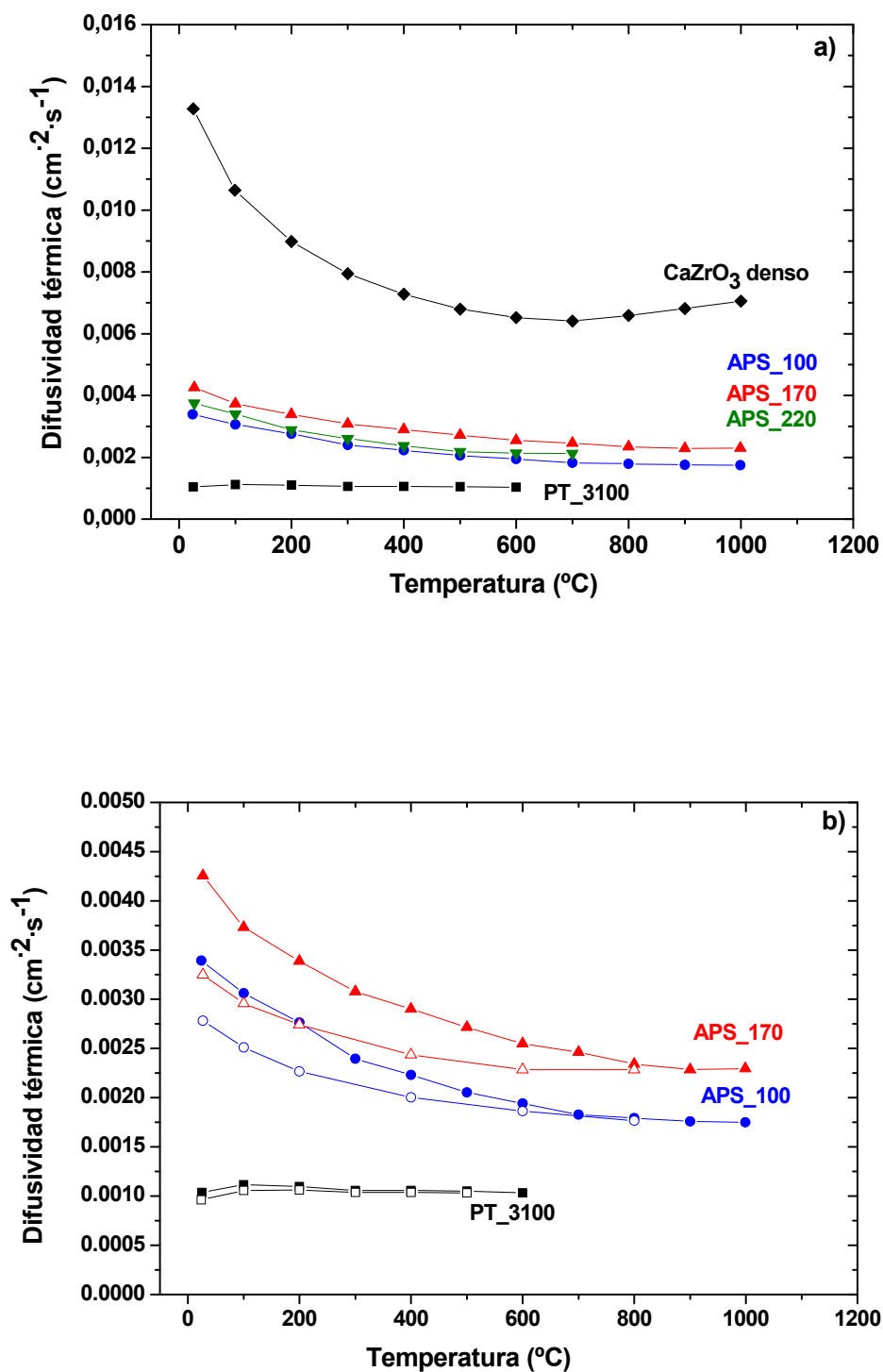


Figura 4.30. Difusividad térmica corregida en función de la temperatura para el material denso, y los recubrimientos de plasma y llama.

Tabla 4.16. Calores específicos del CaO, ZrO₂ y CaZrO₃ para distintas temperaturas.³³

Temperatura (°C)	Cp CaO (J/g·K)	Cp ZrO ₂ (J/g·K)	Cp CaZrO ₃ (J/g·K)
25	0,751	0,469	0,556
100	0,801	0,490	0,586
200	0,850	0,519	0,621
300	0,890	0,547	0,653
400	0,919	0,576	0,681
500	0,939	0,604	0,707
600	0,949	0,633	0,730
700	0,950	0,661	0,750
800	0,940	0,690	0,766
900	0,921	0,718	0,780
1000	0,893	0,746	0,790

A partir de los valores de difusividad térmica corregida, densidad y calor específico, se calcula la conductividad térmica empleando la ecuación $k = \alpha \cdot C_p \cdot \rho$. En la Figura 4.31 están representados los valores obtenidos en función de la temperatura. La conductividad térmica a temperatura ambiente del material denso de CaZrO₃ es 3,3 W·m⁻¹K⁻¹, muy próximo al valor del ZrO₂ estabilizado con 7-8 % en peso de Y₂O₃ (2-3 W·m⁻¹K⁻¹), y superior al único valor encontrado en la literatura para este material (2,2 W·m⁻¹K⁻¹). La dependencia con la temperatura de la conductividad térmica hasta 700 °C del CaZrO₃ es típica de los materiales cerámicos; pudiéndose ajustar a una ecuación del tipo:

$$K = A \cdot T^l + B \quad (4.3)$$

donde A es 514 W·m⁻¹ y B es 1,49 W·m⁻¹·K⁻¹.

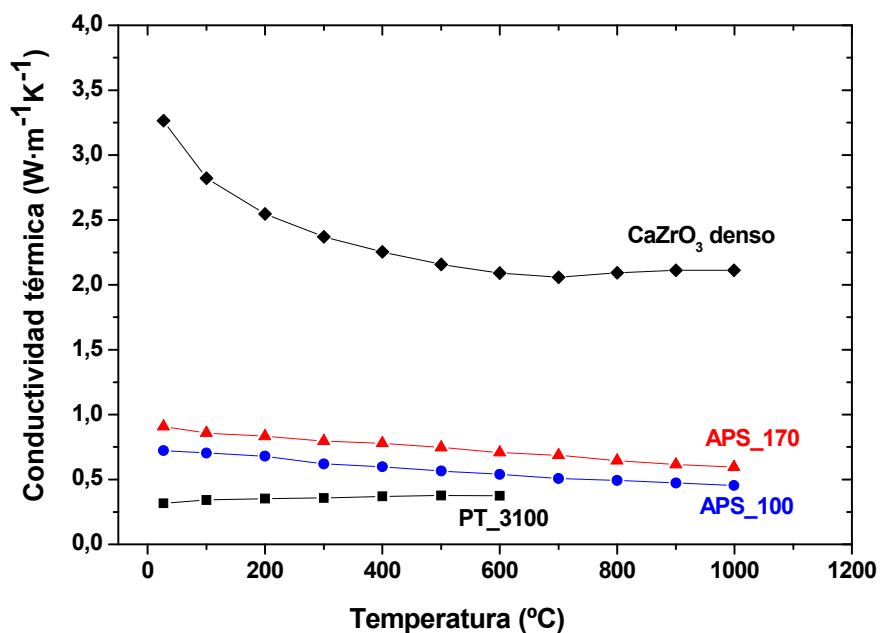


Figura 4.31. Conductividad térmica en función de la temperatura para el material de CaZrO₃ de referencia, el recubrimiento obtenido por llama y los recubrimientos obtenidos por plasma.

Para los recubrimientos auto-soportados de CaZrO₃ se obtienen conductividades térmicas a temperatura ambiente inferiores a las del material denso, un 72 % para los obtenidos por APS y un 90 % para el recubrimiento depositado por llama. De esta forma, los recubrimientos APS tienen valores de conductividad térmica entre 0,6 - 0,8 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$, por debajo de los valores de la conductividad térmica reportados para los recubrimientos TBC de YSZ (0,8-1,7 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$).³⁴ En el caso del recubrimiento depositado por llama los valores son todavía más bajos, de 0,3 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$.

Ya que los porcentajes de porosidad de los recubrimientos son similares (22 % para el recubrimiento APS_220 y 17,4 % para el PT_3100), las diferencias en conductividad térmica observadas sólo se pueden explicar considerando la diferente morfología de los poros. En el siguiente apartado se presenta un modelo sencillo que permite explicar el comportamiento térmico de los recubrimientos de CaZrO₃, tanto de APS como de llama.

4.5.1 Simulación del comportamiento térmico

Para cuantificar las diferencias en la morfología de los poros en ambos tipos de recubrimientos se realizó un estudio por análisis de imagen en el que se midió la porosidad total, y las distribuciones de longitud, anchura y relación de aspecto (R.A) de los poros. En la Figura 4.32, se muestran dos imágenes digitalizadas de la sección transversal de los recubrimientos PT_3100 y APS_170, en las que se puede observar claramente la diferente morfología de los poros.

Como se puede ver en las graficas de la Figura 4.33, existen diferencias importantes en las distribuciones de longitud y relación de aspecto de los poros de ambos recubrimientos, que se desplazan hacia valores más altos en el caso del recubrimiento obtenido por llama.

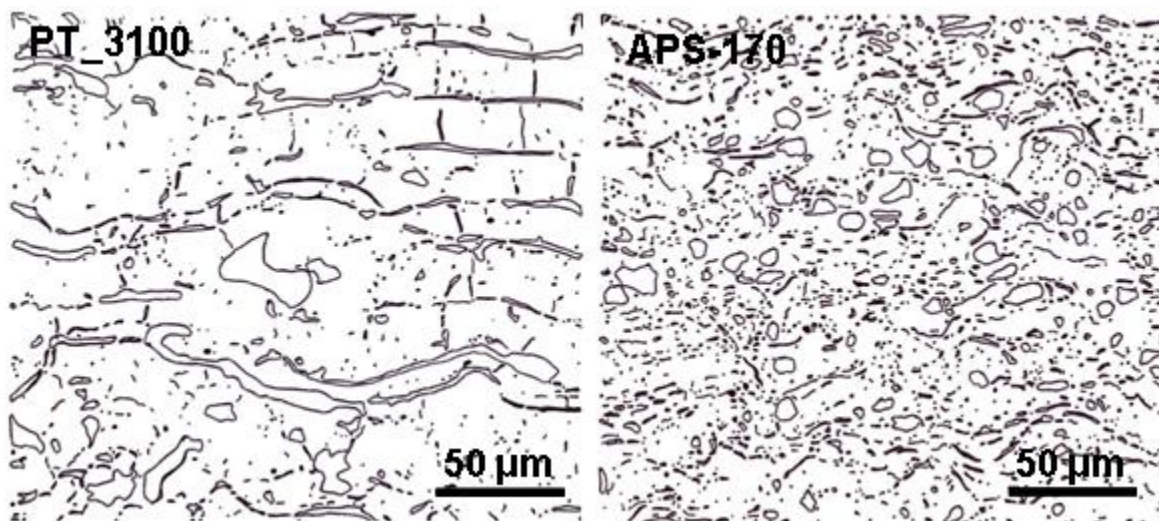


Figura 4.32. Micrografías digitalizadas de la sección transversal de los recubrimientos con diferente R.A.

La Figura 4.33c muestra la relación entre la R.A. y la longitud de los poros de los dos recubrimientos. De acuerdo con la gráfica de la Figura 4.33b, las mayores diferencias en R.A se encuentran entre 2,5 y 4,5. Asumiendo que la porosidad alargada está formada por los poros cuya relación de aspecto es mayor de 4,5, el recubrimiento obtenido por plasma muestra una porosidad prácticamente esférica (92 %). Hay que tener en cuenta que los poros que más van a afectar al comportamiento térmico de los recubrimientos van a ser los mayor longitud. En la Figura 4.33c se ve que las mayores diferencias entre ambos recubrimientos se refieren a los poros con longitud por encima de las 15 μm . Los recubrimientos de llama presentan un porcentaje de porosidad total del 17,4 % con un 32 % de los poros con relación de aspecto superior a 4,5, la mayoría de

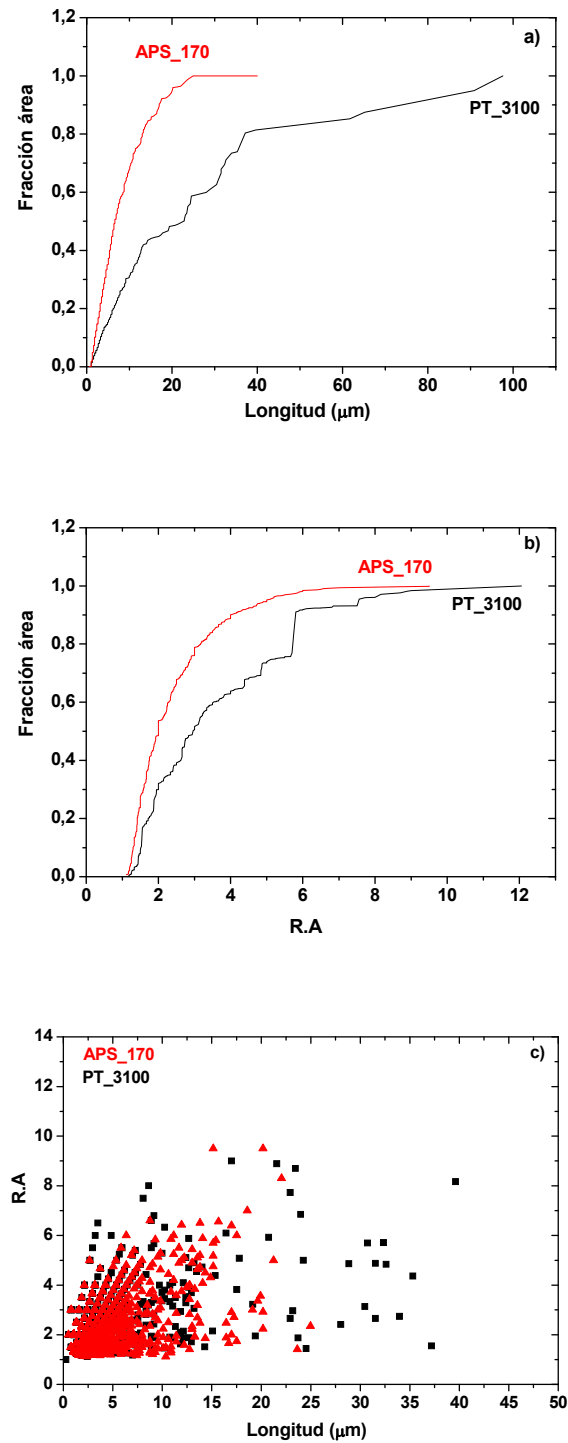


Figura 4.33. (a) Longitud de los poros, (b) R.A. y (c) relación entre la longitud y el R.A. de los poros para los recubrimientos PT_3100 y APS_170.

ellos (90%) con longitud superior a 15 μm . En los caso de los recubrimientos APS, la porosidad total es ligeramente superior (22 %) y sólo el 8% de los poros tienen relaciones de aspecto por encima de 4,5 y el 75 % de ellos tienen longitud por encima de 15 μm .

Tabla 4.17. Valores de la porosidad total, fracción de ésta que tiene R.A >4 y la que cumple R.A >4 y L > 15 μm .

Muestras	θ_{Total} (%)	$\theta_{\text{RA}>4}$	$\theta_{\text{RA}>4;L>15\mu\text{m}}$
PT_3100	17,4	0,32	0,29
APS_170	22,0	0,08	0,06

El comportamiento térmico de los recubrimientos se ha simulado considerando que la microestructura del material puede modelarse según la Figura 4.34. De esta forma, se considera que el recubrimiento esta formado por dos capas, la capa L₁ correspondería al material de CaZrO₃ junto con los poros considerados esféricos y la capa L₂ correspondería a la porosidad alargada definida como aquella que cumple R.A. > 4,5.

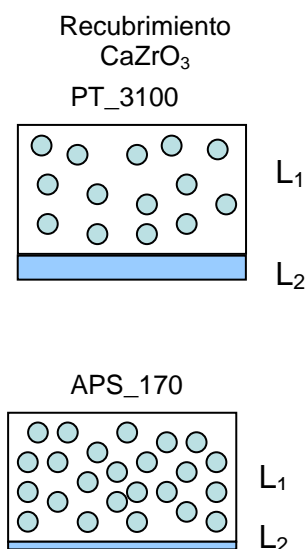


Figura 4.34. Esquema de la microestructura de los recubrimientos PT_3100 y APS_170.

La conductividad térmica de la capa L₁ se puede deducir utilizando la ecuación de Klemens:³⁵

$$K_{L1} = K_0 \left(1 - \frac{4}{3}\theta\right) \quad (4.4)$$

donde θ es la fracción volumétrica de porosidad y K_0 es la conductividad del material totalmente denso. Para calcular K_0 se aplicó esta misma ecuación para el material sinterizado, ya que tenía una fracción de porosidad del 0,017. De esta forma, la conductividad térmica a temperatura ambiente de un material totalmente denso es 3,34 W·m⁻¹K⁻¹, prácticamente igual al medido para el material sinterizado (3,26 W·m⁻¹K⁻¹). Aplicando la ecuación (4.4) a los recubrimientos, con K_0 el valor del material totalmente denso y θ la fracción de porosidad esférica (Tabla 4.17) se obtienen los valores recogidos en la Tabla 4.18 para la conductividad térmica de la capa L₁ a temperatura ambiente.

Tabla 4.18. Conductividad térmica (W·m⁻¹·K⁻¹) a temperatura ambiente estimada para la capa L₁ y para los recubrimientos según la Ec. (4.5); se incluyen los valores experimentales

Recubrimiento	K _{L1}	K _{rec}	K _{exp}
Llama	2,81	0,29	0,32 ± 0,03
Plasma	2,44	0,73	0,91 ± 0,09

Por otro lado, la conductividad térmica de la capa L₂ sería la misma para ambos recubrimientos, la del gas argón, ya que las medidas de difusividad se realizaron en este medio. La conductividad térmica efectiva del recubrimiento se modeló considerando el sistema de dos capas de la Figura 4.34 y aplicando la ecuación de conducción de calor para un circuito de resistencias térmicas en serie:³⁶

$$\frac{1}{K_{rec}} = \frac{1-x_{L2}}{K_{L1}} + \frac{x_{L2}}{K_{L2}} \quad (4.5)$$

donde K_{rec} es la conductividad térmica efectiva del recubrimiento, x_{L2} es la fracción de poros alargados, K_{L1} es la conductividad térmica de la capa L_1 y K_{L2} la conductividad térmica del argón. Los valores obtenidos de esta ecuación en el caso de temperatura ambiente (Tabla 4.18) muestran un buen acuerdo con los datos experimentales, especialmente para el recubrimiento obtenido por proyección por llama. En el caso del recubrimiento APS, el valor calculado es inferior al medido experimentalmente, lo que podría deberse a que el valor de porosidad medido por análisis de imagen está subestimado porque el tamaño de los poros es muy inferior, lo que dificulta su determinación.

La conductividad térmica también se puede simular en función de la temperatura considerando las dependencias con la temperatura de las conductividades de la capa L_1 y del argón. Para obtener los valores de conductividad de la capa L_1 se aplicó la ecuación (4.4) a los correspondientes datos experimentales, de forma similar a como se hizo para temperatura ambiente. El resultado se recoge en la Figura 4.35. Para la conductividad del argón en función de la temperatura se consideró el ajuste mediante mínimos cuadrados de diversos datos experimentales propuesto en la literatura:³⁷

$$k_{argón} = 0,0017\sqrt{T} - 0,0112 \quad (4.6)$$

De esta forma, introduciendo estos valores en la ecuación 4.5, se obtienen las dos curvas mostradas en la Figura 4.35, que no guardan completo acuerdo con los datos

experimentales. El ajuste es mejor en el caso del recubrimiento PT_3100 que para el APS_170, este último muestra una bajada significativa con la temperatura que no está de acuerdo con el modelo. Estas diferencias se pueden explicar teniendo en cuenta los cambios microestructurales que tienen lugar a elevada temperatura. Como ejemplo, en la Figura 4.36 se muestran micrografías MEB de los recubrimientos PT_3100 y APS_100 mm tratados a 1000 °C durante 12 h. En ellas se observa un aumento significativo del porcentaje de porosidad alargada, especialmente en el recubrimiento obtenido por APS, que justificaría la falta de acuerdo entre los datos experimentales y el modelo propuesto.

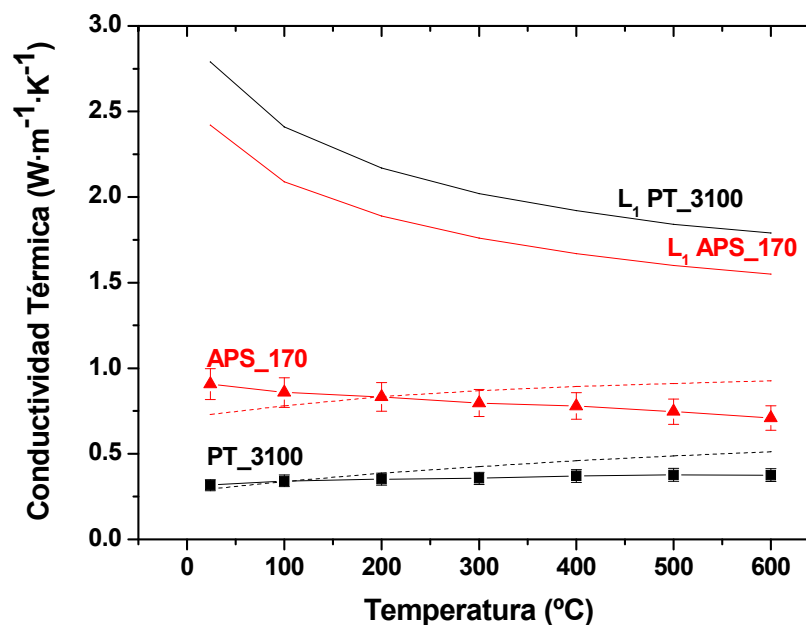


Figura 4.35. Conductividad térmica frente a la temperatura simulada para la capa L₁ y para el recubrimiento (líneas discontinuas) junto con los datos experimentales (símbolos), para el caso del PT_3100 y APS_170.

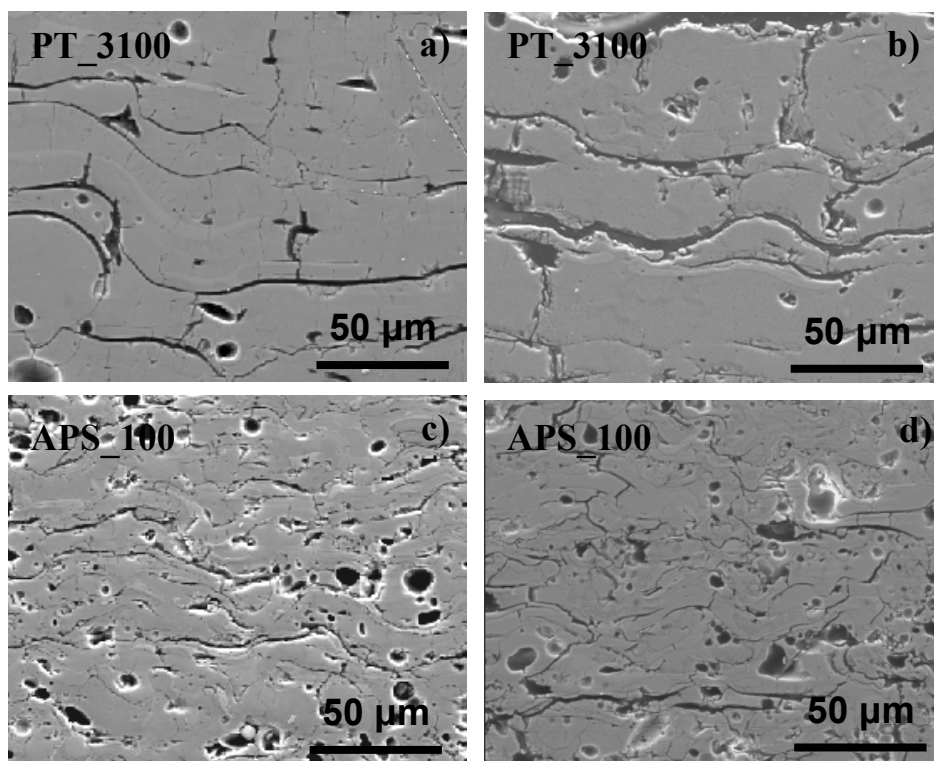


Figura 4.36. Micrografías MEB de los recubrimientos PT_3100 y APS_100, sin tratar (a) y (c) y tratados a 1000 °C durante 12 h (b) y (d).

4.6 Evolución de la microestructura de CaZrO_3 con la temperatura.

4.6.1 Ensayos isotermos a alta temperatura

En este apartado se analiza el comportamiento de los recubrimientos cerámicos de CaZrO_3 fabricados mediante llama y APS frente a diferentes tratamientos térmicos, para predecir así los posibles cambios microestructurales y de fases en el recubrimiento durante su puesta en servicio. Según se ha descrito en el Capítulo 3 (Procedimiento Experimental), se han realizado tratamientos térmicos, en horno, a temperaturas entre 1000 y 1200 °C durante 12 horas, de los recubrimientos PT_3100, APS_100 y APS_220.

Los diagramas DRX de los recubrimientos PT_3100 tratados térmicamente se muestran en la Figura 4.37. No se observa ninguna variación en cuanto a la composición de fases y la orientación preferente del o-CaZrO_3 , sólo un ligero aumento en la intensidad de los picos de c-ZrO_2 comparados con los de o-CaZrO_3 , en el recubrimiento tratado a $1200\text{ }^\circ\text{C}$, como se refleja en la Tabla 4.19, en la que se observa que la relación de intensidades de DRX de los picos correspondientes a los planos (111) de la c-ZrO_2 y del plano (121) del CaZrO_3 aumenta desde 0,25 en el recubrimiento sin tratar hasta 0,33 para el tratado a $1200\text{ }^\circ\text{C}$.

