

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS  
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**UNIDAD QUERETARO**

**"FABRICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS PARA BARRERAS  
TÉRMICAS DE  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , DEPOSITADOS MEDIANTE APS Y  
CARACTERIZACIÓN DE SUS PROPIEDADES MECÁNICAS Y  
ESTRUCTURALES".**

Tesis que presenta

M. en C. David Lozano Mandujano

para obtener el Grado de

Doctor en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

**CINVESTAV  
IPN  
ADQUISICION  
LIBROS**

Directores de la Tesis: Dr. Juan Muñoz Saldaña

Dr. Carlos Agustín Poblano Salas

CLASIF..	CQ 00238
ADQUIS..	CQ-253-SS1
FECHA:	04-Agosto-2015
PROCED..	Dm: 2015
	\$

ID 223414-1001

## **Agradecimientos**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el soporte económico brindado durante el desarrollo de este trabajo.

A mi familia y amigos por todo el apoyo que me han brindado en todos los momentos.

Al Dr. Juan Muñoz Saldaña y al Dr. Carlos A. Poblano Salas por todo el apoyo y consejos recibidos durante este trabajo, al igual que a mis sinodales.

Al Centro de Tecnología Avanzada (CIATEQ) por las facilidades para el uso de sus instalaciones y equipos.

# Contenido

Agradecimientos.....	ii
Índice de Tablas.....	6
Índice de Figuras .....	7
Resumen .....	9
Abstract.....	10
1 Introducción .....	11
2 Objetivos .....	15
3 Antecedentes .....	16
3.1 <i>El proceso de rociado térmico por plasma</i> .....	16
3.2 <i>Partículas en vuelo</i> .....	18
3.2.1 <i>Descripción del proceso de las partículas en vuelo</i> .....	18
3.3 <i>Conocimiento acerca de la formación de Splats</i> .....	19
3.3.1 <i>Estudios experimentales sobre formación de splats</i> .....	19
3.3.2 <i>Influencia de la temperatura del sustrato con las características de los splats</i> .....	22
3.4 <i>Caracterización de la pluma del plasma</i> .....	23
3.5 <i>Mapas de proceso</i> .....	24
3.5.1 <i>Fundamentos de los mapas de proceso</i> .....	25
3.5.2 <i>Aplicación de los mapas de proceso.</i> .....	25
3.6 <i>Aplicaciones de recubrimientos producidos por rociado térmico</i> .....	26
3.6.1 <i>Sistemas TBC</i> .....	27
3.6.2 <i>Recubrimiento superior</i> .....	29
3.6.3 <i>Homogeneidad del espesor del recubrimiento (Huella del spray)</i> .....	30
3.7 <i>Parámetros que afectan el proceso de rociado térmico por plasma</i> .....	31
3.7.1 <i>Importancia de la morfología del polvo inicial</i> .....	32
3.7.1.1 <i>Secado por aspersión: Spray Drying</i> .....	33
3.7.2 <i>Propiedades térmicas de recubrimientos producidos por APS</i> .....	35
3.7.3 <i>Fallas termo-mecánicas de los recubrimientos producidos por APS</i> .....	36
3.7.3.1 <i>Esfuerzos en los recubrimientos rociados por plasma</i> .....	36

3.7.3.2	<i>Esfuerzos de deposición (Quenching)</i> .....	36
3.7.3.3	<i>Contracción térmica diferencial</i> .....	37
3.7.3.4	<i>Medición de esfuerzos residuales</i> .....	38
3.7.3.5	<i>Método de la curvatura</i> .....	39
3.7.3.6	<i>Monitoreo de esfuerzos residuales mediante un sensor in-situ</i> .....	39
3.7.3.7	<i>Arreglo para la medición de curvatura y temperatura</i> .....	40
3.7.4	<i>Propiedades mecánicas de los sistemas barreras térmicas</i> .....	41
3.7.5	<i>Propiedades mecánicas de sistemas TBC</i> .....	42
3.7.5.1	<i>La técnica de indentación</i> .....	44
3.7.5.2	<i>Indentación instrumentada: Nanoindentación</i> .....	45
3.7.5.3	<i>Método de Oliver y Pharr</i> .....	46
3.7.5.4	<i>Estadística Weibull</i> .....	49
3.7.5.5	<i>Efecto del tratamiento térmico en recubrimientos producidos por APS</i> .....	51
3.8	<i>Nuevos materiales para sistemas TBC</i> .....	52
3.8.1	<i>Zirconato de lantano</i> .....	53
3.8.2	<i>Aluminato de lantano</i> .....	54
3.9	<i>Importancia, necesidad y acercamiento al diseño de proceso</i> .....	55
3.9.1	<i>Metodología de superficie de respuesta</i> .....	56
3.9.2	<i>Diseño de experimentos central compuesto</i> .....	57
3.9.3	<i>Determinación de las condiciones óptimas</i> .....	57
4	<i>Desarrollo experimental</i> .....	59
4.1	<i>Recubrimientos YSZ</i> .....	59
4.1.1	<i>Caracterización de las partículas en vuelo del sistema YSZ</i> .....	59
4.1.2	<i>Obtención y caracterización de splats y la huella digital del spray</i> .....	59
4.1.3	<i>Implementación del diseño de experimentos y optimización del proceso</i> .....	60
4.2	<i>Recubrimientos Sistema LZO-LAO</i> .....	62
4.2.1	<i>Obtención de aglomerados esféricos sistema LZO-LAO</i> .....	62
4.2.2	<i>Recubrimientos del sistema LZO-LAO y su caracterización</i> .....	62
5	<i>Resultados</i> .....	65
5.1	<i>Recubrimientos YSZ</i> .....	65