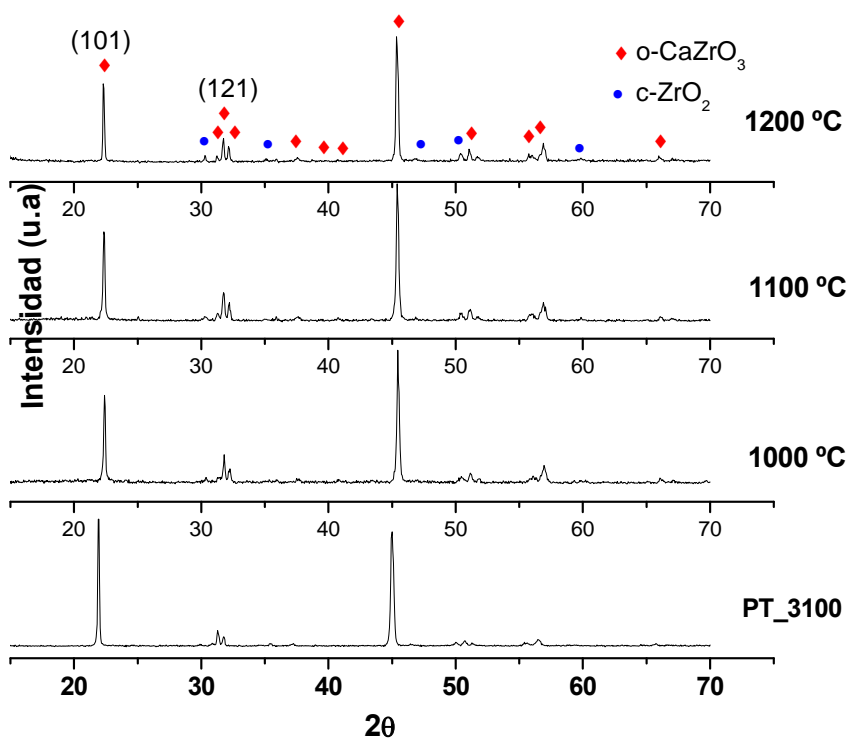


Figura 4.37. Diagramas DRX del recubrimiento de CaZrO_3 (PT_3100) tratado térmicamente a diferentes temperaturas durante 12 horas.

Tabla 4.19. Relación de intensidades de DRX de los picos correspondientes a los planos (111) de la c-ZrO₂ y del plano (121) CaZrO₃ para el recubrimiento PT_3100.

Muestras	I _{ZrO2} /I _{CaZrO3}
PT_3100	0,25
PT_3100_1000 °C	0,24
PT_3100_1100 °C	0,20
PT_3100_1200 °C	0,37

En la Figura 4.38 se muestran las secciones transversales del recubrimiento obtenido por llama, PT_3100, tratado a las diferentes temperaturas. En todos los casos, se observan gran cantidad de grietas laminares a lo largo del recubrimiento. Aunque se observan algunas cristalizaciones de las fases claras con 40 % CaO en el recubrimiento tratado a 1100 °C, estas son mucho más evidentes para el tratado a 1200 °C (Figura 4.38f). Estas cristalizaciones corresponderían al ZrO₂-cúbico, de acuerdo con los resultados de DRX que mostraban un pequeño aumento en la intensidad de los picos de difracción correspondientes a esta fase. Además, la localización de las fases con 40 % CaO en el diagrama de equilibrio ZrO₂-CaO (Figura 4.16) indica que son fases amorfas metaestables que en el equilibrio cristalizarían en ZrO₂ cúbico con 20 % molar de CaO en solución sólida y o-CaZrO₃. Algunas de las fases más claras no muestran cristalizaciones. Estas fases presentan una relación molar CaO:ZrO₂ de ~ 20:80 y, por lo tanto, se podrían asociar a granos de ZrO₂ de estructura cúbica presentes en el recubrimiento antes del tratamiento térmico.

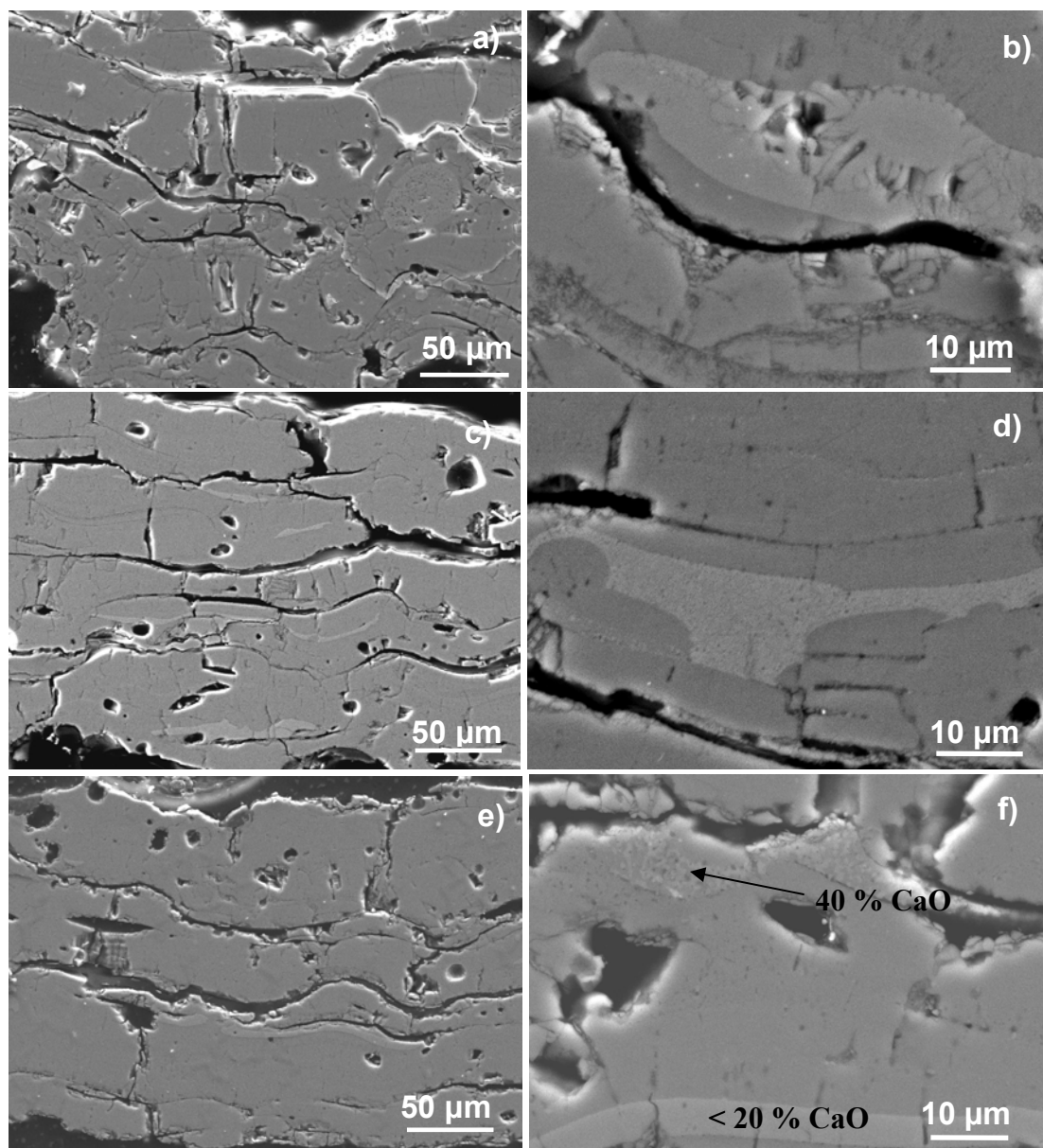


Figura 4.38. Micrografías MEB de las secciones transversales de los recubrimientos PT_3100 de CaZrO_3 tratados térmicamente: a-b) 1000 °C, c-d) 1100 °C y e-f) 1200 °C.

En el recubrimiento tratado a 1200 °C se aprecia claramente la formación de cristales, además de en las fases claras, en la fase matriz de relación molar $\text{CaO}:\text{ZrO}_2$ de 50:50, así como una microporosidad asociada al proceso de cristalización, como se muestra en el detalle de la Figura 4.39. Los espectros EDX realizados en las diferentes zonas muestran

que las áreas de matriz que cristalizan tienen pequeñas cantidades de Al y Si. Por tanto, estas fases corresponderían a fases amorfas formadas debido al rápido enfriamiento del proceso proyección térmica, que durante el tratamiento térmico cristalizarían formando CaZrO_3 y ZrO_2 , con segregación de las impurezas en borde de grano (fase gris en la micrografía de la Figura 4.39). Las áreas de matriz en las que no se observan cristalizaciones presentan composición $\text{CaO}:\text{ZrO}_2$ molar de 1:1 y por lo tanto serían fases de CaZrO_3 que ya eran cristalinas antes de los tratamientos.

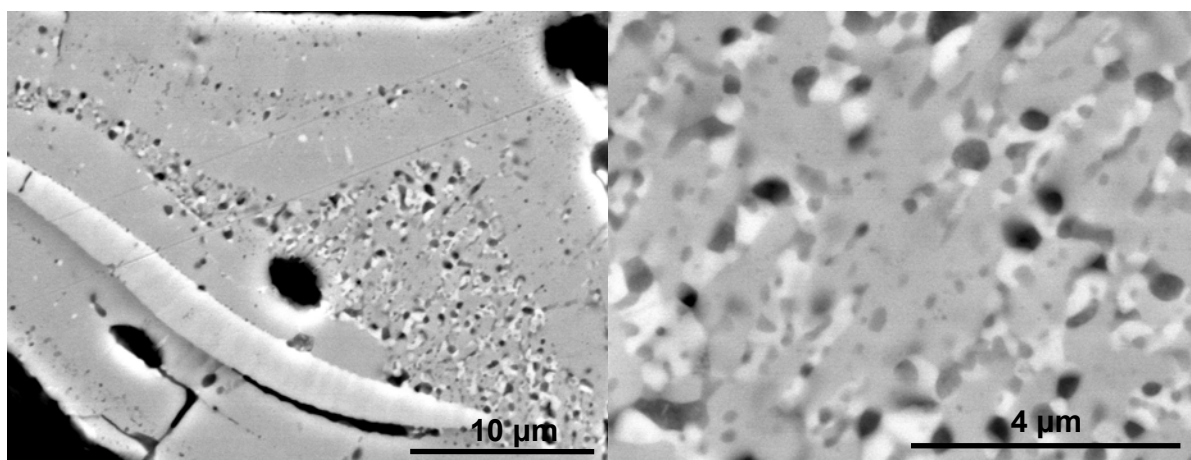


Figura 4.39. Detalle de las micrografías MEB del recubrimiento PT_3100 tratado a 1200 °C.

En el caso de APS, se estudiaron los recubrimientos proyectados a 10 y 22 cm (APS_100 y APS_220) ya que se constató que tenían muy diferente contenido de fases claras, cuyo rango de composición EDX era, también, diferente (Figura 4.25). Esto hace prever que los dos recubrimientos van a presentar distinto comportamiento desde el punto de vista de la cristalización, como efectivamente se comprobó por DRX (Figura 4.40). En la Figura 4.40a se observa un fuerte aumento de los picos correspondientes al ZrO_2 cúbico cuando

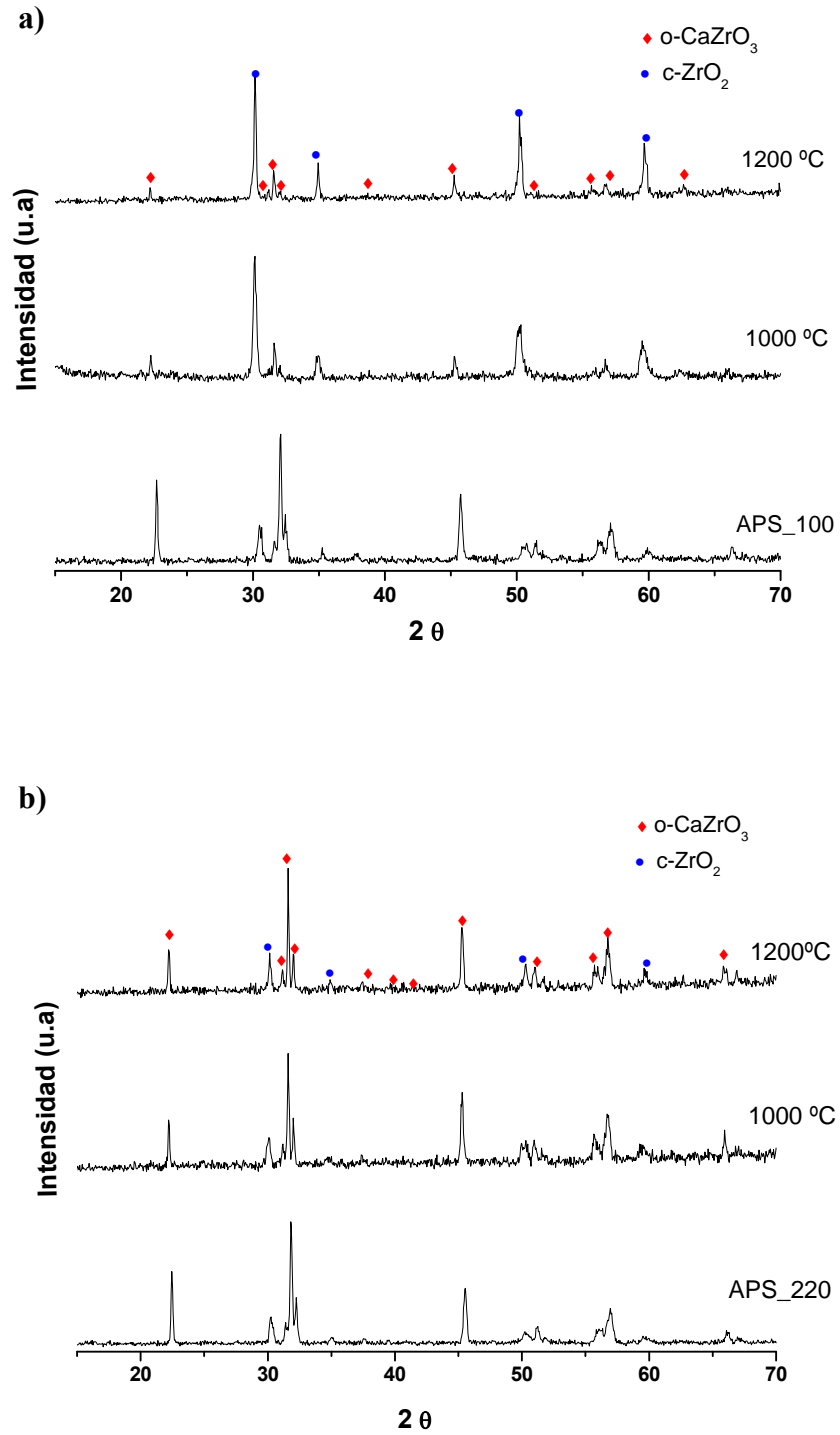


Figura 4.40. Diagramas de DRX de los tratamientos térmicos correspondientes a: (a) APS_100 y (b) APS_220.

el recubrimiento proyectado a 10 cm se trata a 1000 y 1200 °C. Este aumento se refleja de forma semicuantitativa en la Tabla 4.20 comparando las intensidades del pico de difracción correspondiente al plano (111) del ZrO₂ cúbico y la intensidad del pico correspondiente al plano (121) del o-CaZrO₃. Por el contrario, no se apreciaban diferencias significativas en las intensidades de los picos de DRX de las distintas fases cuando se trata térmicamente el recubrimiento proyectado a mayor distancia (Figura 4.40b). Teniendo en cuenta que el porcentaje de CaO que se volatiliza es el mismo en ambos recubrimientos (Tabla 4.13), el distinto comportamiento del recubrimiento APS_100 sólo se podría explicar considerando que contiene inicialmente mayor cantidad de fase amorfa y que, además, se produce una cristalización preferente de la fase c-ZrO₂.

Tabla 4.20. Relación de intensidades de DRX de los picos correspondientes a los planos (111) de la c-ZrO₂ y del plano (121) CaZrO₃ para los recubrimientos APS.

Muestras	I _{ZrO2} /I _{CaZrO3}
APS_100	0,33
APS_100_1000°C	3,33
APS_100_1200°C	3,33
APS_220	0,25
APS_220_1000°C	0,33
APS_220_1200°C	0,33

De hecho, el estudio de MEB-EDX realizado en los recubrimientos sin tratar mostró que el proyectado a 22 cm contenía fases blancas de composición 100 % ZrO₂ que en principio corresponderían a ZrO₂ cristalina, y que en alguna de las fases con contenidos del 40 % en moles de CaO ya se apreciaban algunas cristalizaciones (Figura 4.25), lo que se asoció a que las partículas alcanzaban el sustrato a menor temperatura por lo que tenían más posibilidades de cristalizar. Sin embargo, en el recubrimiento APS_100 la composición de las fases claras se encontraba en el rango 19 a 44 % en moles de CaO, por lo que parecen ser fases amorfas metaestables. El estudio MEB-EDX realizado en los recubrimientos APS tratados confirma estas observaciones:

- En ambos recubrimientos el proceso de cristalización es más significativo para el tratamiento a 1200°C (Figure 4.41).
- La sección transversal de los recubrimientos tratados (Figura 4.41) muestra un aumento de la cantidad y el tamaño de las grietas laminares y perpendiculares, especialmente en el recubrimiento APS_100. Estas grietas son consecuencia de los cambios de volumen asociados al proceso de cristalización y, por tanto, el recubrimiento APS_100 sería en él que este proceso es más significativo, y se confirmaría que es el inicialmente más amorfo. Este aumento de la apertura de las grietas justificaría la disminución de conductividad térmica observada en los recubrimientos durante la bajada después de la medida a 1000 °C.

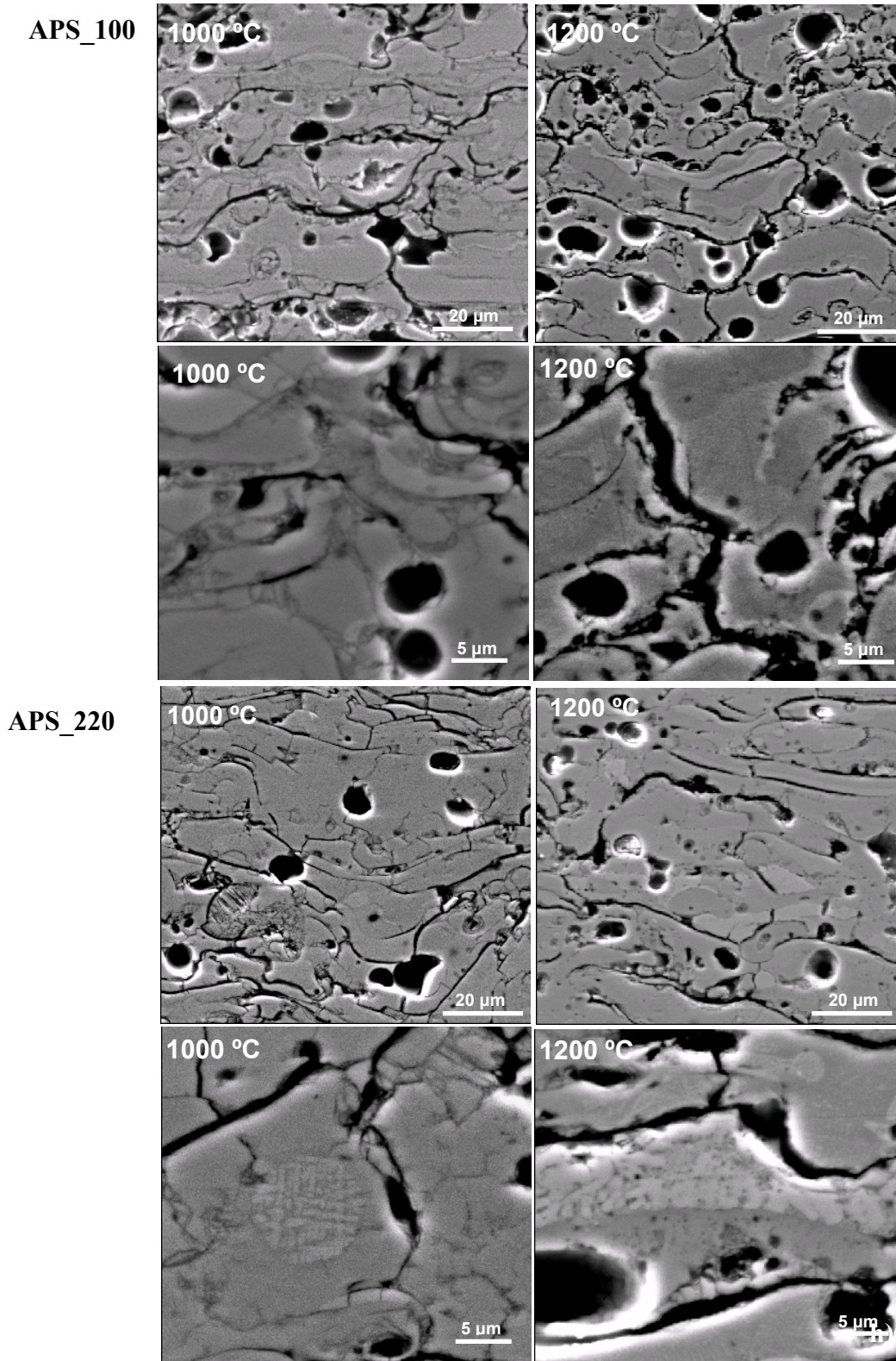


Figura 4.41. Micrografías MEB de las secciones transversales de los recubrimientos APS_100 y APS_220 tratados térmicamente a 1000 °C y 1200 °C.

- Al igual que ocurría en los recubrimientos depositados por llama, las cristalizaciones (Figura 4.41) se producen en los granos claros con composiciones en torno al 40 % y llevan asociada la aparición de cierta microporosidad interfacial.
- Se observan fases claras lisas de composición cercana al límite de solución sólida de CaO en c-ZrO₂ (20 mol%) (Figura 4.42a). Estas fases ya serían cristalinas antes del tratamiento térmico.
- En general, podríamos decir que el recubrimiento APS_220 era más cristalino antes del tratamiento térmico debido a que las gotas sufren un enfriamiento mayor antes de alcanzar el sustrato (2504 ± 75 °C) y han tenido tiempo de cristalizar.

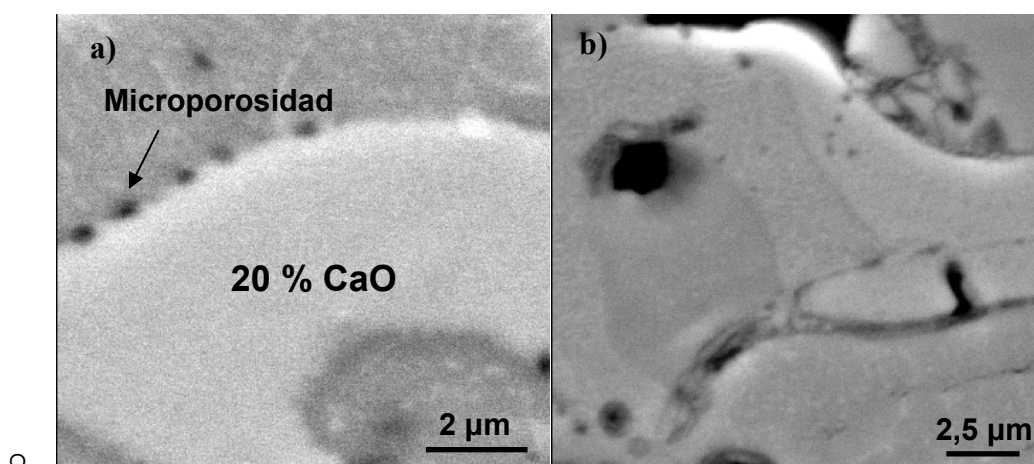


Figura 4.42. Detalle de las cristalizaciones en el recubrimiento APS_220 tratado térmicamente a 1200 °C.

4.6.2. Resistencia al ciclado térmico

En este apartado se analizan los cambios producidos en los recubrimientos de CaZrO₃ obtenidos por proyección con llama después de sufrir ciclos térmicos acelerados, simulando las condiciones de operación de las turbinas.³⁸ El ciclado térmico de los recubrimientos se ha realizado como se describe en el apartado 3.3.3 del Capítulo 3. Las condiciones de los ensayos realizados se describen en la Tabla 4.21, en la que también se recogen las temperaturas máximas y mínimas registradas, así como el gradiente de temperatura del choque térmico.

Tabla 4.21. Condiciones del ciclado térmico de los recubrimientos.

Ensayo Ciclado térmico	Tiempo de permanencia fuente (s)	Ciclos/min	Número total de ciclos	Tmax (°C)	Tmin (°C)	ΔT (°C)
1	0	5	100	959	430	530
2	5	2,5	25	1169	375	794
3	5	2,5	100	1250	270	980

Los recubrimientos sometidos al Ensayo 1, menos agresivo, no sufrieron degradación aparente, como se puede observar en las Figuras 4.43 a y b. En el segundo ensayo, se observó que ambos recubrimientos se delaminaron durante el primer choque realizado. Además, ambos sufrieron una delaminación similar (Figura 4.44) y no se observó ningún avance en la degradación durante los siguientes ciclos. Por este motivo, parece claro que estos dos recubrimientos tenían algún defecto intrínseco que se produjo durante la proyección.

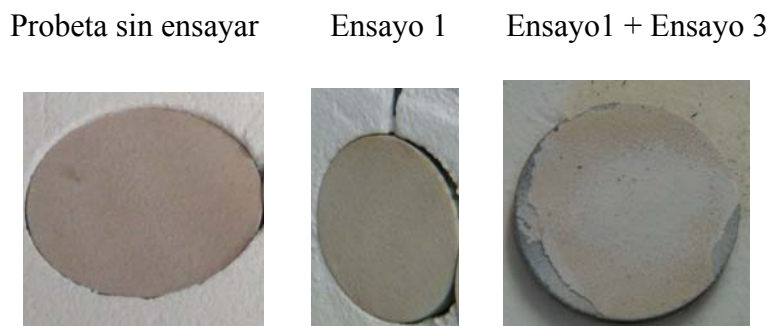


Figura 4.43. (a) Probeta sin ensayar, (b) Ensayo 1 y (c) Ensayo 1 + Ensayo 3.

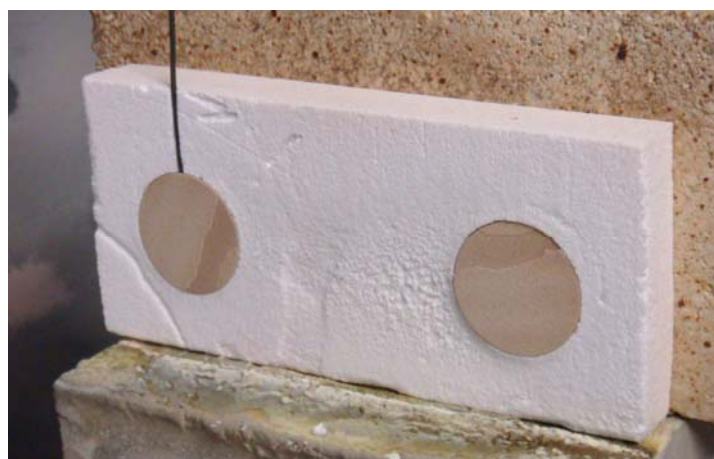


Figura 4.44. Probetas del Ensayo 2.

En el tercer caso, se ensayaron dos recubrimientos, uno de ellos ya se había sometido a 100 ciclos en las condiciones del Ensayo 1, por lo que en total estuvo sometido a 200 ciclos. En la Figura 4.45 se muestran ambos recubrimientos una vez ensayados; se puede observar que ninguno de ellos ha sufrido una degradación catastrófica, sólo se aprecia una pequeña delaminación en los bordes del recubrimiento sometido a 200 ciclos, debido a que es donde se concentran las mayores tensiones y defectos.³⁸ En la Figura 4.45 también se aprecia diferente coloración en el centro y en la corona exterior de ambas probeta. Este cambio coloración se corresponde a un cambio en la morfología superficial,



Figura 4.45. Fotografía del aspecto de los recubrimientos después del ciclado térmico.

como se observa en la micrografías M.O.L.R de la Figura 4.46. La parte central presenta un aspecto más vítreo y continuo en ambos recubrimientos, mientras que en la corona exterior se aprecia un reticulado homogéneo que podría asociarse al desarrollo de grietas superficiales debido a los severos choques térmicos sufridos, de casi $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ en pocos segundos.

La observación en el MEB confirma que este reticulado corresponde a la formación de una red de grietas superficiales bien definidas (Flecha en la Figura 4.47). El número de celdas y su tamaño depende de la severidad del choque térmico, como se ha visto en materiales monolíticos de mullita.³⁹ En cualquier caso, estas grietas no han dado lugar a la delaminación del recubrimiento, a pesar de los severos choques sufridos ($1000\text{ }^{\circ}\text{C}$).

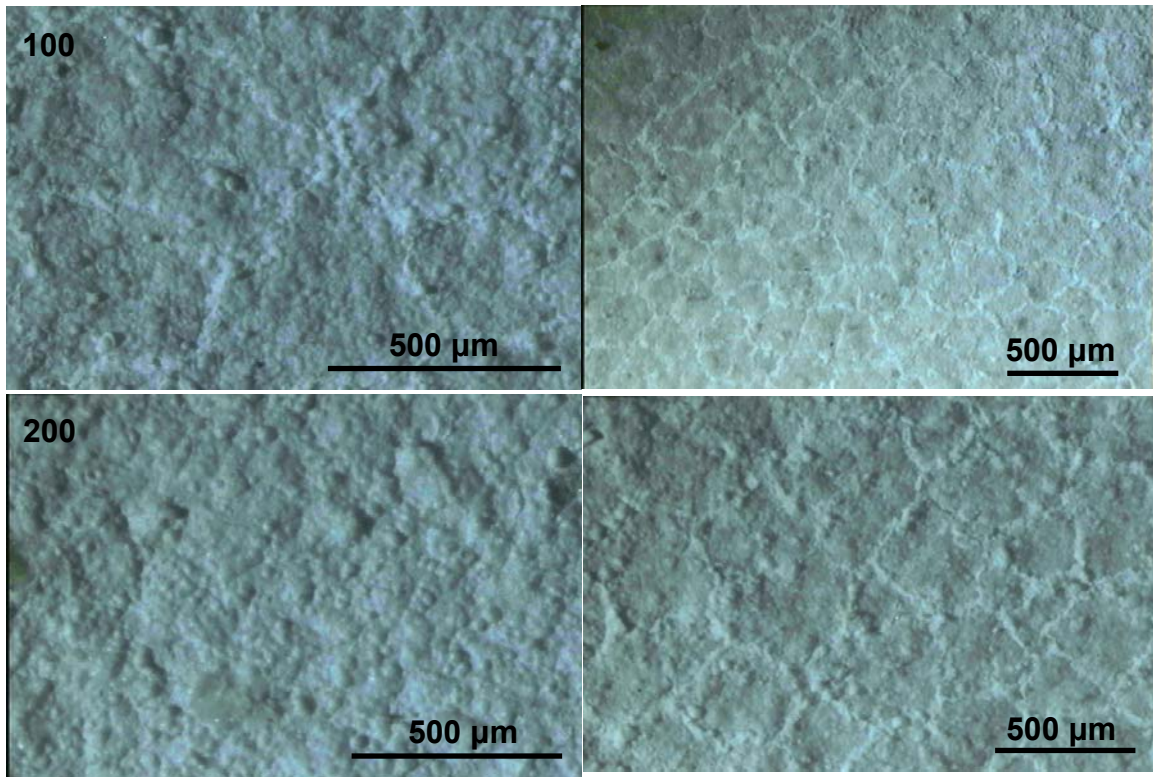


Figura 4.46. Micrografías M.O.L.R de la superficie de los recubrimientos expuestos a 100 y 200 ciclos térmicos.

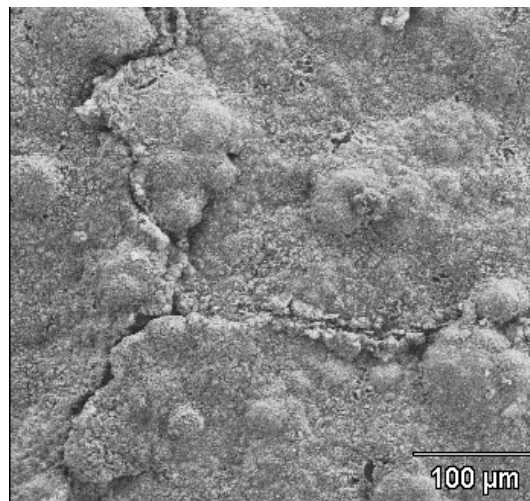


Figura 4.47. Micrografía MEB de la superficie del recubrimiento PT_3100 después de 100 ciclos.

La observación de las superficies cicladas a mayores aumentos (Figura 4.48b,c) muestra que ha desaparecido la estructura típica de gotas fundidas y aplastadas de los recubrimientos sin tratar (Figura 4.48a), y se aprecian granos que, según las zonas, aparecen revelados (Figura 4.48b), de forma similar a lo ocurre después de un revelado térmico excesivo, o inmersos en una fase de aspecto vítreo (Figura 4.48c).

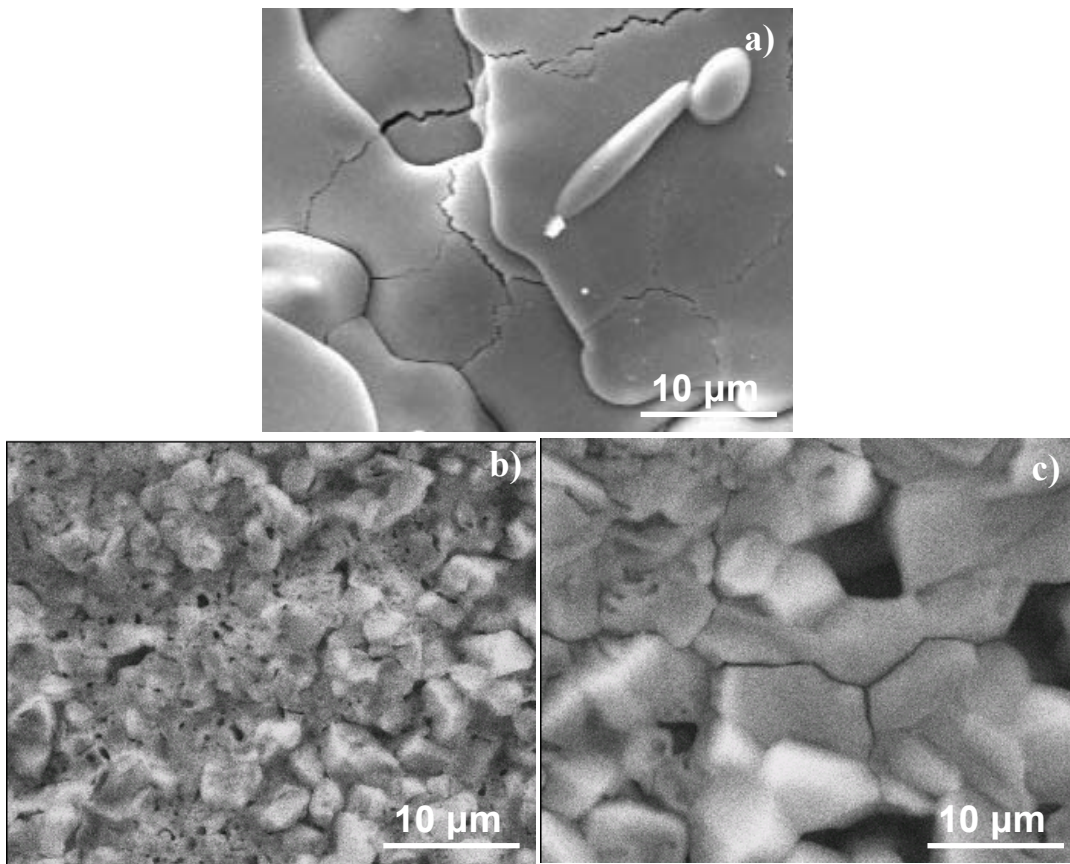


Figura 4.48. Detalles a más aumentos de las micrografías MEB de la superficie del recubrimiento después de un tratamiento de 100 ciclos.

4.7. Conclusiones

Se ha demostrado que el material denso de CaZrO_3 presenta una conductividad térmica cercana a la de las soluciones sólidas de ZrO_2 (YSZ), habitualmente empleadas en recubrimientos TBCs. Esta propiedad, junto con su coeficiente de expansión térmica y su elevado punto de fusión, hace que este compuesto sea un candidato idóneo para aplicaciones de alta temperatura.

Es posible fabricar recubrimientos de o-CaZrO_3 utilizando la proyección térmica con llama oxiacetilénica y con plasma atmosférico, sin embargo, la microestructura de los recubrimientos obtenidos es muy dependiente de la técnica empleada.

La técnica convencional y económica de la proyección térmica con llama oxiacetilénica permite fabricar recubrimientos de o-CaZrO_3 con $\sim 15\%$ de porosidad, que muestran conductividad térmica mucho más baja que la reportada para TBCs de YSZ. Las bajas temperaturas de la llama, comparado con el caso del plasma, permiten evitar el empleo de refrigeración, lo que hace que estos recubrimientos estén más texturados y cristalizados que los obtenidos por plasma.

Los recubrimientos de CaZrO_3 proyectados por plasma atmosférico son más amorfos debido a las altas temperaturas alcanzadas por las partículas, que hacen necesario el uso de refrigeración. Estas altas temperaturas también son la causa de la volatilización de CaO observada en los recubrimientos proyectados con esta técnica. La volatilización de CaO sólo afecta a determinados agregados, que varían su composición de forma notable llegando incluso a formar gotas con composición 100% ZrO_2 . Estos recubrimientos

presentan porosidad mayoritariamente esférica, lo que se ha comprobado que es menos efectivo a la hora de reducir la conductividad térmica.

El comportamiento térmico de los recubrimientos obtenidos por ambas técnicas se puede simular utilizando un modelo simple de resistencias térmicas en serie, teniendo en cuenta la distinta morfología de los poros.

Los recubrimientos de CaZrO_3 proyectados con llama han mostrado muy buena resistencia al ciclado térmico, soportando hasta 200 choques térmicos severos de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ sin delaminación. En estos ensayos se han alcanzado temperaturas máximas en la superficie del recubrimiento de $1300\text{ }^\circ\text{C}$, enfriándose a $300\text{ }^\circ\text{C}$ en 5 segundos.

4.8 Bibliografía

1. Y. Suzuki, P.E.D. Morgan, T. Ohji, "New uniformly porous CaZrO₃/MgO composites with three-dimensional network structure from natural dolomite", *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 (8) (2000) 2091.
2. A. De Petris, F. Ricciardiello, O. Sbaizero, "Mechanical properties of polycrystalline CaZrO₃", *Powder Metall. Int.*, 18 (1986) 427.
3. M. Pollet, S. Marinel, G. Desgardin, "CaZrO₃, a Ni-Co-sinterable dielectric material for base metal-multilayer ceramic capacitor applications", *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 119.
4. D. Janke, *Metall. Trans.*, B 13B (1982) 227.
5. S. Yamaguchi, K. Kobayasi, T. Higuchi, S. Shin, Y. Iguchi, "Electronic transport properties and electronic structure of InO_{1.5}-CaZrO₃", *Solid State Ionics*, 136-137 (2000) 305.
6. V.S. Stubican, S.P. Ray, "Phase equilibria and ordering in the system ZrO₂-CaO", *J. Am. Ceram. Soc.*, 60 (11-12) (1977) 534.
7. J.R. Hellman, V.S. Stubican, "Stable and metaestable phase relations in the systems ZrO₂-CaO", *J. Am. Ceram. Soc.*, 66 (4) (1983) 260.
8. P. Duran, P. Recio, J. M. Rodríguez, "Comment on the calcia-zirconia phase diagram revisited: stability of the ordered phases ϕ_1 and ϕ_2 ", *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 (3) (1992) 731.
9. R.M. Dickerson, A.H. Heuer, "The calcia-zirconia phase diagram revisited: stability of the ordered phases ϕ_1 and ϕ_2 ", *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 (1) (1991) 234.
10. V P. Dravid, C. M. Sung, M.R. Notis, C.E. Lyman, *Acta Crystallogr.*, B 45(1989) 218.

11. H.J.A. Koopmans, G.M.H. Van de velde, P.J. Gellings, “Powder neutron diffraction study of the perovskitas CaTiO₃ and CaZrO₃”, *Acta Crystallogr.*, C39 (1983) 1323.
12. S. Yamanaka, K. Kurosaki, T. Maekawa, T. Matsuda, S. Kobayashi, M. Uno, “Thermo-chemical and thermo-physical properties of alkaline-earth perovskites”, *J. Nucl. Mater.*, 344 (2005) 61.
13. D. R. Clarke, S.R. Phillpot, “Thermal barrier coating materials”, *Materialstoday* (2005) 22.
14. P.S. Murti, M.V. Krishnaiah, “Investigation of the thermal conductivity of calcium cerate and calcium zirconate”, *Materials Chemistry and Physics*, 31 (1992) 347.
15. E. Garcia, M.I. Osendi, P. Miranzo, “Degradación de materiales cerámico en atmósferas de combustión. Dos casos prácticos: Quemadores y Turbinas de gas”, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Y Vidr. En Proceso*
16. M. Joshep, N. Sivakumar, P. Manotavi, S. Vanavaramban, “Preparation of thin films of CaZrO₃ by pulsed laser deposition”, *Solid State Ionic* 144 (2001) 339.
17. T. Yu, C.H. Chen, X.F. Chen, W. Zhu, R.G. Krishnan, “Fabrication and characterization of perovskite CaZrO₃ oxide thin films”, *Ceram. Inter.*, 30 (2004) 1279.
18. A. Salazar, J. Gómez-García, P.Poza, V. Utrilla, “Degradación de recubrimientos ZrO₂-CaO/NiAlMo por oxidación isoterma”, *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 45 (6) (2006) 389.
19. J. Gómez-García, P. Poza, V. Utrilla, “Crecimiento y caracterización de recubrimientos cerámicos con aplicaciones como barreras térmicas”, *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 45 (2) (2006) 70.

20. I. Taymaz, K. Fakir, A. Mimaroglu, “Experimental study of effective efficiency in a ceramic coated diesel engine”, Surf. Coat. Technol., 200 (2005) 1182.
21. E. Buyukkaya, T. Engin, M. Cerit, “Effects of thermal barrier coating on gas emissions and performance of a LHR engine with different injection timings and valve adjustments”, Ener. Convers. Manage., 47 (2006) 1298.
22. M. Dudek, G. Rog, W. Bogusz, A. Kozłowska-rog, M. Bucko, L. Zych, “Calcium zirconate as a solid electrolyte for electrochemical devices applied in metallurgy”, Materials Science-Poland, Vol. 24, No. 1, (2006).
23. North American Combustion Handbook, A basic reference on the art and science of industrial heating with gaseous and liquid fuels, 3^{er} Ed., Vol. I, North Am. Mfg. Co. Cleveland, OH, EEUU, 1986.
24. <http://www.depcik.com/eduprograms/aftp.htm>
25. C.W. Kang, C.W. Ng, “Splat morphology and spreading behavior due to oblique impact of droplets onto substrates in plasma spray coatings process”, Surf. Coat. Technol., 200 (2006) 5462.
26. Y. Tanaka, M. Fukumoto, “Investigation of dominating factors on flattening behaviour of plasma sprayed ceramic particles”, Surf. Coat. Technol., 120-121 (1999) 124.
27. A.A. Sayed, A. Denoirjean, B. Hannoyer, P. Fauchais, P. Denoirjean, A.A. Khan, J.C. Labbe, “Influence of substrate surface conditions on the plasma sprayed ceramic and metallic particles flattening”, Surf. Coat. Technol., 200 (2005) 2317.

28. Y.Z. Xing, C.J. Li, C.X. Li, G.J. Yang, “Influence of through-lamella grain growth on ionic conductivity of plasma sprayed yttria stabilized zirconia as an electrolyte in solid oxide fuel cells”, *Journal of Powder Sources* 176 (2008) 31.
29. J.P. Traverse, M. Foex, “Studies of systems formed by zirconium with lime and strontium oxide”, *High Temp. High-Pressures*, 1 (1969) 409.
30. Software Qualitek-4 for Windows. Automatic Design and Analysis of Taguchi Experiments, Nutek, Inc. EEUU.
31. “Outokumpu HSC Chemistry for Windows” Versión 1.10. Outokumpu Research Oy, Pori, Finland, (1993).
32. E. García, R. Barea, M.I.Osendi, P. Miranzo, “Thermal diffusivity measurements of porous ceramics”, *Key Engineering Materials*, Vols., 264-268 (2004) 2179.
33. M.W. Chase, NIST-JANAF Thermochem. Tables, 4d Edition, J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9, Ed. The American Chemical Society and the American Institute of Physics, Woodbury, NY, EEUU, 1996.
34. N. P. Padture, M. Gell, E.H. Jordan, “Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications”, *Materials Science* 296 (2002) 280.
35. P.G. Klemens, “Thermal conductivity of inhomogeneous media, “High Temp.-high Pressures, 23 (1991) 241.
36. W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann. *Introduction to ceramics*. 2nd Ed. John Wiley and Sons, New York, EEUU, (1976).
36. Barea del Cerro, Rafael, Tesis Doctoral: “Conductividad térmica de materiales cerámicos bifásicos”, Mayo 2004. Madrid.

37. H.F. Lampman, N.D. Wheaton, Engineered Materials Handbook –Ceramic and Glasses, Vol.4 ASM International, EEUU, (1991) 987.
38. S.P. Kovalev, P. Miranzo, M.I. Osendi, "Finite element simulation of thermal residual stresses in joining ceramics with thin metal interlayers", J. Am. Ceram. Soc., 81 [9] (1998) 2342.
39. C. Baudín, P. Miranzo, “Caracterización de la resistencia al choque térmico de materiales cerámicos frágiles”, Anales de Mecánica de la Fractura Vol. 12 (1995) 261.

Capítulo 5:

Recubrimientos de Mullita/ ZrO_2

Este capítulo está centrado en el desarrollo de recubrimientos cerámicos basados en mullita/ZrO₂. Este compuesto tiene bajo coeficiente de expansión térmica y baja conductividad térmica y se ha seleccionado para su aplicación en sistemas EBCs sobre sustratos cerámicos de bajo coeficiente de expansión térmica. Se ha escogido la composición con 20 % vol de ZrO₂ cercana al punto eutéctico del sistema Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ para favorecer la formación de líquido durante el proceso de proyección. Como esta composición es una formulación nueva en este tipo de procesos, no existen polvos comercialmente disponibles, por lo que se ha diseñado un método para conseguir la granulometría adecuada para su proyección.

Los recubrimientos se han proyectado usando plasma atmosférico y llama oxiacetilénica. La proyección por plasma se ha realizado en el Centro de Proyección Térmica (CPT) de Universidad de Barcelona, en el marco de las “Estancias Breves de F.P.I” financiadas por el Ministerio de Ciencia e Innovación.

En este capítulo también se aborda el estudio del proceso de cristalización de los recubrimientos de mullita/ZrO₂, así como de sus propiedades mecánicas. En estos recubrimientos no se calculó la porosidad a partir de los valores de dureza porque no es posible conocer la densidad teórica al contener gran cantidad de fase amorfa.

5.1 Mullita/ZrO₂

Muchos materiales cerámicos y metálicos son susceptibles a la degradación cuando están expuestos a ambientes severos y elevadas temperaturas, por lo que necesitan recubrimientos protectores que actúen de barreras frente a la corrosión. Los cerámicos basados en Si (SiC y Si₃N₄) son materiales excelentes para aplicaciones estructurales a elevadas temperaturas en motores de turbinas de gas y de combustión avanzados. Sin

embargo, cuando se exponen a alta temperatura en ambientes que contienen vapor de agua, se produce una pérdida de peso significativa debido a que la capa superficial protectora de SiO₂, que siempre está presente en este tipo de materiales, se volatiliza.¹ Esta volatilización conduce a una recesión de la superficie y produce cambios dimensionales en los componentes cerámicos.

La mullita ha recibido una especial atención desde 1980 como material para EBCs, en particular para la protección de materiales cerámicos y compuestos basados en Si usados como componentes estructurales en las secciones calientes de las turbinas de gas.^{2,3} Su interés radica en su estabilidad química y en que su coeficiente de expansión térmica ($\sim 4,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)⁴ es similar al de los materiales de SiC o Si₃N₄, además de presentar una buena compatibilidad química con ellos.