5.1.1	<i>Caracterización de polvo inicial</i> .....	65
5.1.2	<i>Caracterización de splats</i> .....	67
5.1.3	<i>Caracterización huella digital del spray</i> .....	68
5.1.4	<i>Elección de parámetros para el diseño de experimentos</i> .....	70
5.1.5	<i>Mapa de proceso de primer orden</i> .....	71
5.1.6	<i>Características de recubrimientos YSZ</i> .....	73
5.1.7	<i>Metodología de respuesta de superficie</i> .....	74
5.1.8	<i>Caracterización estructural de recubrimientos YSZ</i> .....	79
5.1.9	<i>Esfuerzos residuales sistema YSZ</i> .....	81
5.2	<i>Recubrimientos Sistema LZO/LAO</i> .....	83
5.2.1	<i>Obtención de fases LZO y LAO</i> .....	83
5.2.2	<i>Morfología y distribución de tamaño de aglomerados LZO/LAO</i> .....	85
5.2.3	<i>Características microestructurales de recubrimientos LZO-LAO</i> .....	85
5.2.4	<i>Caracterización estructural recubrimientos 1-6</i> .....	87
5.2.5	<i>Caracterización microestructural de recubrimientos 7-8</i> .....	88
5.2.6	<i>Microestructura de partículas recuperadas</i> .....	90
5.2.7	<i>Recristalización de fase LAO en recubrimientos LZO-LAO</i> .....	92
5.2.8	<i>Difusividad térmica y CET de recubrimientos LZO-LAO</i> .....	93
5.2.9	<i>Propiedades mecánicas de recubrimientos LZO-LAO</i> .....	95
5.2.10	<i>Esfuerzos residuales sistema LZO-LAO</i> .....	97
6	<i>Conclusiones</i> .....	99
6.1	<i>Conclusiones recubrimientos YSZ</i> .....	99
6.2	<i>Conclusiones recubrimientos LZO-LAO</i> .....	99
7	<i>Referencias</i> .....	101

## Índice de Tablas

Tabla I. Parámetros de rociado para polvo 8YSZ. ....	60
Tabla II. Parámetros usados para la preparación de recubrimientos LZO-LAO.....	63
Tabla III. Factores y niveles a optimizar del proceso de rociado térmico.....	70
Tabla IV. Matriz de experimentos de acuerdo al diseño experimental. ....	71
Tabla V. Respuestas medidas a partir de las características de los recubrimientos obtenidos. .....	74
Tabla VI. Porosidad y espesor de los recubrimientos. ....	85