La mullita es un compuesto silicoaluminoso cuya composición estequiométrica es 3Al₂O₃·2SiO₂, presentando un margen de formación de soluciones sólidas que se extiende desde la relación Al₂O₃/SiO₂ = 3:2 hasta la 2:1, como se ve en el diagrama de equilibrio de fases Al₂O₃-SiO₂ (Figura 5.1).^{5,6} Su estructura cristalina (Figura 5.2) es ortorrómbica y proviene de la estructura de la sillimanita (Al₂O₃·SiO₂), sustituyendo aleatoriamente Si por Al en posiciones tetraédricas y eliminando los átomos de oxígeno necesarios para compensar la disminución de la carga positiva (son cadenas de octaedros de AlO₆ paralelos al eje cristalográfico c).⁷

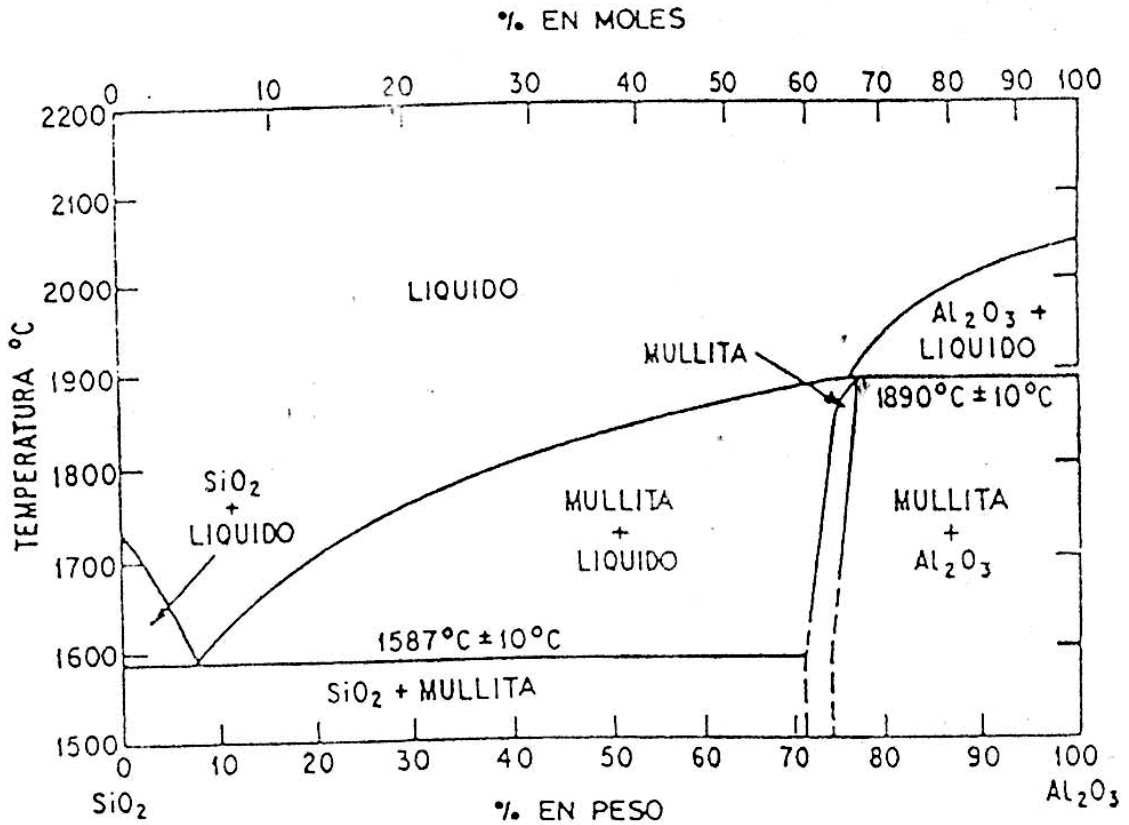


Figura 5.1. Diagrama de equilibrio de fases Al₂O₃-SiO₂, según Klug y col.⁵

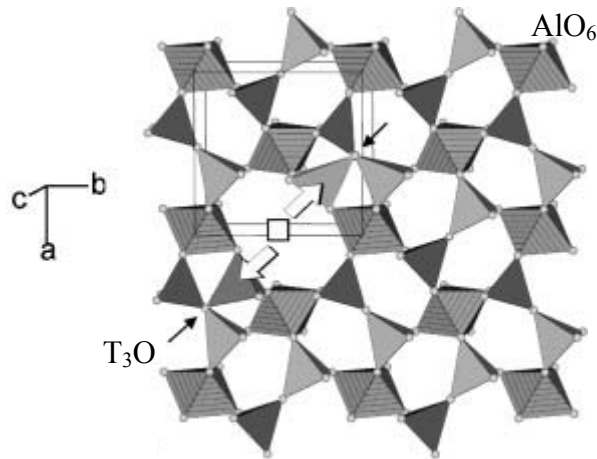


Figura 5.2. Proyección a lo largo del eje c de la estructura cristalina de la mullita (3:2). Las unidades octaédricas AlO₆ definen la celda unidad y están unidas por tetraedros de (Si,Al)O₄. Las flechas grandes indican la migración de los cationes T de la estructura de la sillimanita, que dan lugar a los tri-clúster T₃O (flechas negras) en la estructura de la mullita y a la aparición de vacantes de oxígeno (□).⁷

La composición 3Al₂O₃·2SiO₂ ha sido la más estudiada debido a sus excelentes propiedades.⁴ En concreto, su baja conductividad térmica (5 W·m⁻¹·K⁻¹ a temperatura ambiente para el material totalmente denso⁸, alto punto de fusión (> 1840 °C), bajo coeficiente de expansión térmica (~ 4,5 x 10⁻⁶ °C⁻¹), elevada resistencia a la fluencia, baja densidad (3,15 g·cm⁻³) y estabilidad en ambientes químicos severos a elevada temperatura. El bajo coeficiente de expansión térmica posibilita la reducción de las tensiones de origen térmico, por lo que posee una buena resistencia al choque térmico y a los cambios dimensionales con la temperatura.

Debido a estas propiedades, la mullita ha alcanzado un papel cada vez más importante en las aplicaciones estructurales que necesitan soportar altas temperaturas. Por ejemplo, la mullita se utiliza en la industria de refractarios, en concreto, en ladrillos para rodillos de cocción y recubrir determinadas áreas de hornos de alta temperatura. También se emplea como recubrimiento de crisoles resistentes a temperaturas elevadas, para tubos de protección de termopares, quemadores y en paneles de reentrada para vehículos espaciales. Otras aplicaciones importantes de la mullita son los materiales cerámicos monolíticos usados en la construcción e ingeniería, los sustratos para convertidores catalíticos y para sistemas electrónicos, y como material traslúcido en la industria óptica.⁷ Además, los materiales de mullita pueden ser reforzados mediante la incorporación de partículas dispersas de ZrO₂, incrementando sus propiedades mecánicas, tales como dureza y tenacidad.^{9,10}

Existen varios trabajos^{2,11-14} que estudian la viabilidad de los recubrimientos de mullita para aplicaciones en TBCs y EBCs. En estos estudios, los recubrimientos se obtienen mediante proyección térmica por plasma atmosférico sobre sustratos metálicos de acero^{11,12} y sobre sustratos cerámicos de SiC,^{2,14} En todos ellos, se parte de mezclas de Al₂O₃ y SiO₂, obteniendo recubrimientos amorfos en los que se detectan trazas de

mullita y Al₂O₃ residual. Estos recubrimientos mostraban un buen comportamiento frente al ciclado térmico temperaturas por debajo de 1200 °C, soportando 1000 horas sin degradación evidente. Sin embargo, para ciclos a temperaturas por encima de los 1200 °C se producía la delaminación del recubrimiento a los 120 ciclos.^{11,12}

Sin embargo, existen pocos trabajos¹⁵⁻¹⁸ sobre recubrimientos de mullita/ZrO₂ obtenidos mediante proyección térmica. La mayoría de estos trabajos¹⁵⁻¹⁷ usan la proyección térmica, por plasma atmosférico de mezclas de Al₂O₃ y ZrSiO₄, en la proporción estequiométrica para obtener mullita/ZrO₂ según la reacción:



De acuerdo con ésta, la composición final corresponde a un 25 % vol de ZrO₂ (30,5 % en peso). Al igual que sucedía con los recubrimientos de mullita, estos recubrimientos son mayoritariamente amorfos mostrando trazas de fases cristalinas de ZrSiO₄ y el Al₂O₃, de los polvos de partida, y precipitados de ZrO₂ tetragonal. Estos precipitados coexisten con las fases amorfas de composición variable en Zr/Al/Si en la misma lámina.

Sólo un trabajo¹⁸ estudia la proyección por plasma de mezclas de bohemita (AlOOH), sílice coloidal y ZrO₂ en contenidos variables (3-24 % en peso), aunque no fabrican recubrimientos, sólo obtienen trozos delgados o lascas de material, con longitud entre 100 µm y 10 mm y espesor de 25-40 µm. El estudio microestructural revela la formación de mullita, ZrO₂, fase amorfa y trazas de Al₂O₃.

Hay que destacar que no se ha encontrado ningún trabajo que estudie la obtención de recubrimientos de mullita/ZrO₂ partiendo de mezclas de mullita y ZrO₂. Tampoco se han encontrado trabajos que utilicen la técnica proyección térmica con llama para obtener este tipo de recubrimientos, ni a partir de polvos de mullita/ZrO₂ ni de Al₂O₃/ZrSiO₄.

5.2. Obtención Recubrimientos de Mullita/ZrO₂ por proyección térmica con llama oxiacetilénica

Las propiedades del sustrato afectan al desarrollo de tensiones térmicas residuales y al grado de cristalización del recubrimiento. Para la proyección de los recubrimientos de mullita/ZrO₂ se emplearon sustratos con diferentes coeficientes de expansión térmica y conductividades térmicas: acero inoxidable AISI 304L y sustratos cerámicos de gres. Este último posee un coeficiente de expansión térmica ($7 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) más próximo al del material mullita/ZrO₂, 80/20 v/v, ($6-7 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)⁴, y una conductividad térmica a temperatura ambiente ($1,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$)¹⁹ menor que la del acero. Este sustrato permite realizar tratamientos térmicos del sistema completo ya que puede soportar temperaturas superiores a las del sustrato de acero inoxidable. Los sustratos de acero inoxidable AISI 304L fueron granallados siguiendo las pautas descritas en el Capítulo 3, mientras que sobre los de gres no fue necesario. Los valores de R_a y R_z medidos en los sustratos metálicos fueron $4,4 \pm 0,6 \text{ } \mu\text{m}$ y $27,6 \pm 2,3 \text{ } \mu\text{m}$, respectivamente, mientras que en los sustratos de gres fueron $2,4 \pm 0,2 \text{ } \mu\text{m}$ y $15,8 \pm 1,7 \text{ } \mu\text{m}$, respectivamente.

La pistola de proyección se ha descrito en el apartado 3.2 del Capítulo 3. Inicialmente, se realizaron diferentes ensayos variando la distancia pistola-sustrato entre 10 y 20 cm para analizar su efecto sobre la microestructura, y elegir así la distancia de proyección más adecuada. El resto de variables de proyección utilizadas se recogen en la Tabla 5.1. Se observó que los recubrimientos proyectados a 10 y 15 cm presentaban más infundidos que los proyectados a 20 cm (Figura 5.3). Además, en las micrografías de la Figura 5.4 se puede observar que los recubrimientos a 10 y 15 cm también mostraban mayor porosidad en la intercara sustrato/recubrimiento. Al aumentar la distancia de proyección a 20 cm, los recubrimientos parecen más uniformes y con menor cantidad de

Tabla 5.1. Parámetros de proyección con llama.

Flujo de alimentación (g·min ⁻¹)	10	
Flujo de Oxígeno (l·h ⁻¹)	2000	
Presión O ₂ (Pa)	4·10 ⁵	
Presión C ₂ H ₂ (Pa)	7·10 ⁴	
Tipo de llama	φ =1,1	
Número de barridos	Acero	Gres
	4	10
Distancia pistola-sustrato (cm)	20	

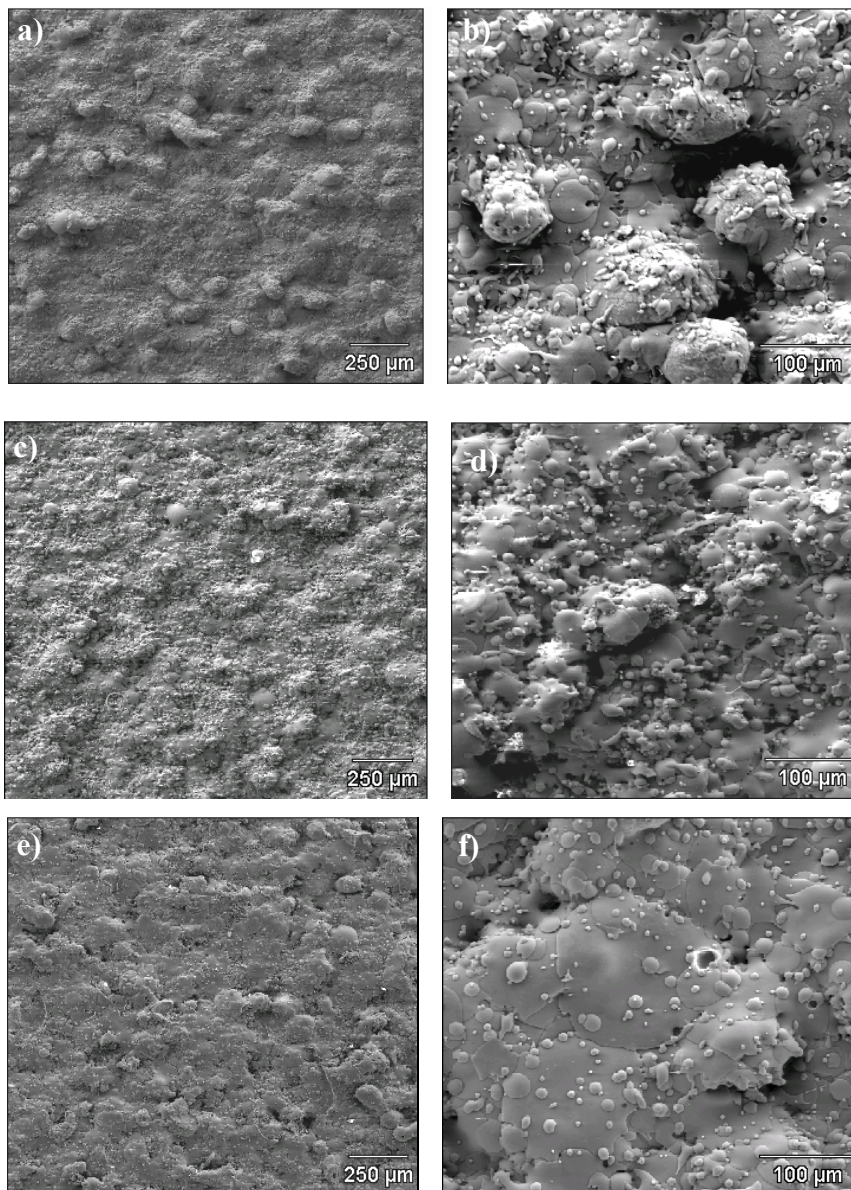


Figura 5.3. Micrografías MEB de la superficie de los recubrimientos obtenidos con distintas distancias de proyección: 10 cm (a y b), 15 cm (c y d) y 20 cm (e y f).

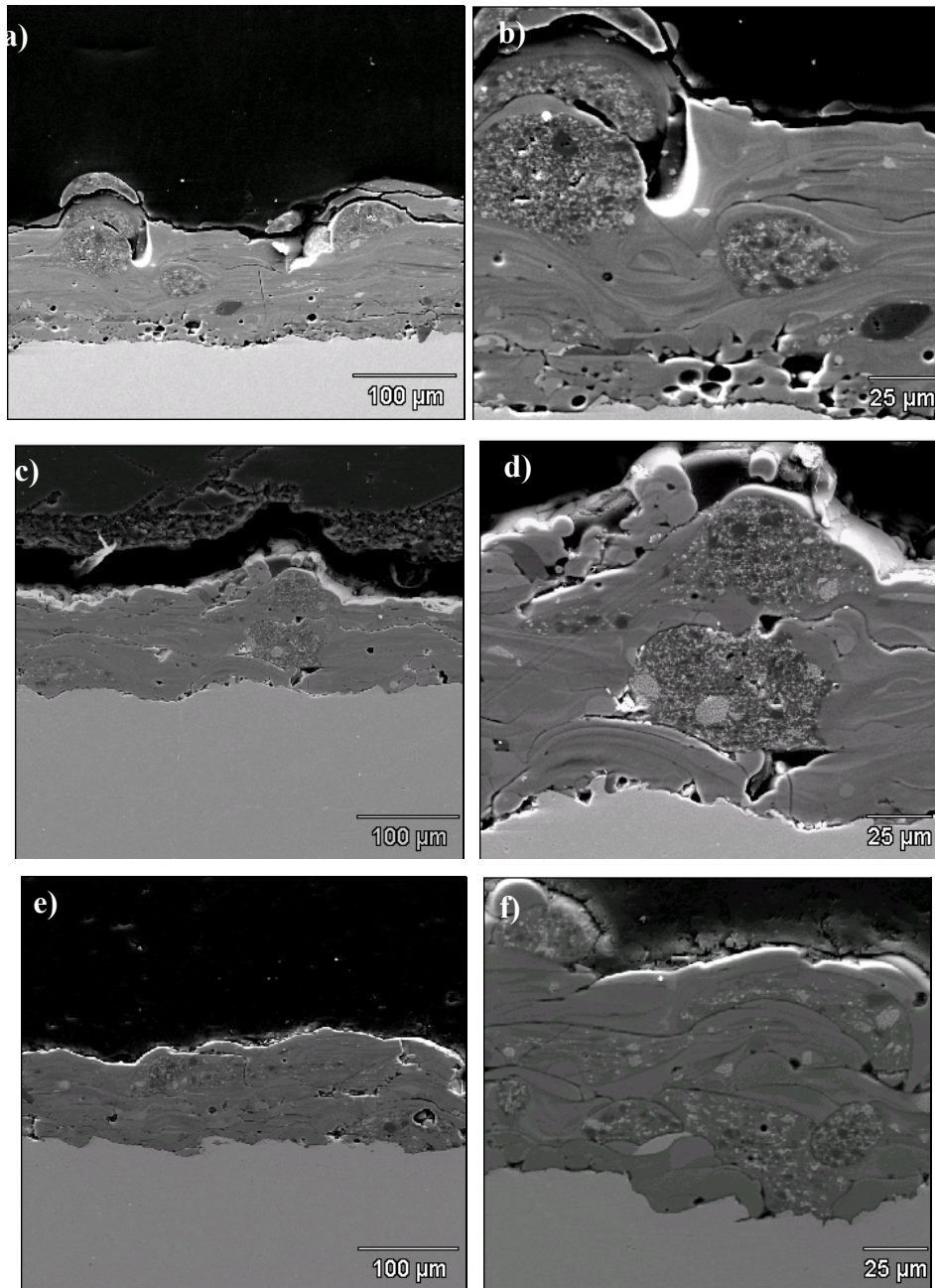


Figura 5.4. Micrografías MEB de la sección transversal de los recubrimientos de mullita/ZrO₂ obtenidos a distintas distancias de proyección: 10 cm (a) y (b), 15 cm (c) y (d), y 20 cm (e) y (f).

partículas infundidas, mostrando una buena adhesión entre láminas y entre el recubrimiento y el sustrato. Por este motivo, se eligió 20 cm como distancia idónea de proyección.

Debido a la falta de datos referentes a recubrimientos de mullita obtenidos mediante proyección térmica por llama, se han proyectado polvos de mullita sobre el sustrato de acero inoxidable, usando las condiciones de proyección de la Tabla 5.1. La sección transversal del recubrimiento obtenido se muestra en la Figura 5.5. Se observa un recubrimiento homogéneo en la que se aprecian algunos infundidos, aunque no se observan los típicos cristales en forma de aguja de la mullita crecida a partir de un fundido. El diagrama de difracción de rayos-x del recubrimiento (Figura 5.6) muestra una banda ancha entre 10 y 40 ° centrada en $2\theta \sim 26^\circ$ (pico (210) de mullita), asociada a la presencia de fase amorfa, en la que se distinguen superpuestos los picos característicos de la mullita.

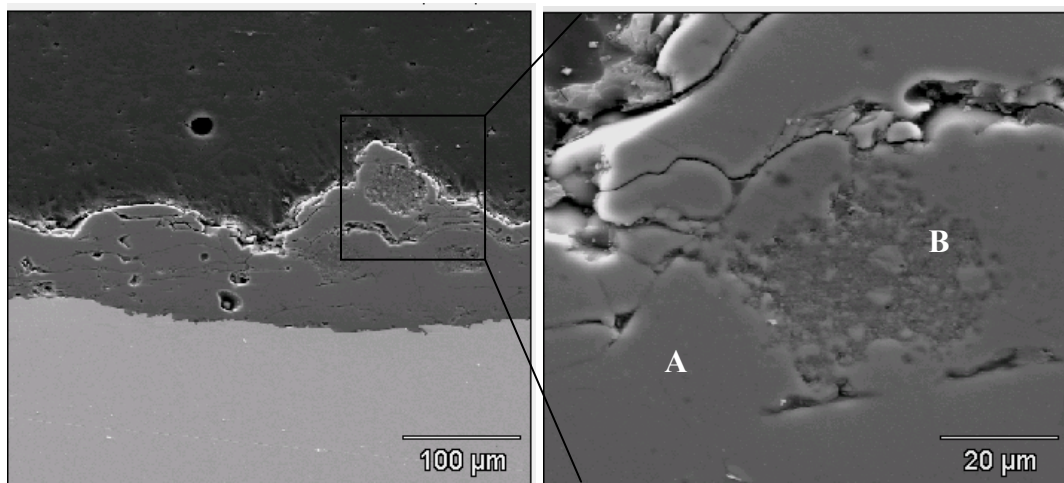


Figura 5.5. Micrografías MEB del recubrimiento de mullita. A la derecha se presenta un detalle del recubrimiento de la izquierda. La zona marcada con una B señala un infundido.

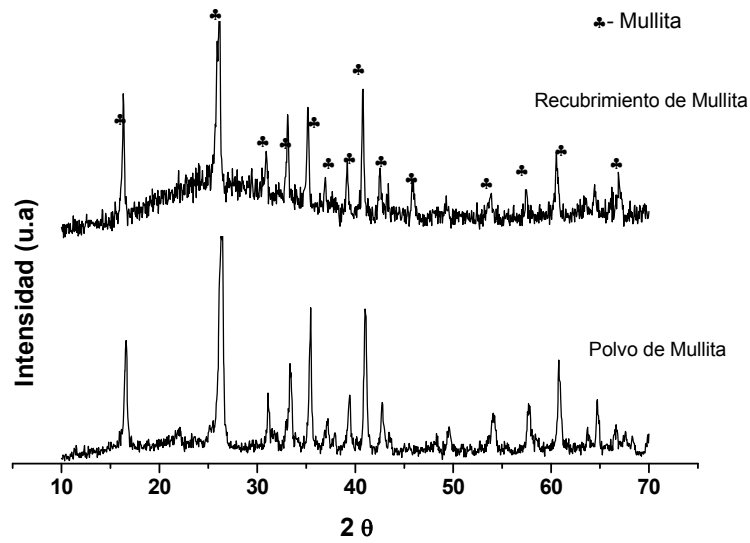


Figura 5.6. Diagrama de DRX del polvo de mullita y del recubrimiento (0,05° cada 1,5s).

La microestructura de los recubrimientos de mullita/ZrO₂, proyectados sobre sustratos de acero inoxidable y de gres, se muestra en la Figura 5.7. El espesor de los recubrimientos proyectados sobre acero es ~ 100 μm mientras que los proyectados sobre gres tienen espesores de ~ 300 μm debido a que se realizaron mayor número de pasadas. Para ambos casos, los recubrimientos están formados por láminas aplanadas de composición homogénea, que han alcanzado el sustrato completamente fundidas, aunque también se aprecia la presencia de algunas gotas parcialmente fundidas que contienen distintas fases en su interior. Además, se observa la formación de algunas grietas interlaminares, siendo la adhesión entre las láminas y también entre el recubrimiento y el sustrato mejor para el sustrato de gres que para el de acero inoxidable. Este hecho puede deberse a que existen menos tensiones de origen térmico como consecuencia, en primer lugar, de que el sustrato de gres presenta un CET muy similar al del recubrimiento y, en segundo lugar, del enfriamiento más lento del sistema

en el caso del gres a causa de su menor conductividad térmica, comparado con la del sustrato metálico.

La morfología de las gotas fundidas en los recubrimientos depositados sobre ambos sustratos es similar, presentando una superficie lisa en la que apenas se detectan infundidos. Como ejemplo, en la Figura 5.8 se muestra la superficie del recubrimiento de mullita/ZrO₂ proyectado sobre acero. Además, se aprecian grandes gotas con forma de disco y pequeñas gotas asociadas a las partículas más finas presentes en el polvo mullita/ZrO₂ (ver su granulometría en Figura 3.10 del Capítulo 3). Estas gotas pequeñas no se observaban en los recubrimientos de CaZrO₃, ya que este polvo tenía una distribución de tamaños de partícula más estrecha, entre 0,6 y 200 μm (ver Figura 3.3 del Capítulo 3).

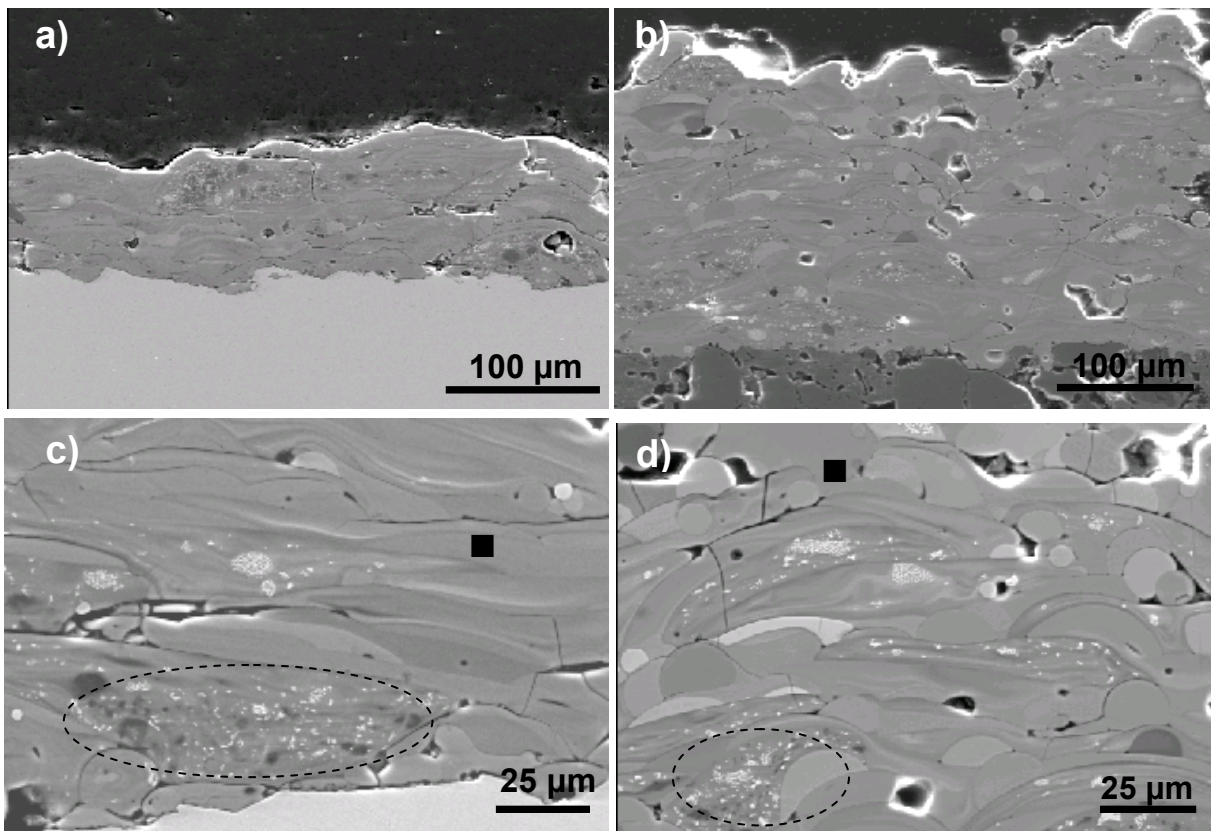


Figura 5.7. Micrografías MEB de la sección transversal de los recubrimientos depositados sobre acero inoxidable (a) y (c), y sobre gres (b) y (d). El símbolo ■ señala las láminas mayoritarias y las elipses discontinuas indican gotas parcialmente fundidas.

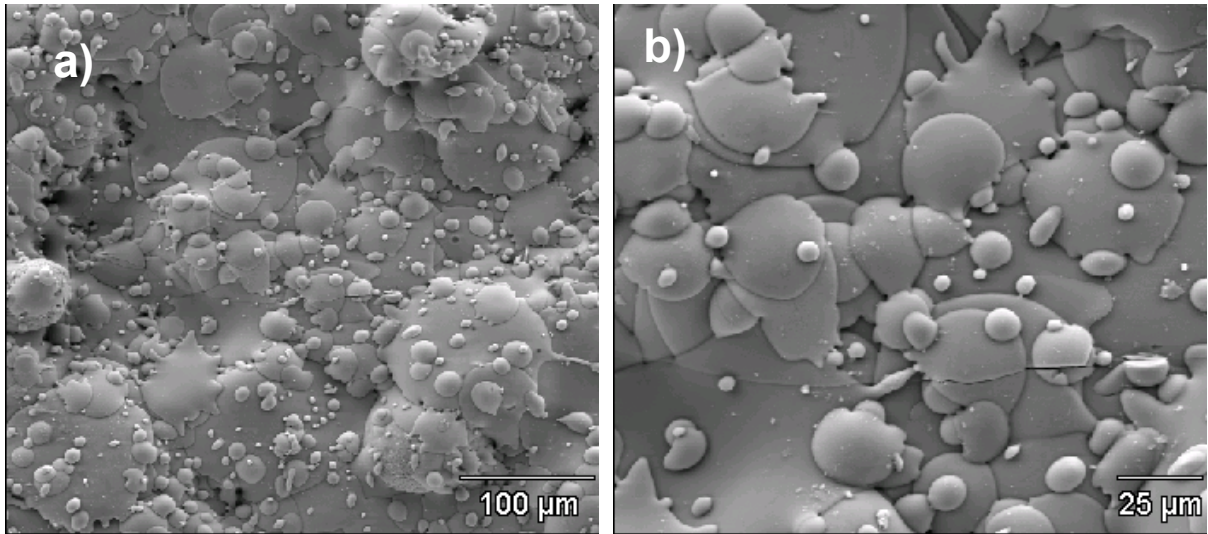


Figura 5.8. Micrografía MEB de la superficie del recubrimiento mullita/ZrO₂ proyectado sobre acero inoxidable.

El diagrama de difracción de rayos-X de los recubrimientos proyectados sobre ambos sustratos (Figura 5.9) muestra una banda ancha centrada en $2\theta \sim 30^\circ$, que puede asociarse a la presencia de fases amorfas, en la que se distinguen varios picos propios de las fases cristalinas identificadas como mullita, m-ZrO₂ y t-ZrO₂. La formación de la fase t-ZrO₂ podría explicarse por el pequeño tamaño de grano y su confinamiento en la matriz de mullita, lo que genera tensiones de compresión sobre las partículas de ZrO₂ al enfriar.²⁰ La intensidad de los picos de DRX correspondientes a la fase m-ZrO₂ es mayor que la de la fase t-ZrO₂, y probablemente están asociados con partículas originales sin fundir.

La mayoría de las gotas observadas en los recubrimientos (marcados con ■ en la Figura 5.10c y d) están formados por una fase continua, cuya composición EDX presenta una relación Al₂O₃/SiO₂ similar a la composición de la mullita (2,55 en peso), y contenidos de ZrO₂ que varían en el rango 20-60 % en peso. En la Figura 5.10 también se detectan algunas gotas que parecen parcialmente fundidos, que contienen varias fases de distinta

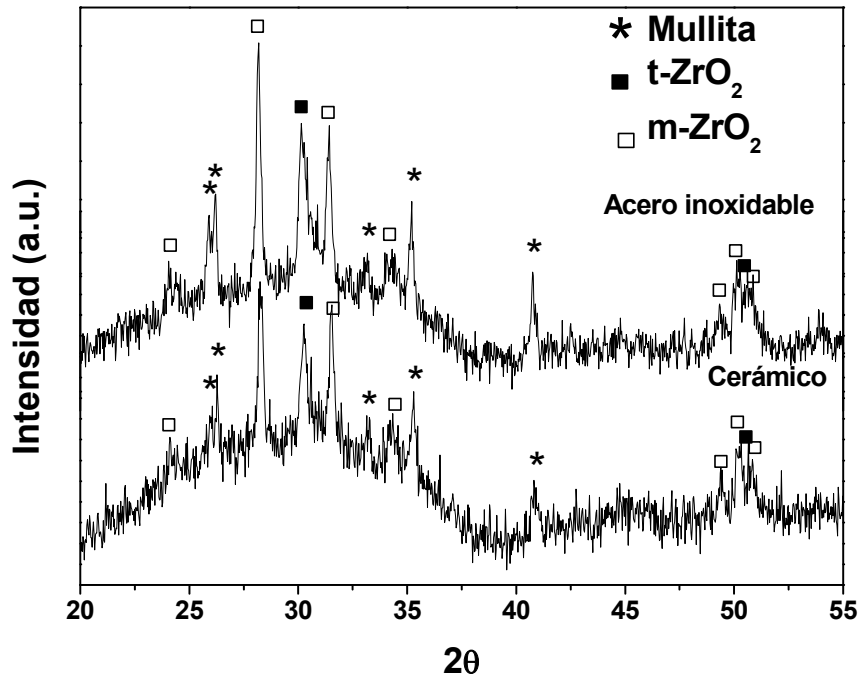


Figura 5.9. Diagrama de difracción de rayos-X de los recubrimientos proyectados sobre acero inoxidable y gres. Condiciones de DRX de ambos recubrimientos: 0,03° cada 22s.

tonalidad. Las fases más oscuras (▲ en Figura 5.10) siempre presentan composición EDX cercana a la mullita; estas fases pueden corresponder a granos de mullita que no han llegado a fundirse ó a cristales de mullita que han crecido a partir de la fase líquida durante el enfriamiento. De hecho, algunos de ellos presentan la típica morfología acicular de la mullita crecida en fase líquida (Figura 5.10 b). Por otro lado, las composiciones EDX de los granos redondeados brillantes (● en la Figura 5.10 a y b), muestran un enriquecimiento en ZrO₂ (> 95 % en peso) respecto a la composición inicial, aunque estos análisis sólo son estimativos debido a su pequeño tamaño (< 1µm). Estos granos brillantes podrían identificarse, por lo tanto, como la fase t-ZrO₂ detectada por DRX, que ha precipitado desde el fundido quedando retenida dentro de la matriz en la fase tetragonal metaestable. Ocasionalmente se han observado granos esféricos de

composición 100% ZrO₂ de gran tamaño de grano (~ 15 μm), como el que se muestra en la Figura 5.11, que se podrían asociar a partículas gruesas de m-ZrO₂ del polvo inicial que no han llegado a fundir.

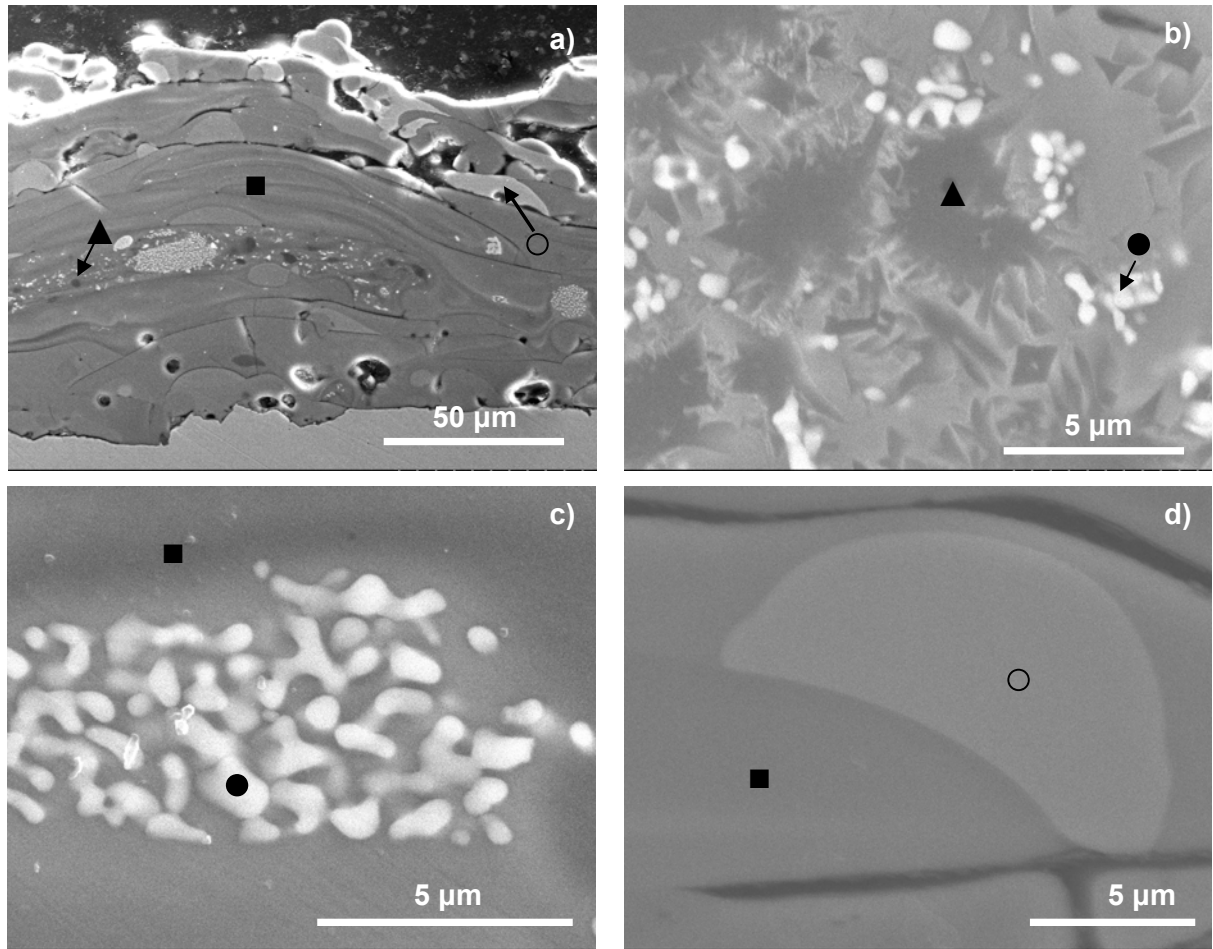


Figura 5.10. Micrografías MEB de la sección transversal de los recubrimientos proyectados sobre acero inoxidable mostrando detalles de la microestructura: (a) vista general, (b) gota parcialmente cristalizada, (c) cristalizaciones de ZrO₂ y (d) fase con composición rica en ZrO₂-Al₂O₃ (■, lámina lisa; ▲, granos oscuros; ●, partículas blancas y ○ láminas claras).

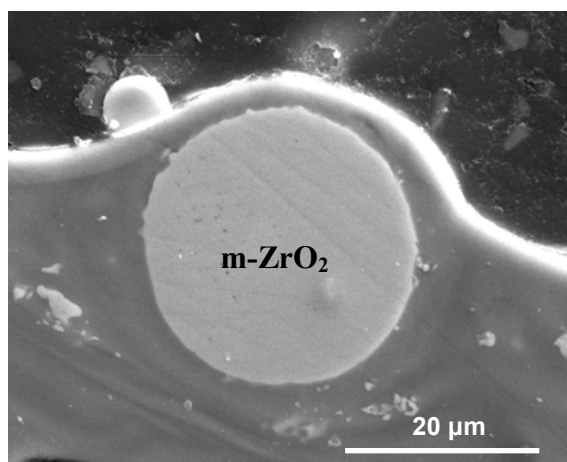
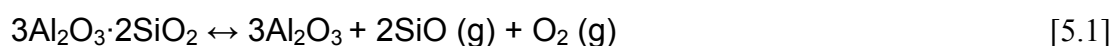


Figura 5.11. Detalle de un grano esférico de composición 100 % ZrO₂.

Además, se observan otras fases claras (○ en la Figura 5.10d) de gran tamaño (5-10 μm). La composición EDX de estas fases presenta contenidos de SiO₂ por debajo del 10 % en peso y contenidos de ZrO₂ entre el 90 y el 40 % en peso y de Al₂O₃ entre el 10 y el 55 % en peso. El nivel de gris de estas fases varía de acuerdo con su contenido en ZrO₂. De hecho, se comprobó mediante FRX (Tabla 5.2) que se producía una pérdida de SiO₂ de ~ 18 % en peso respecto a la formulación inicial. Hay que señalar que los datos del análisis químico (FRX) mostrados en la Tabla 5.2 representan únicamente el valor promedio de SiO₂ en el recubrimiento, pero lo que realmente está pasando es un fenómeno local, que depende de la temperatura alcanzada por los agregados en vuelo, y de su localización en la llama.²¹ En algunos agregados, la pérdida de SiO₂ sería tan alta que aparecen fases cuya composición está en el sistema binario Al₂O₃-ZrO₂.

Sin considerar la acción de agentes reductores adicionales, la descomposición de la mullita con volatilización de SiO₂, según la reacción [5.1],



se produce de forma espontánea sobre los 2900 °C, como se muestra en la Figura 5.12. En esta figura se representa la energía libre de Gibbs de esta reacción en función de la temperatura, determinada usando el programa de cálculo termodinámico *Outokumpu HSC Chemistry (Versión 1.10)*.²²

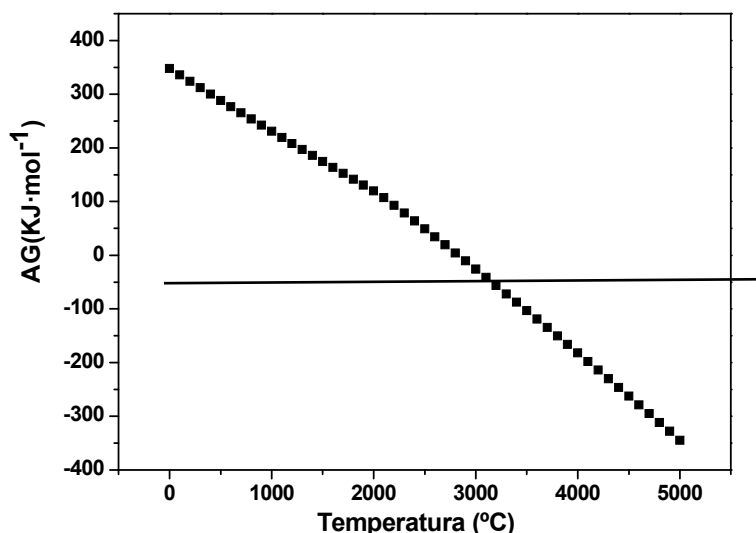


Figura 5.12. Energía libre de Gibbs en función de la temperatura asociada a la descomposición de mullita según la reacción [5.1].

Las composiciones EDX para cada una de las fases se han localizado en el diagrama de equilibrio de fases Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂,^{23,24} Figura 5.13, junto con la relación Al₂O₃:SiO₂:ZrO₂ calculada del análisis químico (Tabla 5.2) obtenido por FRX para el polvo de mullita/ZrO₂ proyectado (símbolo ⊗ en la Figura 5.13). La composición de la mayoría de las gotas aplanadas y de aspecto homogéneo está localizada en la línea de compatibilidad mullita-ZrO₂ y es cercana a la composición media de los recubrimientos (datos FRX), por lo que estas gotas se corresponderían con fases metaestables amorfas que en el enfriamiento cristalizarían en las fases de equilibrio, que son mullita y ZrO₂.

Tabla 5.2. Composición química por FRX de la mezcla inicial mullita/ZrO₂, de los polvos aglomerados y de polvo proyectado.

% peso	Mullita/ZrO ₂ Original	Mullita/ZrO ₂ Aglomerada	Mullita/ZrO ₂ Recubrimiento
Al ₂ O ₃	46,1	45,6	47,6
ZrO ₂	35,4	35,5	36,6
SiO ₂	17,6	17,9	14,4
HfO ₂	0,75	0,72	0,75
Y ₂ O ₃	0,20	0,14	0,19
SO ₃	0,089	0,095	0,006
Na ₂ O	0,078	0,088	0,045
P ₂ O ₅	0,035	0,037	0,042
TiO ₂	0,028	0,022	0,023
CaO	0,019	0,037	0,047
Fe ₂ O ₃	0,026	0,059	0,052
Cr ₂ O ₃	0,008	0,008	0,010
K ₂ O	-	0,001	-

Las fases claras de mayor tamaño detectadas en los recubrimientos, que presentan composiciones pobres en SiO₂, se localizan a la izquierda de la línea de compatibilidad mullita/ZrO₂ (○ en la Figura 5.13), con relaciones Al₂O₃:SiO₂:ZrO₂ lejos de esta línea, localizándose algunas de ellas incluso en el diagrama de equilibrio Al₂O₃-ZrO₂. Estas fases son también fases metaestables amorfas que en el equilibrio cristalizarían en ZrO₂, Al₂O₃ y mullita dependiendo de su contenido en SiO₂. Por tanto, se puede concluir que la mayoría de los aglomerados de mullita/ZrO₂ han tenido tiempo suficiente de fundir y han sufrido una solidificación, dando lugar a láminas homogéneas de fases metaestables amorfas, cuya composición depende de la temperatura alcanzada.

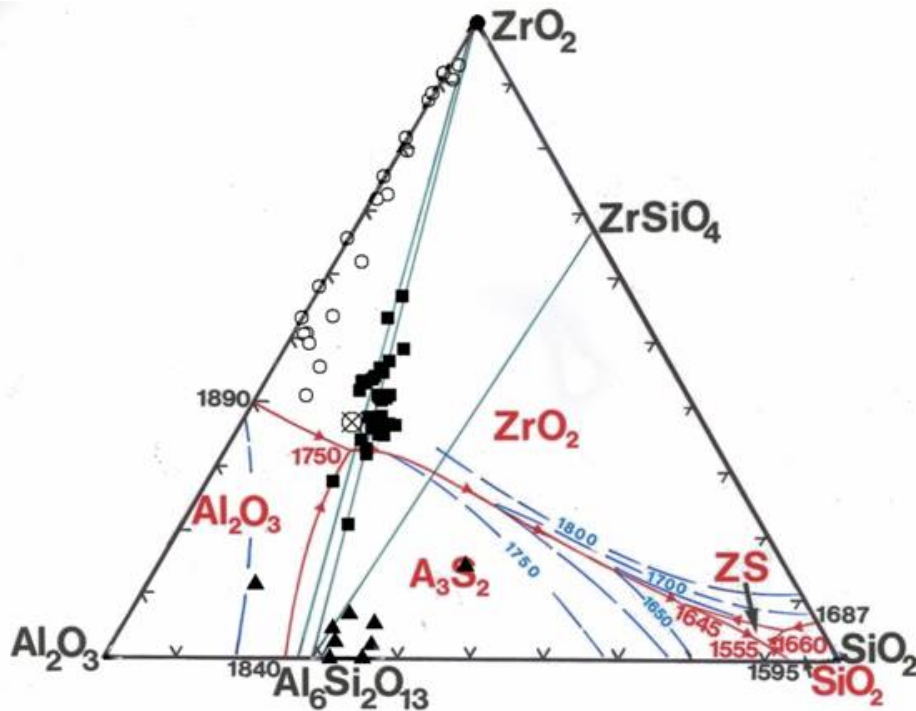


Figura 5.13. Diagrama de equilibrio de fases Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂²⁴ en el que se han localizado las composiciones EDX de las diferentes fases encontradas en los recubrimientos (■, lámina lisa; ▲, granos oscuros; ●, partículas blancas; ○ láminas claras y ⊗, análisis FRX).

Sin embargo, algunas láminas no tienen una composición homogénea mostrando fases submicrónicas asociadas a cristales de ZrO₂ y mullita. Estas corresponden bien a aglomerados que provienen de zonas más frías de la llama y que no han fundido completamente o bien gotas fundidas pero parcialmente cristalizadas debido a que han sufrido un enfriamiento por debajo del punto eutéctico del sistema Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ durante el vuelo, antes de alcanzar el sustrato. La forma esférica de algunas de estas gotas (Figura 5.14a) demuestra que han llegado al sustrato a temperatura relativamente baja si se compara con las láminas aplanadas de la matriz. No hay que confundir estas gotas con infundidos, como el mostrado en la Figura 5.14b.

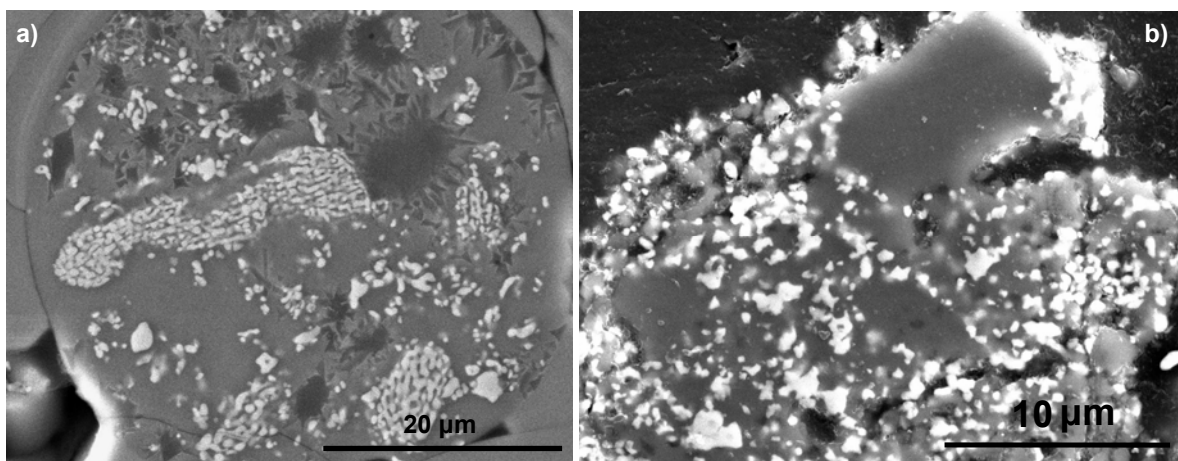


Figura 5.14. Detalle de (a) gota con forma esférica y (b) infundido, en los recubrimientos.

El hecho de que los aglomerados (Figura 5.14 b) presenten una buena dispersión de las partículas de mullita y ZrO₂, junto con la observación de que la mayoría de las laminas tengan composición cercana a la formulada, demuestra que el método de fabricación de los polvos de mullita/ZrO₂ da lugar a aglomerados con muy buena homogeneidad.

5.2.1 Tratamientos de cristalización de los recubrimientos

Para seleccionar las temperaturas de los tratamientos térmicos con el fin de conseguir la cristalización de los recubrimientos de mullita/ZrO₂, se realizó un análisis térmico diferencial del recubrimiento pulverizado. La curva ATD (Figura 5.15) muestra dos picos exotérmicos, uno a ~ 1000 °C y otro a ~ 1280 °C y un pequeño pico endotérmico a ~ 920 °C. Según estudios de otros autores,^{25,26} los dos picos exotérmicos se pueden asociar al proceso de formación y cristalización de mullita a partir del fundido Al₂O₃/SiO₂. El primer pico corresponde a la formación de la fase tipo espinela Al-Si de composición similar a la mullita 3:2. El segundo se asocia a la formación y crecimiento de la mullita. El pequeño pico endotérmico localizado a 920 °C justo antes del pico de 1000 °C podría asociarse a la energía de activación para la cristalización. De acuerdo

con estos resultados, se realizaron tratamientos térmicos de los recubrimientos depositados sobre sustratos de gres a 1000 °C y 1300 °C durante 1 hora.

Por otro lado, se realizó un tratamiento in situ mediante calentamiento de la superficie del recubrimiento con la pistola oxiacetilénica hasta observar que el sustrato se ponía al rojo (~ 1000 °C).

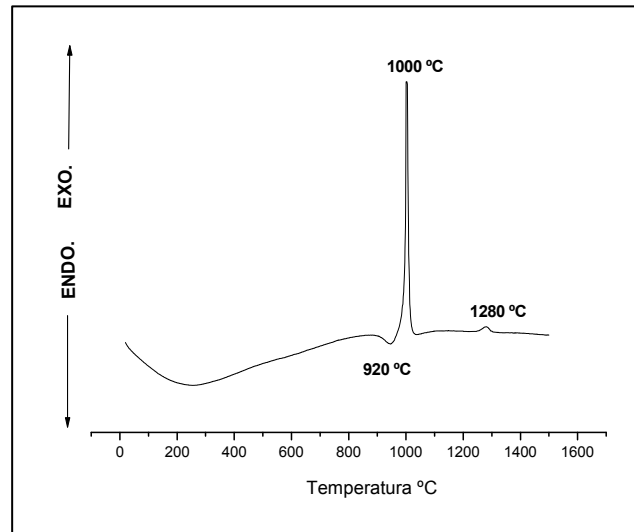


Figura 5.15. Curvas de ATD del polvo proyectado sobre el sustrato de acero inoxidable.