## Índice de Figuras

Figura 1. Esquema del proceso de rociado térmico por plasma. ....	17
Figura 2. Trayectorias de partículas en vuelo durante el proceso de rociado térmico. ....	18
Figura 3. Formación de un splat al momento del choque con el sustrato.....	20
Figura 4. Equipo de monitoreo de partículas en vuelo (AccuraSpray G3C).....	24
Figura 5. Esquema general de los mapas de proceso para rociado térmico. ....	26
Figura 6. Aplicaciones típicas de depósitos producidos por rociado térmico. ....	27
Figura 7. Configuración básica de sistemas TBC. ....	28
Figura 8. Huella digital del spray con ajuste Gaussiano.....	31
Figura 9. Diferentes tipos de morfología de polvo utilizadas en el proceso de rociado térmico. ....	33
Figura 10. Sistema de monitoreo “in situ” para la medición de esfuerzos residuales.....	41
Figura 11. Conformación de recubrimientos depositados por rociado térmico por plasma. ....	43
Figura 12. Huella en forma piramidal producida al aplicar una carga sobre un material frágil a través de un indentador Vickers. Se muestran grietas radiales en los vértices de la indentación y la longitud de la diagonal “d”. ....	45
Figura 13. (a) Perfil de una huella producida por un indentador Vickers (durante y después de la aplicación de la carga) (b) Curva de carga - desplazamiento producida durante el contacto, $P_m$ : corresponde a la carga máxima, $h_m$ : a la penetración máxima, $h_f$ : a la profundidad final de la huella o profundidad residual, S: es la tangente a la curva de descarga (rigidez), $h_c$ : a la profundidad de contacto lograda durante la aplicación de la carga máxima, $h_s$ : es la altura por encima de la de contacto con respecto a la superficie de la muestra. ....	46
Figura 14. Gráfico Weibull en el eje de ordenadas se tiene: $\ln \ln [1/1-F(t)]$ (Doble logaritmo neperiano) y en el eje de abscisas tenemos: $\ln \sigma$ así como el factor de forma que es la pendiente (m).....	51
Figura 15. Diseño compuesto central para a) 2 variables y b) 3 variables. ....	57
Figura 16. Algunos perfiles de respuesta de superficie generados por un modelo cuadrático en la optimización de dos variables. Superficies de (a) máximo, (b) meseta, (c) máximo fuera de la región experimental, (d) mínimo, y (e) en forma de silla de montar.....	58
Figura 17. a) Morfología y b) distribución de tamaños de polvo 8YSZ. ....	66
Figura 18. Variación de la morfología de splats a diferentes distancias depositados en a) sustratos a temperatura ambiente y b) en sustratos calentados a 300°C.....	67
Figura 19. Análisis de la huella digital del spray (a) perfiles obtenidos a partir de los espesores, b) comportamiento de $Y_{max}$ , y c) $\mu$ con respecto a las diferentes distancias de rociado. ....	69
Figura 20. Mapa de primer orden obtenido a partir de las 16 condiciones del diseño de experimento. ....	72
Figura 21. Secciones transversales de recubrimientos obtenidos a diferentes condiciones de depósito.....	73

Figura 22. Gráficas de contorno típicas a un flujo de alimentación de 20 g/ min.....	76
Figura 23. Grafica de cubo de la variación de las repuestas con respecto a la variación de las condiciones de los parámetros. ....	77
Figura 24. Comparación de los difractogramas de rayos X de cada uno de los recubrimientos obtenidos con los polvos iniciales. ....	80
Figura 25. Esfuerzos residuales en los recubrimientos. a) gráfica típica curvatura vs tiempo, y b) resumen de resultados de los esfuerzos residuales.....	82
Figura 26. Caracterización de fases iniciales de polvos a) LZO y b) LAO.....	83
Figura 27. a) Morfología y b) distribución de tamaño de aglomerado LZO-LAO. ....	84
Figura 28. Micrografías de MEB de recubrimientos LZO-LAO a las diferentes condiciones de rociado. ....	86
Figura 29. Comparación de patrones de difracción de recubrimientos a diferentes condiciones de rociado con respecto a los aglomerados iniciales. ....	88
Figura 30. Morfología de recubrimientos LZO-LAO a diferentes aumentos. a, b, c) recubrimiento 7, y d, e, f) recubrimiento 8.....	90
Figura 31. Morfología de polvos recuperados después de ser pasados por el plasma. ....	91
Figura 32. Comparación de difractogramas de rayos X. a) polvo inicial, b) recubrimiento sin tratamiento térmico y c) recubrimiento con tratamiento térmico. ....	92
Figura 33. Comparación de las propiedades térmicas de muestras cerámica en bulto y recubrimiento de LZO-LAO. a) difusividad térmica b) coeficiente expansión térmica. ....	94
Figura 34. Graficas Weibull de datos de indentación de recubrimientos LZO-LAO. a) dureza ( $H$ ), y b) módulo elástico reducido ( $E_r$ ). ....	96
Figura 35. a) Variación de la curvatura y temperatura del sustrato con respecto al tiempo durante el depósito de LZO-LAO y b) Esfuerzos generados en el recubrimiento. ....	98

## Resumen

En este trabajo se presenta la evaluación del efecto de algunas variables del proceso de rociado térmico (distancia de rociado, flujo de alimentación y corriente), sobre las características de las partículas en vuelo (velocidad y temperatura) en recubrimientos de zirconia estabilizada con itria (8YSZ) depositados sobre sustratos de acero inoxidable 304, así como en sustratos de FeCrAlY mediante el proceso de rociado térmico por plasma (APS). Esta evaluación se basó en los resultados de la caracterización tanto estructural como microestructural de splats y recubrimientos. El efecto de dichos parámetros se obtuvo mediante el uso de un diseño experimental central compuesto, centrado en la cara, en conjunto con mapas de proceso de primer orden. La caracterización se llevó a cabo usando microscopía de fuerza atómica (MFA), difracción de rayos X (DRX), microscopía óptica (MO) y electrónica de barrido (MEB) y perfilometría láser. A partir de los resultados obtenidos, se confirmó el hecho de que precalentar el sustrato a una temperatura de 300 °C permite obtener splats tipo disco sin fragmentación, así como la cristalinidad completa del material. Además, se encontró que la combinación de parámetros 90mm - 20g/min - 600A (distancia de rociado - flujo de alimentación - corriente), permite obtener las mejores condiciones de depósito, generando una buena combinación de características del recubrimiento tales como eficiencia de depósito y porosidad. Por otra parte, se presenta el procesamiento y caracterización de recubrimientos cerámicos de una mezcla de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (LZO) y  $\text{LaAlO}_3$  (LAO) en proporción 70:30 (% mol). El procesamiento se dio desde la fabricación del polvo que sirvió como materia prima para el rociado térmico, hasta la obtención de los recubrimientos. Para la preparación y acondicionamiento del material inicial, se sintetizaron las fases por separado (LZO y LAO) y con ellas se preparó una mezcla 70:30 (% mol) utilizando un molino de alta energía, seguido de una reacción en estado sólido a alta temperatura. Para obtener el material en aglomerados esféricos, posterior a la molienda, se llevó a cabo el proceso de secado por aspersion de dicho polvo, que además de la geometría, permitió obtener la distribución de tamaño de partícula adecuada, que garantizó la fluidez del polvo y permitió una alimentación efectiva en el sistema APS. Los recubrimientos obtenidos consisten principalmente de una matriz de LZO, así como de LAO parcialmente amorfo. La presencia de la fase amorfa es resultado de la alta velocidad de enfriamiento de las partículas fundidas durante el proceso. Un análisis de partículas recuperadas, las cuales fueron templadas en agua después de ser pasadas por el plasma, se utilizó para estudiar la microestructura de los recubrimientos obtenidos. Se realizó tratamiento térmico a los recubrimientos a 1100 °C con el objetivo de promover la recristalización de la fase amorfa. El modulo elástico reducido y la dureza de los recubrimientos incrementaron después del tratamiento térmico de 124.1 a 174 GPa y de 11.3 a 14.4 GPa, respectivamente. Estos valores son relativamente mayores a los reportados para recubrimientos de YSZ; además, la tenacidad a la fractura de los recubrimientos tratados térmicamente mostró valores de  $1.04 \pm 0.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ .

## Abstract

The effect of spray distance, feed rate and current on in-flight particle characteristics (temperature and velocity) for the deposit of yttria stabilized zirconia (8YSZ) powder on FeCrAlY and 304 stainless steel substrates by air plasma spray (APS) is presented evaluating the structure and microstructure of the resulting splats and coatings. An experimental face-centered composite design was used in conjunction with first order process map to obtain the effect of these parameters during the deposition. Characterization was conducted by atomic force microscope (AFM), X-ray diffraction (XRD), optical and electron microscope and laser profilometer. The fact that preheating substrates at 300°C leads to a fully crystalline material was confirmed. Preheating also reduced splashing, leading to disk-shaped splats. A spray distance of 90 mm, feed rate of 20 g/min and current of 600 A, resulted in the best combination of deposition efficiency, porosity and coating characteristics. On the other hand,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (LZO) and  $\text{LaAlO}_3$  (LAO) mixtures in a 70:30 mol% ratio were deposited by atmospheric plasma spray on AISI 304 stainless steel and FeCrAlY substrates for their study as thermal barrier coatings (TBC). Raw materials for thermal spray consisting of single phases (LZO and LAO) and a 70:30 mol % ratio mixture were prepared by high energy ball milling (HEBM) and high temperature solid state reaction. The HEBM synthesis route followed by a spray drying process was allowed to successfully produce a batch of spherical agglomerates with adequate size distribution and powder flow properties for feeding an APS system. The as-sprayed coating mainly consisted of a crystalline LZO matrix and partially amorphous  $\text{LaAlO}_3$ , which resulted from the high cooling rate experienced by the molten particles. Analysis of droplets recovered after quenching them in water was used to trace back the “as-deposited” microstructure. The coatings were annealed at 1100 °C to promote re-crystallization of the amorphous phase. The reduced elastic modulus and hardness changed from 124.1 to 174.7 GPa and from 11.3 to 14.4 GPa, respectively after the annealing treatment. These values are relative higher than those reported for YSZ coatings; however, the fracture toughness tested on the annealed coating showed values of  $1.04 \pm 0.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ .

# 1 Introducción

Los sistemas barrera térmica (TBC - por sus siglas en inglés) consisten típicamente de una capa de protección a la oxidación, así como de una capa superior, cuya función principal es el aislamiento del calor [Fau94, Sam89]. Actualmente, estas capas superiores se producen principalmente mediante dos procesos. Uno de ellos es el depósito físico de vapor mediante haz de electrones (EB-PVD - por sus siglas en inglés), y el otro es el rociado térmico por plasma atmosférico (APS – por sus siglas en inglés). Los recubrimientos depositados por EB-PVD tienen una microestructura columnar, útil en los alabes de las turbinas de gas, las cuales son sometidas a altas cargas termo-mecánicas [Nic99, Has01]. Por su parte, los recubrimientos obtenidos por APS presentan una microestructura laminar con porosidad alineada perpendicularmente al flujo de calor, lo cual permite una reducción de la conductividad térmica [Kul03]. Además, el proceso APS ofrece robustez operacional, comparable con la del proceso EB-PVD.

El APS es parte de un grupo de procesos en los cuales materiales, metálicos o cerámicos, son depositados en estado fundido o semi-fundido sobre un sustrato previamente preparado. Estos procesos involucran la formación de una flama por combustión o plasma, la alimentación de partículas metálicas o cerámicas dentro de la zona caliente de la flama, y el depósito de las partículas sobre los sustratos previamente preparados [Fau94, Apre83, Hei96]. Durante el corto tiempo de vuelo, las partículas son rápidamente calentadas y aceleradas, formando un rocío de partículas completa o parcialmente fundidas, facilitando así el proceso de impacto de las partículas, esparciéndose y solidificándose sobre el sustrato. Dado que el impulso y la transferencia de masa y calor gobiernan todo el proceso, el control de estos fenómenos es crítico para la calidad de los recubrimientos [Sam89, Ape83]. Debido a la versatilidad de los procesos de rociado térmico, así como a su costo-eficiencia, numerosas industrias han desarrollado e implementado esta tecnología con el objetivo de mejorar los procesos de producción y manufactura y así poder obtener recubrimientos de alto desempeño. Típicamente, componentes estáticos, son recubiertos por APS. Por ejemplo, en turbinas de gas estacionario, los alabes frecuentemente son recubiertos mediante procesos de rociado térmico.

Hasta el momento la zirconia estabilizada con itria (YSZ), sigue siendo el material utilizado por excelencia como recubrimiento superior en sistemas TBC. Esto debido a que este material tiene un buen desempeño a temperaturas altas, cercanas a los 1200 °C [Lev04, Kim00, Lan01]. Sin embargo, a mayores temperaturas de trabajo previstas a obtenerse al mejorar la eficiencia de las turbinas, el YSZ sufre dos cambios perjudiciales. El primero es la sinterización, que produce cambios microestructurales y, por lo tanto, reducción en la tolerancia a los esfuerzos, así como un incremento del módulo elástico. Estos cambios originan mayores esfuerzos en el recubrimiento, que reducen la vida del mismo bajo ciclos térmicos. El segundo es el cambio de fase de la zirconia tetragonal no transformable ( $t'$ ), presente en los recubrimientos de este material. A temperaturas elevadas, la fase  $t'$  transforma a fase tetragonal o cúbica; y durante el enfriamiento posterior, la fase tetragonal transforma a fase monoclinica, lo cual está acompañado por un cambio de volumen que lleva a que se incremente el riesgo de daño en el recubrimiento y como consecuencia, una reducción considerable de la vida del recubrimiento durante los ciclos térmicos [Sch07].

Estas desventajas, en las propiedades del YSZ a altas temperaturas, han generado una intensa búsqueda por nuevos materiales. Vistas generales detalladas del desarrollo de nuevos materiales se encuentran disponibles en la literatura [Cao04, Li006, Vaß10]. Dentro de los candidatos, una gran cantidad de materiales con estructura tipo pirocloro y alto punto de fusión han mostrado propiedades térmicas prometedoras para ser sustitutos del YSZ. A su vez, dentro de estos pirocloros, el  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (LZO) se afirma, es el material más prometedor para aplicaciones en sistemas TBC, esto debido a sus excelentes propiedades térmicas: alta estabilidad a temperaturas de hasta 2000 °C, baja conductividad térmica (1.56 W/m K) y su intrínseca resistencia a la sinterización comparada con la reportada para el YSZ [Vaß10]. Sin embargo, el LZO presenta un coeficiente de expansión bajo ( $9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), en comparación con el del YSZ ( $10-11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), perjudicial para los recubrimientos, debido a que se generan altos esfuerzos térmicos que son influenciados por la diferencia de coeficiente de expansión térmica entre el material y el sustrato [Leh03]. Por otra parte, la fragilidad intrínseca del LZO es otra desventaja [Cao04, Li006].