Si comparamos el diagrama de difracción de rayos-X del recubrimiento proyectado con los de los recubrimientos tratados (Figura 5.16), se aprecia un proceso claro de cristalización. En la Figura 5.16a se observa que el recubrimiento tratado a 1000 °C muestra fuertes picos asociados a la fase t-ZrO₂ y trazas de mullita, m-ZrO₂ y de la fase espinela, aunque la anchura de los picos indica tamaños de cristal muy pequeños. Esto quiere decir que a esta temperatura ya se produce una cristalización importante de la ZrO₂ y, por lo tanto, el pico exotérmico de de ATD observado a 1000°C también puede asociarse a la cristalización de la fase t-ZrO₂ desde el fundido, como ya han propuesto algunos autores.²⁷ A 1300 °C (Figura 5.16a) los picos correspondientes a la t-ZrO₂ y a la mullita comienzan a estrecharse y a estar mejor definidos lo que permite inducir que se esta produciendo un crecimiento de grano.

El diagrama de difracción del recubrimiento tratado in situ (Figura 5.16b) también muestra la presencia de mullita, t-ZrO₂ y m-ZrO₂, aunque la relación de intensidades entre los picos de fase m-ZrO₂ y t-ZrO₂ es mayor que la observada en el recubrimiento tratado a 1300 °C.

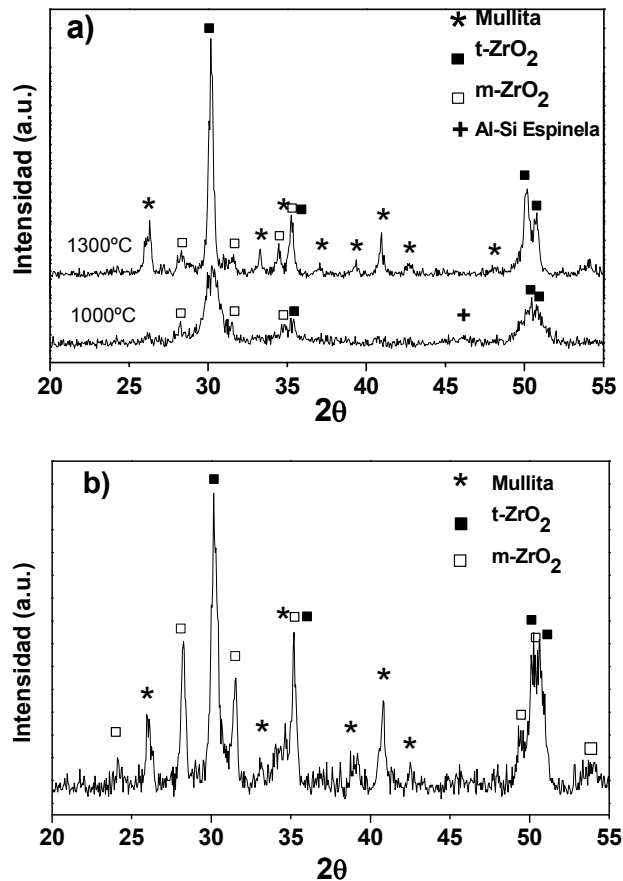


Figura 5.16. Espectros de DRX de los recubrimientos de mullita-ZrO₂ tratados térmicamente: (a) a 1000 °C y 1300 °C y (b) in-situ con la pistola oxiacetilénica. Como condiciones de difracción se ha empleado un barrido de 0,05° cada 1,5 segundos.

Como se observa en la Figura 5.17, después de los tratamientos térmicos realizados a 1000 y 1300 °C aparecen algunas grietas en los recubrimientos, que pueden asociarse a la cristalización de la mullita y el consiguiente cambio de volumen, y también a que aumentan las tensiones térmicas producidas durante el enfriamiento, como consecuencia

de desajustes en los coeficientes de expansión térmica de las distintas fases. Este fenómeno es más importante en el recubrimiento tratado a 1300 °C (Figura 5.16), ya que a esta temperatura la mullita está totalmente cristalizada.

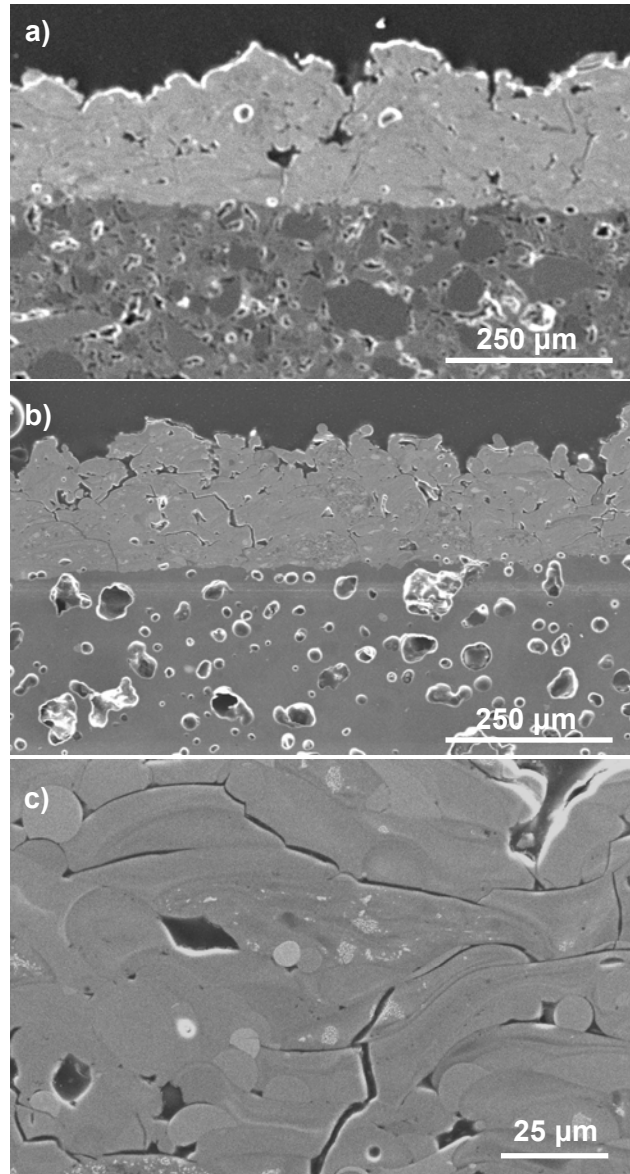


Figura 5.17. Micrografías MEB de la sección transversal de los recubrimientos de mullita/ZrO₂ depositados sobre sustratos de gres y tratados térmicamente (a) 1000 °C y (b) 1300 °C. (c) Detalle de la microestructura del recubrimiento tratado a 1300 °C.

Por otro lado, en los recubrimientos tratados térmicamente a 1000 °C se observa una texturación de tamaño submicrónico dentro de las láminas más claras (Figuras 5.18a y b). Estas estructuras son más evidentes en el recubrimiento tratado a 1300 °C que en el

tratado a 1000 °C, observándose el crecimiento de cristales claramente dendríticos de la fase ZrO₂ en la matriz.

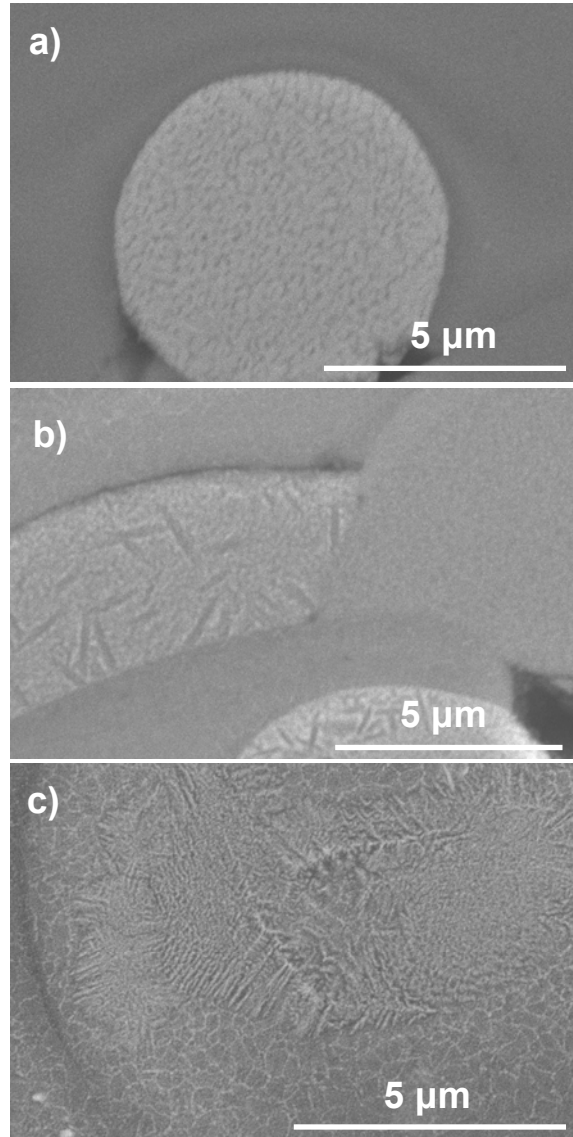


Figura 5.18. Micrografías MEB de los recubrimientos tratados térmicamente a 1000 °C (a y b) y a 1300 °C (c), en las que se observan distintas cristalizaciones.

Como se observa en la micrografía de la Figura 5.19a, cuando el recubrimiento se somete a un tratamiento térmico in-situ inmediatamente después de ser depositado, se consiguen recubrimientos densos, sin formación aparente de grietas. Estos recubrimientos, además, están parcialmente cristalizados (Figura 5.16b). La supresión

de las grietas en este recubrimiento puede explicarse debido a que la matriz todavía se encuentra a elevada temperatura cuando ocurre la cristalización y puede acomodar los cambios de volumen asociados a ésta. Este recubrimiento presenta una microestructura muy fina, en la que se observan gran cantidad de cristalizaciones de mullita y ZrO₂ dentro de las láminas (Figura 5.19a). Además, se observa el crecimiento de cristales dendríticos de ZrO₂ (Figura 5.19b) a partir de la matriz y cristalizaciones en el interior de las fases metaestables con bajo contenido en SiO₂, prácticamente localizadas en el diagrama binario Al₂O₃-ZrO₂ (Figura 5.19c). De acuerdo con el diagrama de equilibrio de fases, estas fases corresponderían a ZrO₂ y Al₂O₃.

5.2.2. Características mecánicas

Los valores de dureza y módulo elástico de los recubrimientos proyectados y tratados térmicamente se recogen en la Figura 5.20. El recubrimiento de mullita, preparado como material de referencia, muestra una dureza de 6,6 GPa y un módulo elástico de 61 GPa, siendo este último similar al reportado en la bibliografía para recubrimientos de mullita obtenidos por APS.¹³ La adición de ZrO₂ conduce a un aumento de la dureza y del módulo elástico hasta valores de 8,5 GPa y 126 GPa, respectivamente, siendo estos valores significativamente más altos que los reportados hasta ahora para los recubrimientos de mullita/ZrO₂ proyectados mediante APS de mezclas Al₂O₃/ZrSiO₄, que muestran valores de dureza entre 3,6 y 6,5 Ga, y de módulo elástico entre 50 y 78 GPa.¹⁶ Estos resultados se explican por la mayor densidad observada en los recubrimientos proyectados mediante llama de este estudio, comparada con los

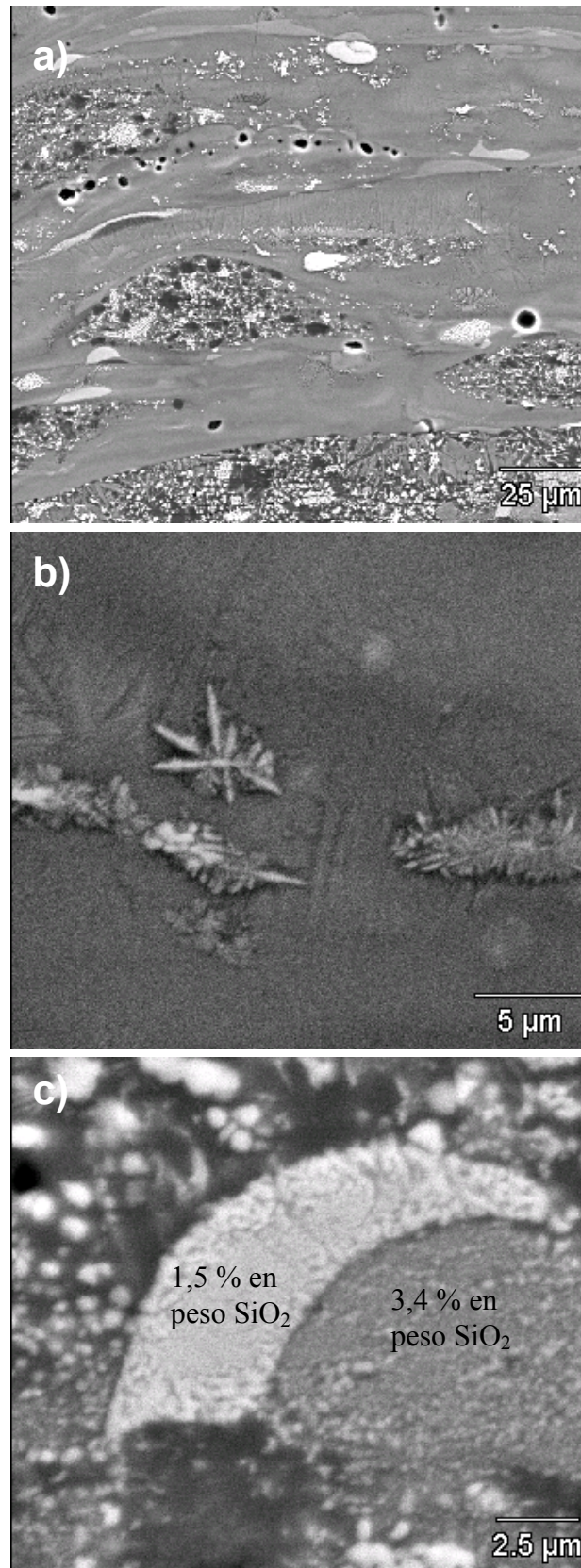


Figura 5.19. Micrografías MEB del recubrimiento tratado térmicamente in-situ: a) vista general, b) crecimiento cristales dendríticos de ZrO₂ y c) cristalizaciones dentro de las fases amorfas de bajo contenido en SiO₂.

recubrimientos de APS en los que se detectan numerosos poros y grietas. Por otro lado, una mayor cristalinidad también podría contribuir a la mejora de la dureza y del módulo de elasticidad.

Las propiedades mecánicas de los recubrimientos aumentan con los tratamientos de cristalización (Figura 5.20), obteniendo valores máximos de 14 GPa (H) y 180 GPa (E) en los recubrimientos tratados a 1300 °C e in-situ. Estos valores son comparables a los reportados para composites de mullita/ZrO₂ (11 GPa para H^{4,10} y 150 GPa para E²⁷) que contienen una fracción de ZrO₂ de 25 % en vol. Por tanto, confirman que los recubrimientos prácticamente han cristalizado durante el tratamiento. La elevada dureza de los recubrimientos tratados mejora su respuesta frente a posibles partículas erosivas durante su puesta en servicio.

Sobre el recubrimiento más denso, esto es el tratado in-situ, también se ha medido la tenacidad a partir de las grietas desarrolladas al realizar la indentación, obteniéndose un valor de 2 MPa·m^{1/2}, superior al medido por otros autores para los recubrimientos de mullita/ZrO₂ proyectados por plasma (0,39 - 1,74 MPa·m^{1/2}).¹⁶

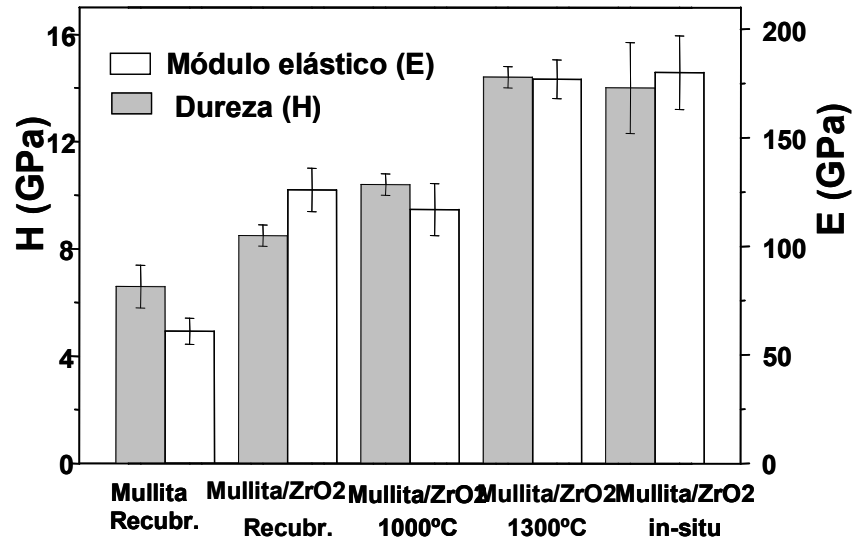


Figura 5.20. Valores de dureza Vickers (carga de 2,9 N) y módulo elástico de los recubrimientos proyectados y tratados térmicamente.

5.3. Obtención de Recubrimientos de Mullita/ZrO₂ por APS

En este apartado se describe la obtención de recubrimientos de mullita/ZrO₂ mediante la técnica de proyección térmica por plasma atmosférico. Como pistola de proyección se ha empleado la descrita en el apartado 3.2 del Capítulo 3. Primeramente, se realizó un estudio previo del efecto de los parámetros de proyección, empleando un soporte diseñado por el CPT para la proyección simultánea de varias probetas a distintas distancias. En estos primeros ensayos se comprobó que se podían obtener recubrimientos para distancias entre 12,5 y 13,5 cm en las condiciones mostradas en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Parámetros de proyección térmica por APS.

Parámetros proyección	Valores
Flujo Argón/ Flujo H ₂ (l·min ⁻¹)	35/12
Flujo gas portador Ar (l·min ⁻¹)	3,5
Flujo alimentación polvo (g·min ⁻¹)	15
Amperaje (A)/Voltaje (V)	630/67,9 – 68,1
Distancia de proyección (cm)	12,5, 13,5
Nº ciclos	21
Velocidad de pasada (m·s ⁻¹)	500

En la Figura 5.21 se muestran las superficies de los recubrimientos mullita/ZrO₂ depositados por APS a 12,5 cm (MZr_APS_125) y 13,5 cm (MZr_APS_135). En las micrografías se observa que ambos recubrimientos son muy similares, mostrando láminas totalmente fundidas y algunos agregados que no han llegado a fundir.

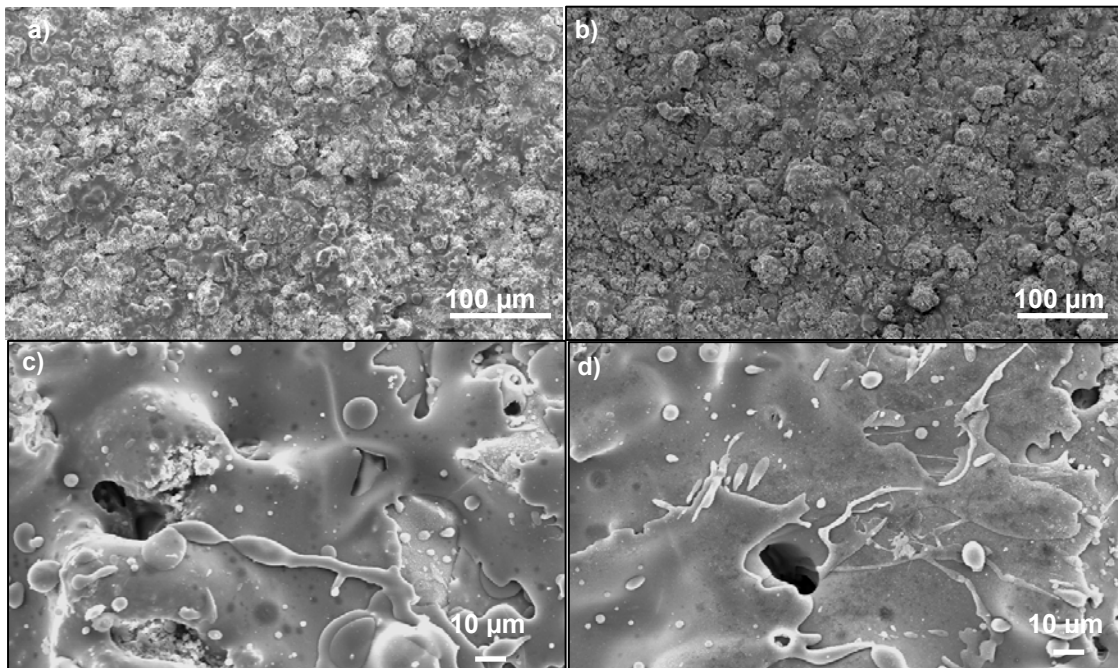


Figura 5.21. Micrografías MEB de la superficie de los recubrimientos mullita/ZrO₂ obtenidos por plasma: (a) y (c) MZr_APS_125 y (b) y (d) MZr_APS_135.

Como se observa en la Figura 5.22, ambos recubrimientos presentan espesores de ~ 100 μm uniformes a lo largo de toda la capa, similares a los obtenidos para los

recubrimientos de llama. También, están formados por láminas homogéneas y aplanadas y otras láminas parcialmente fundidas en las que se detectan fases de diferente contraste. Por otro lado, presentan mejor unión entre las láminas pero contienen mayor cantidad de porosidad esférica que los recubrimientos obtenidos mediante proyección con llama.

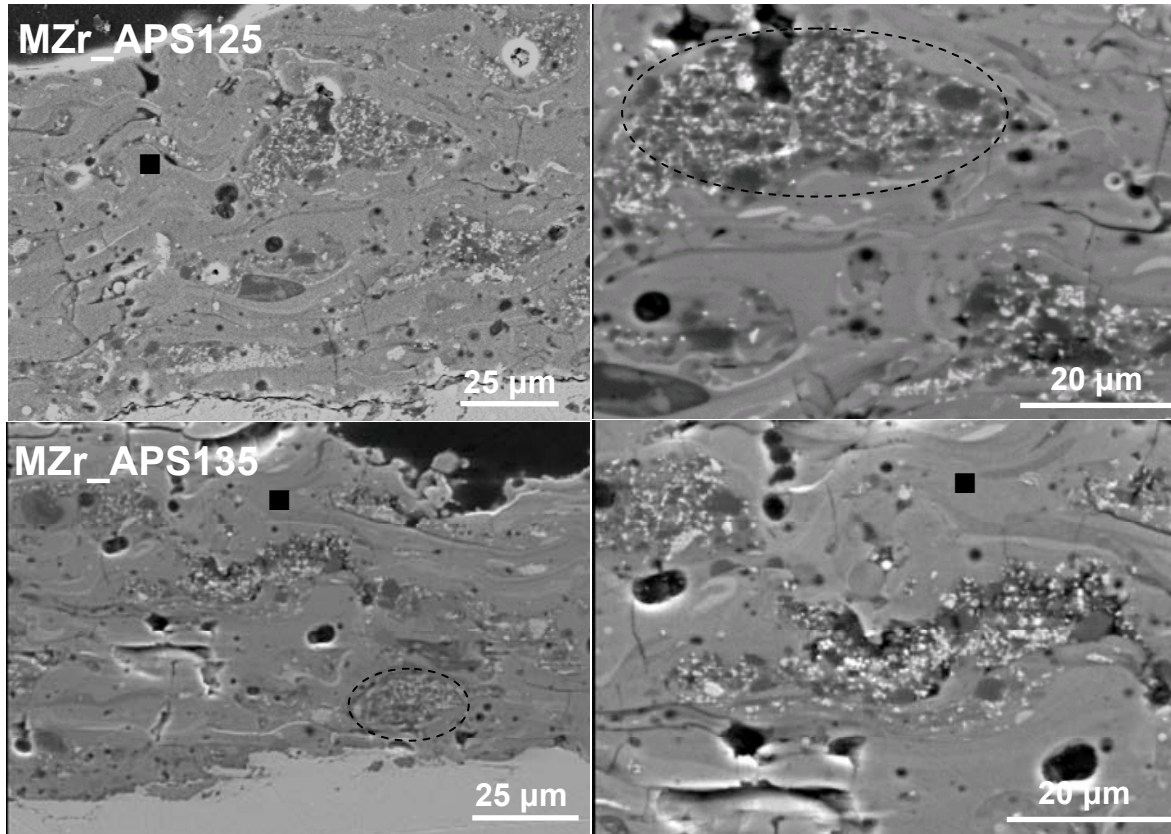


Figura 5.22. Micrografías MEB de las secciones transversales de los recubrimientos APS de mullita/ZrO₂. El símbolo ■ señala las láminas mayoritarias y la elipse discontinua indica una gota parcialmente fundida.

Los diagramas de difracción de rayos-X de los recubrimientos MZr-APS_135 y MZr-APS_125 (Figura 5.23), comparados con el del recubrimiento obtenido por llama, muestran una banda ancha de mayor amplitud asociada a la presencia de fase amorfa. Sobre este fondo se superponen los picos de difracción de las fases mullita, m-ZrO₂ y t-ZrO₂. Estas fases se han observado en láminas parcialmente fundidas (Figura 5.24a), en los que aparecen cristalizaciones de mullita y t-ZrO₂, y en agregados que no han llegado a fundir (Figura 5.24b) por lo que contienen mullita y ZrO₂ monoclinica.

Por otro lado, al igual que los recubrimientos obtenidos por llama, los de APS son mayoritariamente amorfos y parecen contener menos fases cristalinas, lo que podría deberse a que en la proyección con llama se alcanzan menores temperaturas y a una menor velocidad de enfriamiento que favorecería los procesos de cristalización.