Se ha reportado en la literatura que para mejorar las desventajas del LZO y evitar el problema de la incompatibilidad, se han fabricado sistemas alternativos, que constan de una

capa doble pirocloro/YSZ [Wan12, Cao01, Vaß04]. De acuerdo a los reportes, estos sistemas doble capa han mostrado tener un excelente comportamiento durante ciclos térmicos a temperaturas de 1450°C [Vas00]. Sin embargo, el problema de la fragilidad intrínseca de los recubrimientos de LZO continua siendo un problema; debido a esto, se ha buscado alternativas para el reforzamiento de dicha fase [Mer07]. Existen algunos reportes, disponibles en la literatura, relacionados con el reforzamiento del LZO a bajas temperaturas por medio de una segunda fase [Li008].

En este aspecto, los datos disponibles en la literatura para el sistema  $ZrO_2-La_2O_3-Al_2O_3$  [Fab08, Fab13] muestran la existencia de una Perovskita,  $LaAlO_3$  (LAO), la cual es un material con una temperatura de Curie relativamente alta ( $T_c \approx 850$  K). El LAO además, presenta una alta resistencia a la sinterización a altas temperaturas y un parámetro de red  $a = 5.36301$  Å y  $c = 13.12887$  Å ( $a = 4.761$ ,  $c = 12.991$  Å para  $\alpha$ -alumina y  $a = 10.786$  Å para LZO Pirocloro cúbico) [Sah04]. Otra de las ventajas que presenta el LAO, es su coeficiente de expansión térmica de  $10 \times 10^{-6} K^{-1}$ , en un rango de temperatura de 500 a 1500 °C [Cha98], similar al mostrado por el YSZ [Leh03]. Las propiedades mecánicas del LAO han sido investigadas por Liu *et al.* [Liu04], quienes reportaron valores de módulo elástico, dureza Vickers y tenacidad a la fractura de  $181 \pm 31$  GPa,  $11.1 \pm 0.1$  GPa y  $3.2 \pm 0.1$  MPa·m<sup>0.5</sup>, respectivamente. Además de todo lo anterior, se ha reportado que el LAO no presenta cambios de volumen significativos durante su transición de fase cúbica a romboidal [Tal03], haciéndolo un candidato potencial para el reforzamiento de una matriz de LZO.

Por otra parte, y debido a la importancia de la calidad en las propiedades de los recubrimientos, se deben sugerir métodos que garanticen dicha calidad. Hasta la fecha, el uso de recubrimientos se basa en el concepto de extender la vida de los componentes, es decir los recubrimientos no son considerados parte del diseño del componente. Nuevas demandas han surgido particularmente en la industria automotriz y aeroespacial, las cuales requieren que los recubrimientos sean “altamente confiables” y eso debe ser tomado en cuenta durante el diseño del sistema, por lo que se requiere un considerable incremento de la confiabilidad y reproducibilidad de los recubrimientos, así como un establecimiento de conocimiento basado en las propiedades intrínsecas y comportamiento de los materiales. Lo

anterior, ha estimulado considerablemente la investigación en campo. Esto debido a que el proceso de rociado térmico es complejo, y un gran número de variables están interrelacionadas. Tradicionalmente, la calidad satisfactoria de depósito se ha alcanzado a través de diseños de experimentos (DoE) [Kin91]. Numerosos parámetros de proceso, tales como la potencia, el tipo y flujo de gas primario, tipo y flujo de gas secundario, la distancia de rociado, han sido probados empírica y sistemáticamente a través de matrices de parámetros con el fin de determinar los valores óptimos de éstos.

Sin embargo, el requerimiento de recubrimientos altamente confiables ha creado una necesidad de desarrollar correlaciones científicas entre estos parámetros, lo cual requiere una aproximación multidisciplinaria integrada. En este trabajo se busca alcanzar tal aproximación para el equipo de rociado térmico por plasma 9MB, Sulzer Metco y los materiales a depositar, mediante el uso de mapas de proceso en conjunto con un DoE. Entendiendo que los mapas de proceso son un vehículo para establecer esas correlaciones basadas en principios científicos sólidos.

En este estudio, se tiene como objetivo determinar las relaciones entre los parámetros de rociado, las características de las partículas en vuelo, la microestructura y propiedades del depósito. Siendo uno de los objetivos específicos del estudio, incrementar el entendimiento fundamental de las interacciones: partícula-plasma, gota-sustrato; el desarrollo dinámico y microestructural de la formación del depósito, así como las propiedades finales del recubrimiento. Además, se propone la adición de 30 % mol de LAO a una matriz de LZO, con el objetivo de mejorar sus propiedades térmicas y mecánicas permitiendo así su uso como barrera térmica. Debido a que los polvos de esta composición no se encuentran disponibles comercialmente, es necesario que sean preparados y acondicionados para poderlos depositar mediante rociado térmico. Por lo tanto, manteniendo los puntos anteriores, en este trabajo se llevó a cabo la investigación para sintetizar, esferoidizar y rociar por plasma recubrimientos del compuesto de LZO con LAO.