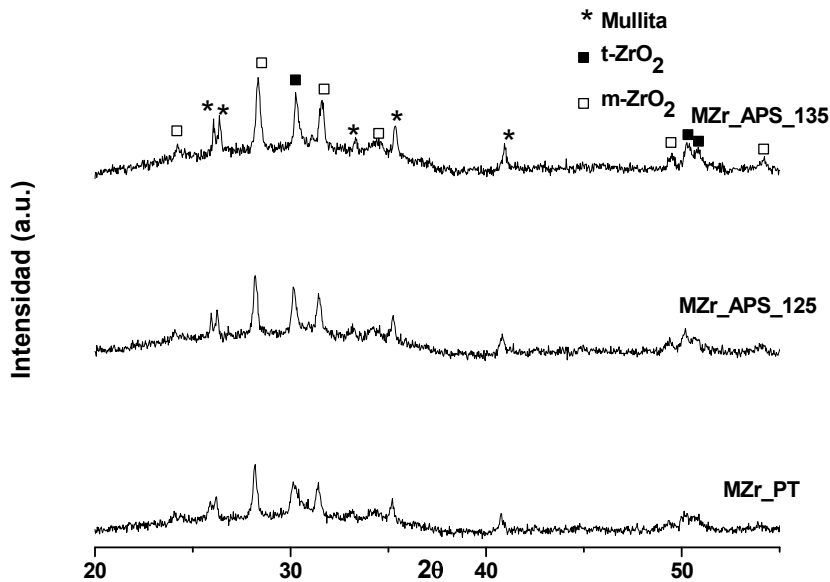


Figura 5.23. Espectros de difracción de rayos-X de los recubrimientos de mullita/ZrO₂ obtenidos por proyección con llama y por plasma. Las condiciones de DRX de los recubrimientos de APS fueron de 0,017° cada 50,2s, mientras que para el caso de llama fueron de 0,03° cada 22s.

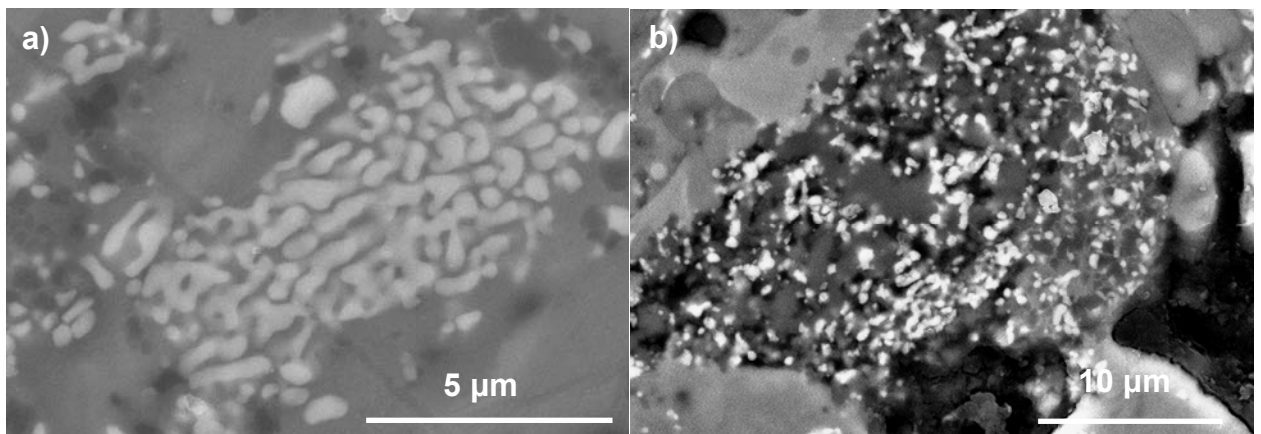


Figura 5.24. (a) Detalle de cristalizaciones de ZrO₂ y (b) un infundido.

También en este caso se han localizado en el diagrama de equilibrio de fases Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂²⁴ las composiciones (según EDX) para cada una de las fases identificadas en los recubrimientos APS (Figura 5.25). Los resultados son similares para ambos procesos, APS y PT, pero se pueden destacar algunas diferencias. Las láminas continuas mayoritarias tienen su composición localizada en la línea de compatibilidad mullita-ZrO₂ pero abarcan un rango de composiciones ligeramente más amplio en los recubrimientos de APS, con contenidos de ZrO₂ desde 20 al 70 % en peso. Por otro lado, en éstos, también se observan mayores desviaciones respecto de la línea de compatibilidad mullita-ZrO₂. Las composiciones de las fases empobrecidas en SiO₂ son similares a las analizadas en los recubrimientos de llama (○ en la Figura 5.10). Las mayores desviaciones respecto a la composición formulada observadas en los recubrimientos se pueden asociar a una mayor volatilización de SiO₂ debido a que se alcanzan temperaturas más altas que en la proyección por llama.

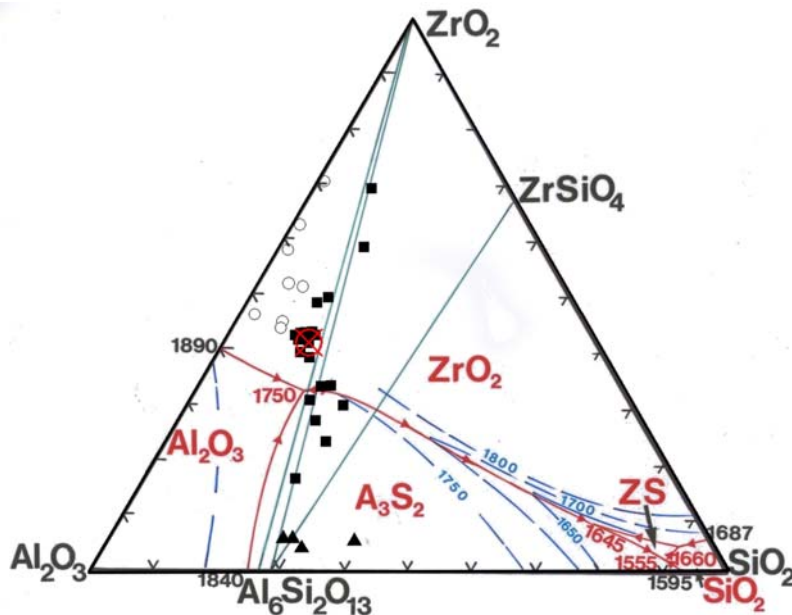


Figura 5.25. Diagrama de equilibrio de fases Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂²⁴ mostrando las correspondientes composiciones EDX de las diferentes fases encontradas en los recubrimientos depositados de plasma (■, lámina lisa; ▲, granos oscuros; ○, láminas claras; ⊗, análisis FRX del recubrimiento).

5.3.1 Tratamientos de cristalización de los recubrimientos

El estudio de cristalización se ha realizado en el recubrimiento MZr_APS_135 depositado sobre el sustrato cerámico, mediante tratamientos térmicos a 1000, 1300 y 1500 °C durante 1 hora en un horno, como se ha descrito en el Capítulo 3. En la Figura 5.26 se muestran los diagramas de DRX del recubrimiento original y del tratado. Se observa como a 1000 °C crece el pico relacionado con la fase t-ZrO₂, aunque, al igual que sucedía en el recubrimiento depositado con llama, la anchura de los picos indica tamaños de cristal muy pequeños. A 1300 °C se hacen más intensos los picos de la fase mullita y los picos correspondientes a la t-ZrO₂ comienzan a estrecharse y a estar mejor definidos, lo que indica que se está produciendo un crecimiento de grano. A 1500 °C crece la intensidad de los picos de difracción de la fase m-ZrO₂, lo que podría asociarse a la desestabilización de la fase t-ZrO₂ por el aumento de su tamaño de grano.

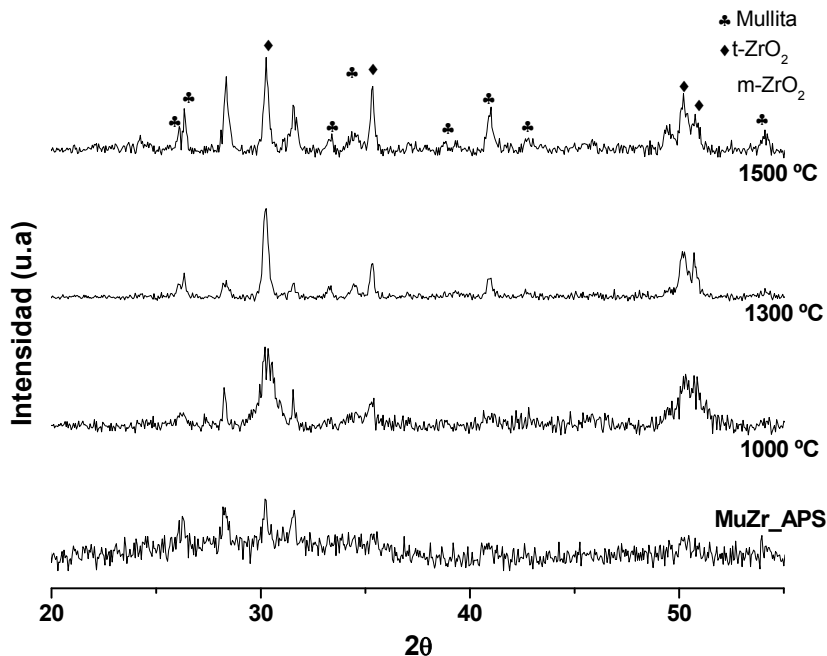


Figura 5.26. Diagrama de difracción de rayos-X del recubrimiento proyectado por plasma y tratado térmicamente a 1000, 1300 y 1500 °C. (o, o5° cada 1,5 s).

El recubrimiento tratado a 1500 °C presenta una gran cantidad de cristalizaciones dentro de las láminas como se muestra en la microestructura de la Figura 5.27b y c, muy superior a las observadas en este mismo recubrimiento tratado a 1300 °C. Como se puede observar en la Figura 5.28, el proceso de cristalización lleva asociado la formación de grietas en el recubrimiento.

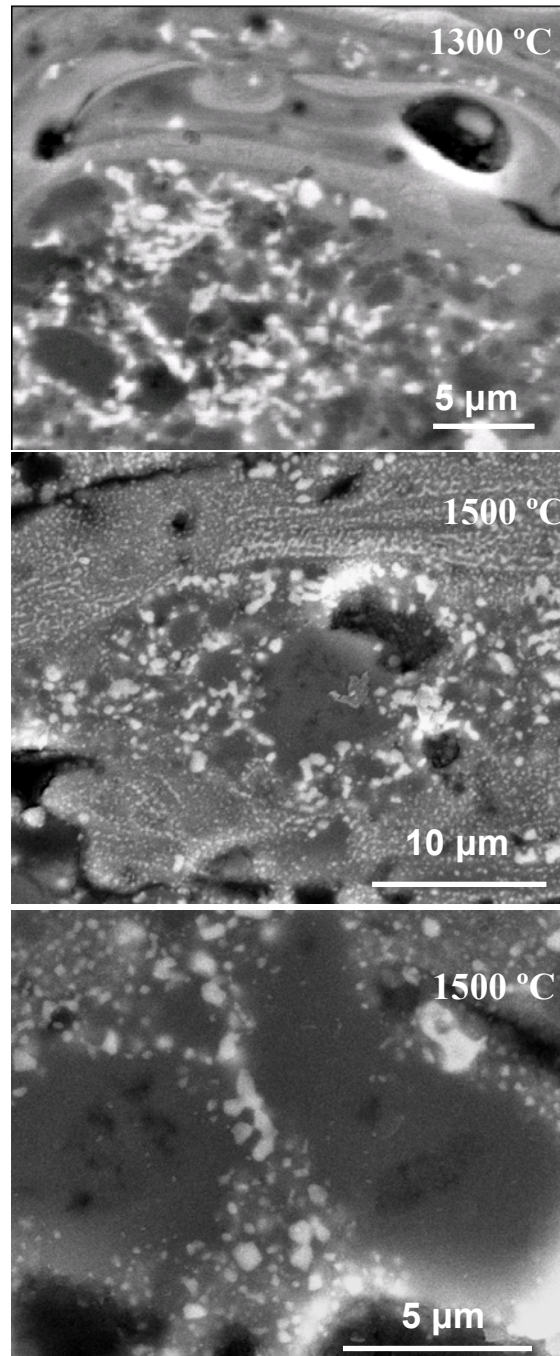


Figura 5.27. Micrografías MEB del recubrimiento MZr_APS_135 tratado térmicamente a 1300 °C y 1500 °C.

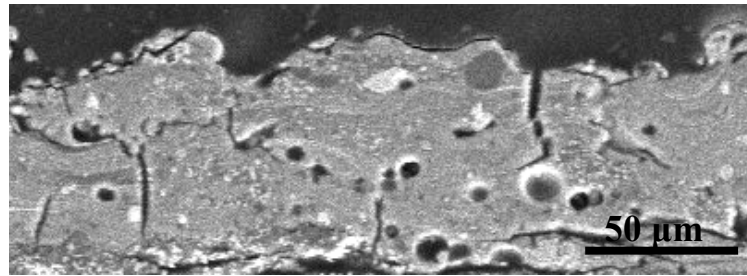


Fig. 5.28. Micrografía MEB del recubrimiento MZr_APS_135 tratado a 1500 °C.

5.3.2 Características mecánicas

Los valores de dureza medidos en los recubrimientos APS (Tabla 5.4) son similares al obtenido para el recubrimiento de referencia de mullita, con un valor de 6,6 GPa, pero inferiores a los medidos en los recubrimientos de llama (8,5 GPa). Esto puede explicar por la mayor porosidad observada en los recubrimientos APS.

Cuando se tratan los recubrimientos, la dureza se reduce en un 23 %, lo que sólo se puede explicar por la aparición de microgrietas (Fig. 5.28) ya que los recubrimientos son mucho más cristalinos.

Tabla 5.4. Valores de dureza de los recubrimientos proyectados y tratados térmicamente.

Recubrimientos	Dureza (GPa) (2,9N)
MZr_APS_125	6,5 ± 1,4
MZr_APS_135	7,6 ± 1,5
MZr_APS_1000 °C	5,0 ± 1,0
MZr_APS_1300 °C	4,7 ± 1,1
MZr_APS_1500 °C	5,0 ± 0,7

5.4. Conclusiones

El método utilizado para preparar las mezclas de mullita/ZrO₂ produce aglomerados de granos de ambas fases homogéneamente distribuidos y con tamaños adecuados para la proyección.

Los recubrimientos de mullita/ZrO₂ conseguidos tienen una microestructura similar a descritos en la bibliografía obtenidos mediante proyección por plasma a partir de mezclas de Al₂O₃/ZrSiO₄.

El diagrama de equilibrio de fases Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ ha demostrado ser una herramienta útil para racionalizar la discusión de las fases, amorfas o cristalinas, identificadas.

La volatilización preferencial del SiO₂, causada por las altas temperaturas alcanzadas, produce una desviación de la composición original, mayor en el caso del método de plasma que en el de llama. Sin embargo, esta volatilización sólo afecta a determinados agregados, que varían su composición de forma ostensible llegando incluso a formar gotas con composiciones localizadas en el sistema ZrO₂-Al₂O₃.

Los recubrimientos de mullita/ZrO₂ son mayoritariamente amorfos, si bien los proyectados con llama son más cristalinos, consecuencia de las menores temperaturas de proceso y de la velocidad de enfriamiento más lenta. Por este motivo, los recubrimientos obtenidos por plasma, tanto a partir de mezclas de mullita/ZrO₂ como de Al₂O₃/ZrSiO₄, tienen durezas inferiores a los de llama.

Es posible mejorar la cristalinidad de los recubrimientos mediante tratamientos térmicos por encima de 1000 °C. De entre los tratamientos analizados, el calentamiento superficial, inmediatamente posterior a la proyección, se destaca porque permite obtener

recubrimientos más cristalinos, bastante densos, y con propiedades mecánicas comparables a las conseguidas en materiales densos de composición similar.

5.5 Bibliografía

1. E.J. Opila, J.L. Smialek, R.C. Robinson, D.S. Fox, Nathan S. Jacobson, “SiC recession caused by SiO₂ scale volatility under combustion conditions: II, Thermodynamics and gaseous-diffusion model”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (7) (1999) 1826.
2. K.N. Lee, R.A. Miller, N.S. Jacobson, “New generation of plasma-sprayed mullite coatings on silicon carbide”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 48 (3) (1995) 705.
3. I. Spitsberg, J. Steibel, “Thermal and environmental barrier coatings for SiC/SiC CMCs in aircraft engine applications”, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 1 (4) (2004) 291.
4. H. Schneider, K.Okada, J. Pask, *Mullite and Mullite Ceramics*, John Wiley & Sons, 1994.
5. F.G. Klug, S. Prochazka, “Alumina-silica phase diagram in the mullite region”, *J. Am. Ceram.Soc.*, 70 (10) (1987) 750.
6. A.L. Cavalieri, P. Pena, S. De Aza, “Mullita: naturaleza de la fusión y rango de solución sólida”, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 29 (3) (1990) 171.
7. H. Schneider, J. Schreuer, B. Hildmann, “Structure and properties of mullite- A review”, *J.Euro. Ceram. Soc.*, 28 (2008) 329.
8. R. Barea, M.I. Osendi, J. M. F. Ferreira, P. Miranzo, “Thermal conductivity of highly porous mullite material”, *Acta Mater.* 53 (2005) 3313.

9. J.S. Moya, M.I. Osendi, “Microstructure and mechanical properties of mullita/ZrO₂ composites”, *Journal of Materials Science* 19 (9) (1984) 2909.
10. L.B. Garrido, E.F. Aglietti, L. Martorello, M.A. Camerucci, A.L. Cavalieri, “Hardness and fracture toughness of mullite–zirconia composites obtained by slip casting”, *Materials Science and Engineering A* 419 (2006) 290. Miranzo
11. P. Ramaswamy, S. Seetharamu, K.B.R. Raman, N and Rao, K.J., “Thermo-mechanical fatigue characterization of zirconia (8% Y₂O₃-ZrO₂) and mullita thermal barrier coatings on diesel engine components: effect of coatings on engine performance” In *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, 2000, pp. 729.
12. P. Ramaswamy, S. Seetharamu, K.B.R. Varma, K.J. Rao, “Thermal shock characteristics of plasma sprayed mullita coatings” *J. Therm. Spray Technol.* 7(4) (1998) 497.
13. P. Rohan, K. Neufuss, J. Matejicek, J. Dubsy, L. Prchlik, C. Holzgartner, “Thermal and mechanical properties of cordierite, mullita and steatite produced by plasma spraying”, *ceramics International* 30 (2004) 597.
14. K.N. Lee, K.N.D.S. Fox, J.I. Eldridge, D.M. Zhu, R.C. Robinson, N.P. Bansal, R.A. Miller, “Upper temperature limit of environmental barrier coatings based on mullita and BSAS”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 (2003) 1299.
15. Y. Li, K.A. Khor, “Microstructure and composition analysis in plasma sprayed coatings of Al₂O₃/ZrSiO₄ mixtures” *Surf. Coat. Technol.*, 150 (2002) 125.

16. Y. Li, K.A. Khor, “Mechanical properties of plasma-sprayed Al₂O₃/ZrSiO₄ coatings” Surf. Coat. Technol., 150 (2) (2002) 143.
17. S. Das, S. Ghosh, A. Pandit, T.K. Bandyopadhyay, A.B. Chattopadhyay, K.Das, “Processing and characterization of plasma sprayed zirconia-alumina-mullite composite coating on a mild-steel substrate”, J. Mater.Sci. Letters, (2005).
18. K. Chang, HR. Rezai, IC. Alexander, HA. Davies, PF. Messer, PF. James, “Preparation of zirconia-mullite flakes via a plasma rapid solidification process using starting materials derived from a sol-gel technique”, Journal of Non-Crystalline Solids, Volume:290 Issue:2-3 (2001) 231.
19. A. Pablos, P. Miranzo, M.I. Osendi, “Thermal conductivity of different materials used in buildings”. Datos sin publicar.
20. A.H. Heuer, N. Claussen, W.M. Kriven, M. Ruhle, “Stability of tetragonal ZrO₂ particles in ceramic matrices”, J. Am. Ceram. Soc., 65 (1982) 642.
21. A. Ozturk, B.M. Cetegen, “Modeling of precipitate formation in precursor droplets injected axially into an oxyacetylene combustion flame” Mater. Sci. Eng., A 422 (2006) 163.
22. “Outokumpu HSC Chemistry for Windows” Versión 1.10. Outokumpu Research Oy, Pori, Finland, (1993).
23. P. Pena, S. De Aza, “The zircon thermal behaviour: effect of impurities”, J. Mater. Sci., 19 (1984) 135.

24. M.H. Qureshi, N.H. Brett, “Phase equilibria in ternary systems containing zirconia and silica. System Al₂O₃- ZrO₂-SiO₂”, Trans. British. Ceram. Soc., 67 (1968) 569.
25. K. Srikrishna, G. Thomas, R. Martinez, M.P. Corral, S. De Aza, J.S. Moya, “Kaolinite-mullite reaction series: a TEM study”, J. Mater. Sci., 25 (1990) 607.
26. E. Tkalcec, S. Kurajica, H. Ivankovic, “Diphasic aluminosilicate gels with two stage mullitization in temperature range of 1200-1300 °C”, J. Eur. Ceram. Soc., 25 (2005) 613.
27. C. Ozturk, Y.K. Tur, “Processing and mechanical properties of textured mullite/zirconia composites”, J. Eur. Ceram. Soc., 27 (2007) 1463.

Capítulo 6:
Conclusiones Finales

Conclusiones

A pesar de que los procesos de proyección térmica son procesos dinámicos, de no-equilibrio, los diagramas de equilibrio de fases han sido una herramienta muy útil a la hora de evaluar la metaestabilidad de las fases formadas, y su cristalización a alta temperatura.

Se ha demostrado que la proyección térmica con llama, método económicamente rentable y de fácil escalado a nivel industrial, permite obtener recubrimientos de materiales de alta refractariedad, siempre que su punto de fusión esté por debajo de 2500 °C. En el caso del CaZrO_3 , con una temperatura de fusión alta, se han conseguido recubrimientos mayoritariamente cristalinos y con un alto grado de texturación, frente a la proyección por plasma en la que no se ha observado dicha orientación. En el caso de materiales con temperaturas de fusión más bajas, como es el caso de la mullita o los compuestos mullita/ ZrO_2 , los recubrimientos obtenidos son mayoritariamente amorfos con gran cantidad de fases metaestables, de forma similar a lo que ocurre en la proyección por plasma.

Se ha confirmado que las altas temperaturas alcanzadas durante la proyección producen la volatilización preferencial de algunas especies, como el SiO_2 y el CaO , lo que da lugar a desviaciones de la composición promedio respecto a la original, mayor en el caso del plasma que en el de llama. Esta volatilización afecta a determinados agregados cuya composición cambia de forma ostensible, llegando incluso a localizarse en regiones del diagrama de equilibrio que favorecen la cristalización de fases cristalinas diferentes de las formuladas.

Los dos materiales estudiados han presentado características idóneas para la aplicación buscada. Los recubrimientos de CaZrO_3 presentan valores de conductividad térmica

inferiores a los de las barreras térmicas de YSZ. Se han encontrado diferencias en el comportamiento térmico de los recubrimientos fabricados por llama y por plasma, que se explican utilizando un modelo simple de resistencias térmicas en serie, teniendo en cuenta la distinta morfología de los poros.

Por otro lado, mediante un tratamiento térmico superficial de los recubrimientos amorfos de mullita/ ZrO_2 , inmediatamente posterior a la proyección, se han conseguido recubrimientos densos y cristalinos, con muy buenas características mecánicas. La elevada densidad de los recubrimientos asegura una buena protección frente a las atmósferas de combustión y su elevada dureza contribuye a una buena respuesta frente a posibles partículas erosivas. Para la obtención de estos recubrimientos se han fabricado agregados de polvos de mullita y de ZrO_2 con el tamaño adecuado. El estudio posterior de la microestructura ha revelado la buena dispersión de los polvos de ambas fases dentro de los agregados.

Se ha diseñado un método que permite ensayar los materiales frente al ciclado térmico simulando las condiciones de trabajo. Los recubrimientos de $CaZrO_3$ han mostrado una buena resistencia al ciclado térmico, soportando hasta 200 choques térmicos severos de 1000 °C (la temperatura superficial del recubrimiento cambió de 1300 °C a 300 °C en 5 segundos) sin delaminación.

Anexo:
Técnicas Experimentales

A. TECNICAS EXPERIMENTALES

A.1. Caracterización de Materias Primas

A.1.1 Análisis Granulométrico

La determinación de la distribución de tamaño de partícula de los polvos empleados se llevó a cabo utilizando un analizador láser, modelo Mastersizer de la casa Malvern (Reino Unido). Dicho equipo se basa en la teoría de dispersión de luz láser a bajo ángulo (Low Angle Laser Light Scattering, LALLS). El equipo consta de una unidad de medida óptica y una unidad de dispersión de muestras, así como de una interfaz que permite el control y recogida automatizada de datos en el ordenador. La fuente de luz es un láser de He-Ne con una longitud de onda de 632,8 nm. Los analizadores de difracción láser utilizan normalmente ángulos de dispersión de 0,01 – 15°, que permiten la detección de tamaños superiores a 1 µm. Este método permite determinar de manera óptima tamaños de partícula entre 0,5 y 800 µm.

Todas las medidas se han realizado en agua (índice de refracción 1,33), empleando para el caso del CaZrO₃ y del material de mullita/ZrO₂ el índice de refracción de Fraunhofer. La muestra es previamente dispersada y homogeneizada en agua utilizando un baño de ultrasonidos durante 5 a 30 minutos, con un defloculante apropiado (polielectrolito, Dolapix CE-64, de la firma Zschimmer-Schwarz, Alemania). Posteriormente, la suspensión se introduce en la unidad de dispersión del equipo, que posee un volumen de llenado de ~ 150 ml, y es introducida a la célula óptica de medida y mantenida en agitación mediante una hélice. El equipo se programa para realizar automáticamente 3 determinaciones de cada medida, este procedimiento se realiza 3 veces para cada polvo,

es decir, que se tienen 9 determinaciones de cada polvo, a fin de verificar la coincidencia y estabilidad de la distribución de tamaños de partícula.

A.1.2 Análisis Químico

El análisis químico de la composición de los materiales de partida, así como de los recubrimientos, se llevó a cabo utilizando la técnica de fluorescencia de rayos-X por dispersión de longitudes de onda (FRX). En esta técnica la radiación de fluorescencia de la muestra se produce mediante la radiación emitida por un tubo de rayos-X de gran potencia. Los fotones obtenidos se difractan en cristales analizadores, detectándose según la posición angular impuesta por la Ley de Bragg ($n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$). La radiación difractada es colimada e incide en un sistema de detección donde se registra su intensidad. La FRX permite el análisis elemental de muestras sólidas y líquidas.

El equipo utilizado ha sido un espectrómetro Philips modelo MagiX, con un tubo de rayos X dotado de ánodo de Rh, una potencia de 2,4 kW y ventana ultrafina de berilio. Dispone de tres colimadores primarios de 150, 300 y 700 μm , para análisis de alta resolución, análisis cuantitativo y análisis de elementos ligeros, respectivamente. La difracción de los rayos de fluorescencia se lleva a cabo en seis cristales analizadores LiF (220); LiF (200); Ge; PET(002); PX1 y PX4, que permiten analizar desde el oxígeno hasta el uranio. La intensidad de las distintas emisiones es medida por sendos detectores de flujo gaseoso y centelleo.

El equipo incorpora un programa informático Super Q para análisis cuantitativo utilizando curvas de calibrado previamente preparadas, y un programa IQ⁺ para análisis cualitativos y semicuantitativos que corrige los efectos inter-elementales mediante el

sistema de parámetros fundamentales. Este último permite analizar 64 elementos con una serie de 18 patrones universales.

La muestra se puede medir de tres formas:

1. Material pulverizado, compactado y prensado en forma de pastilla.
2. Material pulverizado y fundido con un fundente, en forma de perla.
3. Material original plano y sometido a un proceso de pulido.
4. Eventualmente muestras líquidas.

En el presente trabajo se han analizado los polvos originales de circonato cálcico, y de mullita/ ZrO_2 así como los recubrimientos pulverizados. En este último caso el polvo se ha obtenido despegando el recubrimiento del sustrato mediante técnicas físicas (flexión del sustrato y erosión). El recubrimiento se ha molido en un mortero de agata hasta un tamaño de partícula $< 100 \mu m$. El procedimiento de análisis ha sido el 2. Se han pesado 0,3000 g de muestra y se han fundido con 5,5 g de $Li_2B_4O_7$ en una perladora automática. Las perlas obtenidas se han analizado cuantitativamente empleando la curva de calibrado de circona-alúmina (10 estándar) y semicuantitativamente para alguna de las impurezas con el calibrado IQ^+ .

En el caso de mullita/ ZrO_2 las perlas se han analizado cuantitativamente empleando la curva de calibrado de sílice-alúmina-circona para analizar el ZrO_2 y semicuantitativamente para alguna de las impurezas con el calibrado IQ^+ .

De la muestra de CaZrO_3 , que es de la que se posee mayor cantidad, se ha establecido una estadística de resultados. Para ello, se han preparado y analizado 5 perlas calculando la precisión del método (desviación estándar, s , de los 5 análisis por elemento). Estas desviaciones estándar se recogen en la Tabla 4.13 del Capítulo 4. Los márgenes de error establecidos para esta muestra se pueden extrapolar al resto de las muestras de recubrimiento ya que han sido analizadas en las mismas condiciones experimentales. Debe hacerse una salvedad con el Al_2O_3 en el caso del CaZrO_3 donde el porcentaje en los recubrimientos es mucho mayor que en el polvo original y no se puede aplicar la extrapolación.

A.2 Dilatometría

Esta técnica se ha utilizado para medir el coeficiente de dilatación del material denso de CaZrO_3 y del sustrato de gres. La técnica permite estudiar las variaciones dimensionales que sufren los materiales cuando se les somete a un determinado tratamiento térmico. El cambio dimensional viene dado para cada material por un factor característico, dependiente de la temperatura, denominado coeficiente de dilatación térmica, α : dL/L_0 , que refleja el cambio de la longitud inicial del compacto, L_0 , al adquirir una longitud L_f , con $dL = L_f - L_0$. Usualmente, el signo negativo y positivo se ignora y la magnitud se expresa como una contracción o una expansión.

Un dilatómetro diferencial consta en esencia de un tubo de sílice en el cual se aloja la probeta de ensayo, cuyo alargamiento se transmite hasta un transductor por medio de una varilla palpadora también de sílice. El transductor es un núcleo de material

ferromagnético que se desplaza dentro de una bobina transformando las variaciones de longitud en variaciones de inducción electromagnética.

La curva dilatométrica, tanto del material denso de CaZrO_3 como del gres, se registró con un dilatómetro diferencial Netzsch Geratebau modelo 402 EP, provisto de un programador Netzsch modelo 410 que controla un horno de baja inercia, con un termopar de Pt-Rh 630, situado en contacto con la muestra. El soporte es de sílice vítrea.

Las medidas se realizaron sobre probetas cilíndricas con caras plano-paralelas de 15,8 mm de longitud y 2,7 mm de espesor. La velocidad de calentamiento fue de $5^\circ\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$.

A.3. Preparación de Muestras

A.3.1. Corte y pulido

Los cortes transversales de los recubrimientos se llevaron a cabo en una máquina de corte Accutom 50, de la casa Struers. Tanto para los recubrimientos de CaZrO_3 como de mullita/ ZrO_2 sobre metal se utilizó un disco recubierto de Al_2O_3 adecuado para metales con una velocidad de corte de 2800 r.p.m.

Posteriormente, las muestras se embutieron en una resina epoxy de fraguado a temperatura ambiente (Epofix Resin (EPOES) + Endurecedor Epofix (EPOAR)), la cual no presenta apenas retracción y adquiere una dureza apropiada que permite el pulido de las muestras sin peligro alguno.

El desbastado se llevó a cabo en dos etapas, en una pulidora automática, modelo Abrapol (Struers, Dinamarca) realizando un desbastado grueso en platos de diamante de 125 y 40

μm de tamaño de abrasivo, utilizando agua como lubricante. Seguido de un desbastado fino en un papel de SiC de 12 y 8 μm de tamaño de abrasivo, quedando las muestras preparadas para el pulido propiamente dicho.

El pulido final se realizó con spray de diamante de 6 μm de tamaño de partícula usando como lubricante una mezcla comercial de alcohol y aceite. El tiempo mínimo de pulido fue de una hora. Para el pulido de las probetas con capa de anclaje se realizó un pulido con paños de seda con una suspensión de sílice de 1 μm , aplicando con una suave presión para mejorar el acabado de los sustratos. El tiempo de pulido es función del relieve requerido en las diferentes fases que componen la muestra.

A.3.2 Preparación de proporciones para el molino de bolas

La homogeneización de los polvos de mullita/ ZrO_2 se realizó por la técnica de molienda en un molino de bolas de Teflón con una capacidad de 1,5 litros. Como medio de molienda se utilizaron bolas de nylon de 2 cm de diámetro. El proceso de molienda se realizó vía húmeda utilizando como medio líquido alcohol isopropílico. Las proporciones empleadas para la preparación del molino se muestran a continuación:

$$\begin{array}{l}
 m(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) = 317 \text{ g} \\
 m(\text{ZrO}_2) = 183 \text{ g} \\
 V \text{ isopropilico} = 1400 \text{ ml} \\
 492 \text{ g de bolas de nylon}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} m(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) = 317 \text{ g} \\ m(\text{ZrO}_2) = 183 \text{ g} \\ V \text{ isopropilico} = 1400 \text{ ml} \\ 492 \text{ g de bolas de nylon} \end{array}} \right\} \text{ Duración del molino 21 horas}$$

A.3.3. Rugosímetro

La rugosidad de las muestras se ha medido con un rugosímetro (Perthometer M1, Mahr GMBH, Alemania), conectado a un ordenador para el registro. El límite de medida es de 150 μm y la longitud de palpación máxima que la punta de diamante (12 μm) puede recorrer sobre la superficie del material es 17,5 mm. El equipo cumple las normas DIN EN ISO 3274, DIN EN ISO 11562 e DIN EN ISO 4288, recogiendo los parámetros R_a (valor promedio aritmético de todas las distancias absolutas del perfil de rugosidad desde la línea central), R_z (valor promedio aritmético de la altura máxima entre pico y valle, en cada uno de los tramos de medida que suelen ser 5 de 5,6 mm) y R_{max} (altura máxima entre pico y valle medida en la longitud total evaluada).

A.4 Caracterización de Materiales

A.4.1 Densidad

La determinación de la densidad aparente de las muestras sinterizadas se realizó por el método de Arquímedes, utilizando agua destilada como fluido de inmersión. Para ello se ha empleado un dispositivo acoplado a una balanza monoplato de precisión Mettler PE 300, de la casa Mettler (Suiza), que permite medir el peso de las muestras sumergidas en el líquido. Si se denomina M_{sec} a la masa de la muestra seca, M_{sum} a la masa cuando está sumergida, M_{sat} a la masa de la muestra extraída y saturada de agua, el valor de la densidad aparente ρ_{ap} viene dado por la expresión:

$$\rho_{aparente} = \left(\frac{M_{sec}}{M_{sat} - M_{sum}} \right) \rho_{liquido} \quad (A.1)$$

donde $\rho_{liquido}$ es, en este caso, la densidad del agua a la temperatura de medida.

La densidad relativa o porcentaje de la densidad teórica ($\% \rho_{th}$) se ha calculado a partir de los valores de la densidad teórica y densidad aparente.

$$\% \rho_{th} = 100(\rho_a / \rho_{th}) \quad (A.2)$$

Se ha empleado como ρ_{th} del CaZrO_3 ¹ $4,6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $3,15 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ para la mullita², y $5,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$ para la ZrO_2 de estructura monoclinica.

A.4.2 Porosidad

La porosidad del material sinterizado al igual que la de recubrimientos cerámicos, θ , se ha estimado a partir de las medidas de dureza, usando la siguiente expresión: ³

$$\frac{H}{H_0} = (1 - \theta)^2 e^{-\beta\theta} \quad (A.3)$$

donde H_0 es la dureza a porosidad cero, H es la dureza medida, y β es una constante que depende del material. Se ha usado el mismo parámetro β determinado para un recubrimiento de ZrO_2/Ni , el cual es $2,6$.³ Este valor se ha comprobado que es válido para el material de CaZrO_3 comparando los valores de porosidad obtenidos de dicha expresión con medidas de análisis de imagen. En los recubrimientos de mullita/ ZrO_2 no se calculó

la porosidad a partir de los valores de dureza porque no es posible conocer la densidad teórica al contener gran cantidad de fase amorfa.

A.4.3 Análisis de Imagen

En el presente trabajo se ha recurrido a técnicas de análisis de imagen con el fin de caracterizar de forma cuantitativa las microestructuras de los recubrimientos. En especial se ha cuantificado la porosidad de los recubrimientos, aunque también se ha analizado el grado de oxidación de la capa de anclaje. El porcentaje del elemento o rasgo analizado, definido como zona bien diferenciada de una imagen que tienen un límite continuo único, así como sus distribuciones de relación de aspecto y longitud se llevó a cabo sobre las micrografías obtenidas por MEB, mediante un programa de análisis de imagen Leica Qwin Pro versión 2.5 (Leica Microsystems Imaging Solutions Ltd., Reino Unido). Para que este método sea representativo es necesario realizar un conteo sobre el mayor número posible de elementos. En nuestro caso se han analizado entre 800 y 1800 elementos. A continuación se definen los parámetros analizados:

Feret: Se denomina distancia feret a la dimensión máxima en la dirección especificada. Se ha medido la longitud de cada objeto en 8 direcciones diferentes. Para un círculo, todos los feret medirán lo mismo, mientras que en un cuadrado los ferets medirán entre la dimensión del lado y la de la diagonal, esto es 1,4142 veces el lado.

Longitud: La longitud del feret más largo de los 8 determinados.

Esbeltez o relación de aspecto: Se define como el diámetro del máximo feret dividido por el diámetro del mínimo feret.

A.4.4 Difracción de Rayos-X (DRX).

La determinación cualitativa de las fases cristalinas presentes en las muestras se ha llevado a cabo empleando la técnica de difracción de rayos X, denominado método de Hull-Debye-Scherrer.⁴

En el presente trabajo se empleó un difractómetro modelo D5000 de la casa Siemens, (Alemania), con un generador Kristalloflex 710. La posición e intensidad de las líneas de difracción características de cada fase, se encuentran tabuladas en un banco datos (*The powder diffraction files* mantenido por el Joint Comité on Powder Difraccion Standard, JCPDS). Este equipo lleva acoplado un ordenador dotado de un programa Diffract/AT que incorpora el sistema de control del aparato y el manejo y procesado de datos. Los difractogramas fueron realizados con una longitud de onda de 1,5484 Å (radiación K α del Cu con filtro de níquel) y un colimador del detector de 0,1 mm. Las condiciones de registro empleadas para todos los análisis fueron: voltaje de 50 KV, intensidad de 30 mA, rotación de la muestra de 30 r.p.m.

Todos los difractogramas se registraron para valores de 2θ entre 10° y 70°, en la modalidad de registro continuo. Generalmente, se ha utilizado un intervalo entre pasos de 0,05° cada 1,5 segundos. En el caso de los recubrimientos amorfos de mullita/ZrO₂, se observó, que en estas condiciones sólo se obtenía un fondo en el que los picos de difracción de las distintas fases cristalinas no estaban bien definidos. Por este motivo, estos recubrimientos se analizaron empleando una velocidad mucha más lenta, con intervalos entre pasos de 0,03 ° cada 22 segundos, para los recubrimientos proyectados con llama oxiacetilénica y de 0,017° cada 50,2 segundos para los proyectados por plasma

atmosférico (Figura A.1). En la Figura A.1 se puede apreciar como una velocidad de barrido más lenta permite identificar más claramente los picos de las distintas fases cristalinas.

Las fichas de difracción empleadas han sido:

- o-CaZrO₃: JCPDS 35-0790
- c-ZrO₂: JCPDS 49-1642
- γ -Ni: JCPDS 04-0850
- γ -Al₂O₃: JCPDS 79-1558
- o-Mullita: JCPDS 79-1456
- m-ZrO₂: JCPDS 83-0938
- t-ZrO₂: JCPDS 80-0784

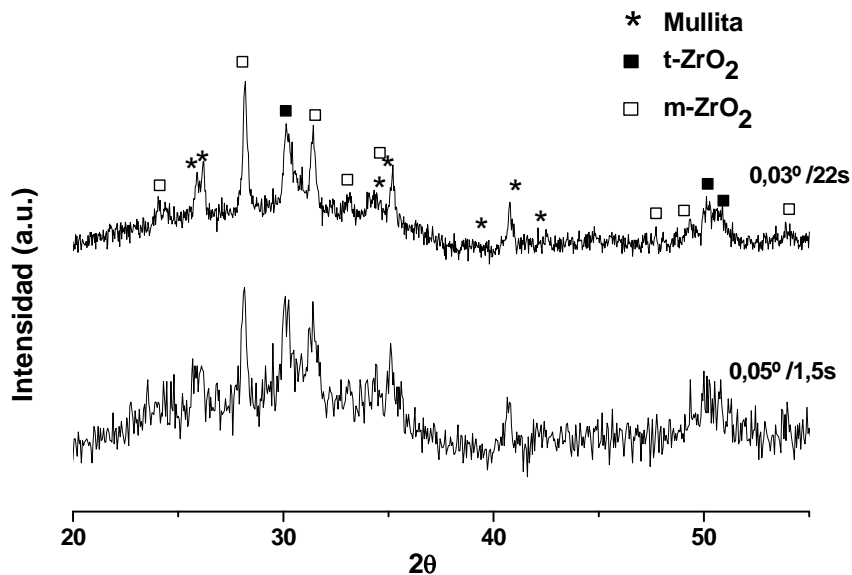


Figura A.1. Diagrama de difracción de rayos-X del recubrimiento de mullita/ZrO₂ realizado en distintas condiciones.

A.4.5 Microscopía Óptica de Luz Reflejada (M.O.L.R.)

Para una primera evaluación del aspecto de los materiales (porosidad, homogeneidad de fases,...), así como para observar el grado de acabado durante las distintas etapas del pulido se utilizó la microscopía óptica de luz reflejada, M.O.L.R., (microscopio óptico modelo H-P1, Carl-Zeiss, Alemania), que permite trabajar con luz polarizada e incorpora un equipo fotográfico.

A.4.6 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La morfología de los polvos de partida, así como la microestructura de los recubrimientos, tanto en sección como en superficie, se analizó empleando un microscopio electrónico de barrido. Esta técnica es una técnica extremadamente versátil que permite obtener información estructural en un amplio margen de aumentos. En particular, la microscopía electrónica de barrido complementa a la microscopía óptica en cuanto al estudio microestructural se refiere, ya que cubre el rango comprendido entre el límite de resolución de ésta ($\sim 1 \mu\text{m}$) y el principio de resolución del microscopio electrónico de transmisión ($\sim 2\text{nm}$).

En este trabajo se utilizó un microscopio electrónico de barrido digitalizado Carl-Zeiss, modelo DSM-950 (Alemania), con un poder de resolución de 7 nm, que permite profundidades de campo del orden de 50 nm. El voltaje de aceleración empleado fue de 20 kV. El equipo tiene acoplado un espectrómetro EDS Noran, de la casa Tracor Northem, que incorpora en su programa la corrección Proza (Phi Rho Zeta, $\varphi(\rho z)$), la cual utiliza una intensidad normalizada la cual varía con la profundidad, denominada $\varphi(\rho z)$. El término ρz se denomina a la masa- profundidad y es el producto de la densidad ρ de la

muestra y de la profundidad con dimensión z . La curva $\varphi(\rho z)$ está normalizada por la intensidad generada en una lámina auto-soportada tan delgada que no se producen dispersiones elásticas ($<10\mu\text{m}$). El método $\varphi(\rho z)$ emplea una base de datos con cientos de curvas $\varphi(\rho z)$ determinadas experimentalmente para desarrollar ecuaciones para una energía del electrón y una composición. Esta corrección tiene en cuenta la influencia del número atómico (Z). Antes de su observación, las muestras se someten a un proceso previo de metalización, con objeto de hacerlas conductoras, mediante evaporación y deposición en vacío de una capa de oro o bien de grafito (en el caso de los análisis) de aproximadamente de 10 nm, en un equipo Emscope, modelo SC 500 (Inglaterra).

Además, se utilizó también un microscopio electrónico de emisión de campo, Hitachi S-4700 (en inglés FE-SEM) con una resolución de 1,5 nm a 15 kV, que permite una variación en el voltaje de aceleración de 0,5 a 30 kV; el voltaje de trabajo empleado fue de 20 kV. El programa incorpora un detector EDS Noran para microanálisis, modelo Nora System SIX X-Ray (Termo, Madison, USA).

A.4.7 Dureza

La dureza de los recubrimientos de circonato cálcico y de mullita/ ZrO_2 se obtuvo a partir de medidas de microdureza Vickers. El ensayo permite obtener un valor numérico relativo de la capacidad del material para resistir la penetración controlada de un indentador con una geometría determinada. Se ha empleado una máquina de ensayos de dureza universal que permite la aplicación continua de la fuerza y la medida de las curvas carga/desplazamiento, modelo Zhu 2,5 de la casa Zwick/Roell, Alemania. El equipo dispone de un sistema óptico, con tarjeta de adquisición de imágenes, para la medida del

tamaño de las huellas. Dispone, además, de las interfaces y el software adecuados para la adquisición de los datos de fuerza, desplazamiento, así como de las imágenes de las huellas de indentación.

Para el ensayo de los recubrimientos se utilizó como indentador una pirámide de base cuadrada de diamante, con un ángulo entre caras (2ϕ) de 136° . El ensayo se realizó sobre muestras pulidas, aplicando cargas P entre 1-3 N durante un tiempo fijo de 15 s. A partir de la medida de la diagonal de la huella se obtiene la dureza Vickers (H_v) aplicando la siguiente ecuación:

$$H_v = 0,47 \cdot P/a^2 \quad (A.4)$$

donde a es la semi-diagonal de la huella de indentación y P es la carga de indentación.

Este equipo, además, permite calcular el módulo elástico a partir de la pendiente lineal de las curvas de tensión- desplazamiento de la muestra durante la descarga.

Además, en algunos casos se ha calculado la tenacidad, K_{Ic} , usando la expresión que relaciona esta propiedad con el tamaño de las grietas desarrolladas⁵ durante la descarga.

A.5. Comportamiento de los Recubrimientos Frente a la Temperatura

A.5.1 Análisis Térmico Diferencial y Termo-gravimétrico (ATD-TG)

Esta técnica utiliza las diferencias de temperatura entre la muestra objeto de estudio y un material de referencia, generalmente α -alúmina, cuando ambos se someten a idénticos regímenes de temperatura a velocidad controlada. La temperatura de la muestra y del

material de referencia será la misma si no existe ninguna transformación (tal como una descomposición, fusión o cambio en la estructura cristalina de la muestra en estudio) y si poseen el mismo C_p . Cuando se produce una transformación en la muestra, la temperatura de ésta será inferior a la temperatura de referencia (si el cambio es endotérmico) o superior (si el cambio es exotérmico). En el termograma obtenido se registran picos localizados a las temperaturas en las que tiene lugar cada uno de esos cambios energéticos. Adicionalmente, se registra la pérdida o ganancia de peso a lo largo del ciclo.

Se ha utilizado un equipo Simultaneous Thermal Analysis- STA 409 de la casa Netzsch, Alemania, que permite trabajar en diversas atmósferas, en nuestro caso en aire. Los crisoles utilizados fueron de platino, con una velocidad de calentamiento fue de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ en todos los casos.

A.5.2 Conductividad Térmica

La determinación de la difusividad térmica de los recubrimientos se llevó a cabo utilizando el método del pulso láser. Este es un método normalizado (ASTM E1461), en el que un pulso láser ilumina una de las caras de la muestra, el calor absorbido en la superficie se transmite a través de la muestra y se produce un incremento de temperatura en la cara opuesta. Este aumento de temperatura se mide en función del tiempo mediante un detector de infrarrojos situado en la línea de transmisión del calor. Existe una relación entre la difusividad térmica y la señal voltaje frente tiempo, que en el caso ideal de un sólido seminfinito de espesor e , sometido a distribución instantánea de temperaturas, en condiciones adiabáticas, es:

$$\alpha = \frac{1,38e^2}{\pi^2 t_{50}} \quad (A.5)$$

donde t_{50} es el tiempo que tarda la superficie no iluminada en alcanzar una temperatura igual al 50 % de la temperatura máxima. Esta ecuación es válida solamente si se cumplen las siguientes condiciones: la muestra es homogénea, la conducción del calor es unidimensional y la anchura del pulso láser es muy pequeña comparada con el tiempo de medida, t_{50} . Cuando estas condiciones no se cumplen, se deben utilizar ecuaciones que corrigen la expresión (A.5). Los datos experimentales se analizaron con el modelo de Cowan, implementado en el software del equipo.⁶ Este método tiene en cuenta la forma de la curva experimental, analizando el área bajo ésta para calcular la difusividad térmica. Ésta se puede determinar en función de la temperatura, ya que el equipo está previsto de un horno tubular de temperatura que puede alcanzar los 2000 °C.

La difusividad térmica (α) se midió en función de la temperatura (en el rango de 25 a 1000 °C), en atmósfera de Ar, en un equipo comercial Thermaflash 2200, Holometrix, Bedford, MA, EEUU. En este ensayo se han utilizado recubrimientos auto-soportados de CaZrO_3 de dimensiones 8 x 8 mm², de espesores entre 0,5 y 0,9 mm. Las dos caras de la muestra se recubrieron de una fina capa de oro, de aproximadamente 0,1 μm , y de una capa de ~ 10 μm de grafito coloidal, para mejorar la absorción/emisión de la energía del pulso láser.

A cada temperatura se realizaron tres medidas de difusividad y se obtuvo el promedio de las mismas. La precisión en la medida de la difusividad térmica es del 5%. De acuerdo con estudios anteriores,⁷ los datos experimentales se corrigieron considerando la

rugosidad superficial máxima (R_z), que nos da una estimación del tamaño de poro en la superficie. Para ello, se asumió que el grosor real era el medido con el tornillo micrométrico menos 2 veces R_z .

El calor específico (c) se calculó en función de la temperatura usando la expresión:

$$c = \sum_i X_i \cdot c_i \quad (\text{A.6})$$

donde X_i e c_i son la fracción en peso y el calor específico, respectivamente, de cada componente i .

A partir de los valores de difusividad térmica corregida, densidad (ρ) y calor específico, se calculó la conductividad térmica (k) usando la relación:

$$k = \alpha \cdot c \cdot \rho \quad (\text{A.7})$$

A.6. Bibliografía

1. JCPDS 35-0790 o-CaZrO₃
2. M.J. Astle (Eds.) CRC Handbook of chemistry and physics. CRC Press, Boca C. Weats and Raton. FL. 1980.
3. R. Polanco, P. Miranzo, M.I. Osendi, "Fabrication and microstructure of a ZrO₂-Ni functionally graded bonding interlayer using the airbrush spraying method", Acta Mater. 54 (2006) 2215.
4. H.P. Klug. L.E. Alexander, X-Ray diffraction procedure for polycrystalline and amorphous materials, 2nd Edition, John Wiley and Sons, New York, 1974.
5. P. Miranzo, J.S. Moya, "Elastic/plastic indentation in ceramics: a fracture toughness determination method", Ceramics International, Vol., 10 (4) 1984) 147.
6. E. García, R. Martínez, M.I. Osendi, P. Miranzo, "Método del pulso láser para la medida de la difusividad térmica en materiales cerámicos", Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio 40 (2001) 289.
7. R. Barea, M.I. Osendi, J. M. F. Ferreira, P. Miranzo, Acta Mater. 53 (2005) 3313.