## 2 Objetivos

### General:

Preparar y caracterizar recubrimientos cerámicos de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  con una adición de 30 % mol de  $\text{LaAlO}_3$ , obtenidos mediante el proceso de rociado térmico por plasma con características para su aplicación en sistemas barreras térmicas.

### Específicos:

- Manejar y optimizar el equipo de rociado térmico por plasma Sulzer 9MB mediante el uso de un diseño de experimentos, utilizando como materia prima polvo comercial de YSZ e incluyendo técnicas complementarias (mapas de proceso y splats, superficie de respuesta y medición de esfuerzos residuales “in situ”) para la predicción y medición de las propiedades de los recubrimientos.
- Sintetizar, preparar y caracterizar estructural y microestructuralmente los polvos cerámicos esféricos de 70:30  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$  obtenidos mediante molienda seguida de una reacción en estado sólido y acondicionados para el depósito mediante un secado por aspersion.
- Depositar y caracterizar estructural, microestructural, mecánica y termo-mecánicamente los recubrimientos obtenidos a partir de los polvos 70:30  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$  por medio de la técnica de rociado térmico por plasma.

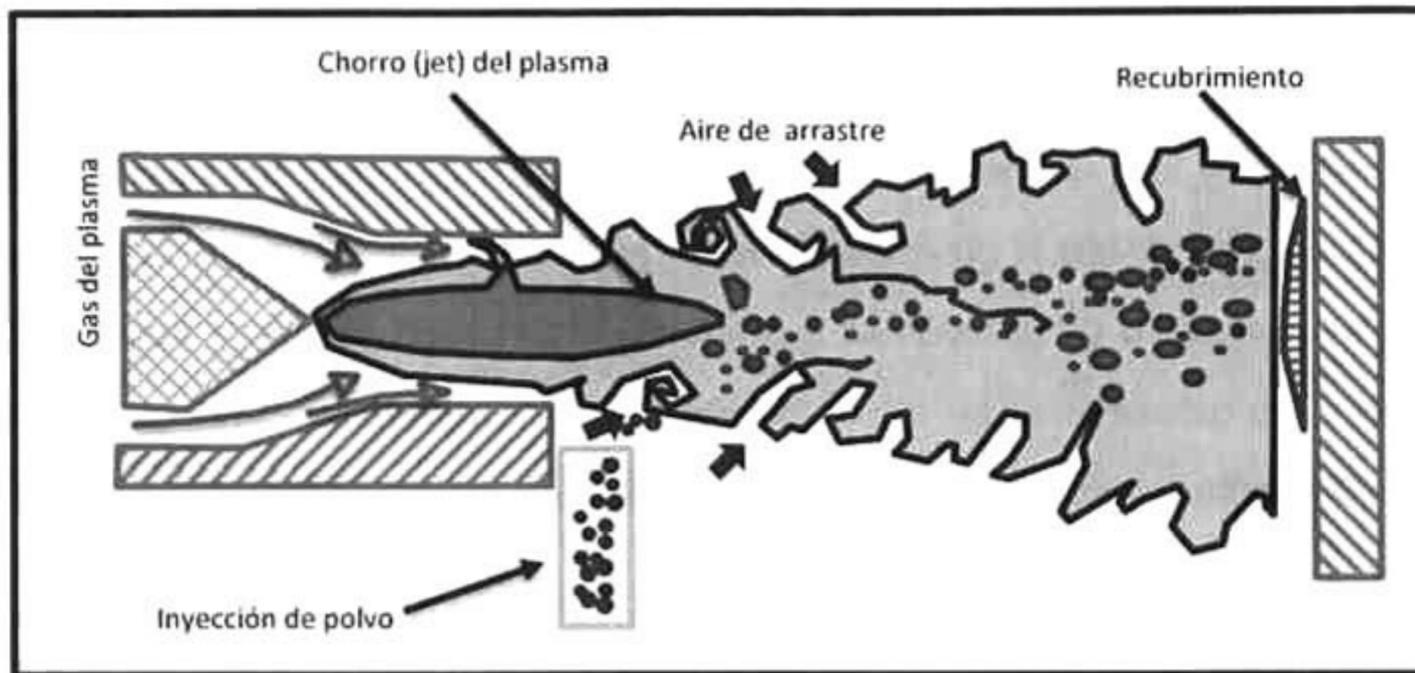
### **3 Antecedentes**

El rociado térmico es un grupo de procesos en los cuales materiales metálicos o cerámicos son depositados en estado fundido o semi-fundido sobre un sustrato previamente preparado. El proceso involucra la formación de una flama por combustión o plasma, la alimentación de partículas metálicas o cerámicas dentro de la zona caliente de la flama, y la deposición de las partículas sobre los sustratos previamente preparados. Durante el corto tiempo de vuelo, las partículas son rápidamente calentadas y aceleradas, formando un rocío de partículas completamente o parcialmente fundidas, facilitando así, el proceso de impacto de las partículas, esparciéndose y solidificándose sobre el sustrato. Dado que el impulso y la transferencia de masa y de calor gobiernan todo el proceso, el control de estos fenómenos es crítico para la calidad de los recubrimientos. El proceso APS ofrece ventajas técnicas con respecto a otros procesos de deposición. Ya que permite la deposición tanto de metales, cerámicos o combinaciones de estos, debido a que las altas temperaturas del plasma permiten el rociado de materiales con altos puntos de fusión. Además, las altas velocidades de partícula generan microestructuras con porosidad relativamente baja y alta fuerza de adhesión. Es ampliamente recomendado, siempre que la oxidación del material no sea una cuestión importante, por ejemplo en la deposición de óxidos cerámicos o donde la oxidación a cierto grado no afecte el desempeño del recubrimiento rociado. En casos donde la oxidación tiene que ser suprimida, el proceso puede realizarse en un ambiente protector o inerte. Sin embargo, esto requiere de una gran inversión de capital inicial.

#### ***3.1 El proceso de rociado térmico por plasma***

La Figura 1 muestra un esquema del proceso APS en corriente directa (DC), el cual incluye la generación del plasma, la interacción entre el plasma y las partículas en vuelo, así como la formación del depósito en el sustrato [Fau94, Ape83]. La pluma del plasma muestra propiedades inusuales, tales como una alta temperatura (arriba de 14000 K), alta velocidad (arriba de 2500 m/s), grandes gradientes radiales de temperatura y velocidad (superiores a  $10^7$  K/m y  $5 \times 10^5$  ms<sup>-1</sup>) así como baja densidad de gas (de 1/30 a 1/50 de la temperatura ambiente del gas). Estas propiedades son laminares en su centro y turbulentas en los bordes. Cuando salen de la boquilla de la antorcha, los vórtices resultantes se unen induciendo un proceso de inmersión del gas ambiente con remolinos a gran escala que arrastra las

burbujas de gas frío. Además, los jets del plasma están continuamente fluctuando en longitud y posición, esto debido al continuo movimiento de la raíz del arco sobre el muro del ánodo, lo cual resulta en una clase de flujo de pistón.



**Figura 1. Esquema del proceso de rociado térmico por plasma.**

Las partículas impactan sobre las partes a ser recubiertas a velocidades de entre 100 a 300 m/s. El material fundido o semifundido se esparce en el punto de impacto y forma una lámina llamada "splat". El tiempo de aplanamiento del material está por debajo de algunos microsegundos. La solidificación del splat generalmente comienza antes que el proceso de aplanamiento sea completado. La siguiente partícula impacta y se aplan a pocas decenas de microsegundos sobre las partículas previamente solidificadas. El acumulado de pocos splats en algunos milisegundos constituye una pasada. El espesor de una pasada varía de entre 3 y 60 micras. El flujo de alimentación típico en el proceso APS es de 3 a 5 kg/h. Durante el proceso, el flujo y la transferencia de calor durante el impacto y solidificación de las partículas controlan la microestructura y las propiedades termo-mecánicas del recubrimiento. La construcción del recubrimiento es un problema multi-escala, el cual incluye escalas de tiempo, las cuales van de microsegundos a segundos, y por escalas de longitud, que van de pocos micrómetros a algunos cientos de micrómetros.

## 3.2 Partículas en vuelo

### 3.2.1 Descripción del proceso de las partículas en vuelo

En el proceso APS las partículas son introducidas dentro del plasma a través de uno o dos inyectores por medio de un gas de arrastre. La geometría de inyección (diseño del inyector, posición y ángulo con respecto a la línea central de la antorcha) y el modo (dentro o fuera de la boquilla) controlan en gran medida la distribución de la trayectoria de la partícula en el jet del plasma y, por lo tanto, su aceleración y calentamiento durante el proceso. En la mayoría de los casos, el inyector es ortogonal al eje del jet tanto dentro de la boquilla (con la corriente de la raíz del arco) o fuera de esta [Var98]. El diámetro interior típico varía en el rango de 1.5 a 2 mm.

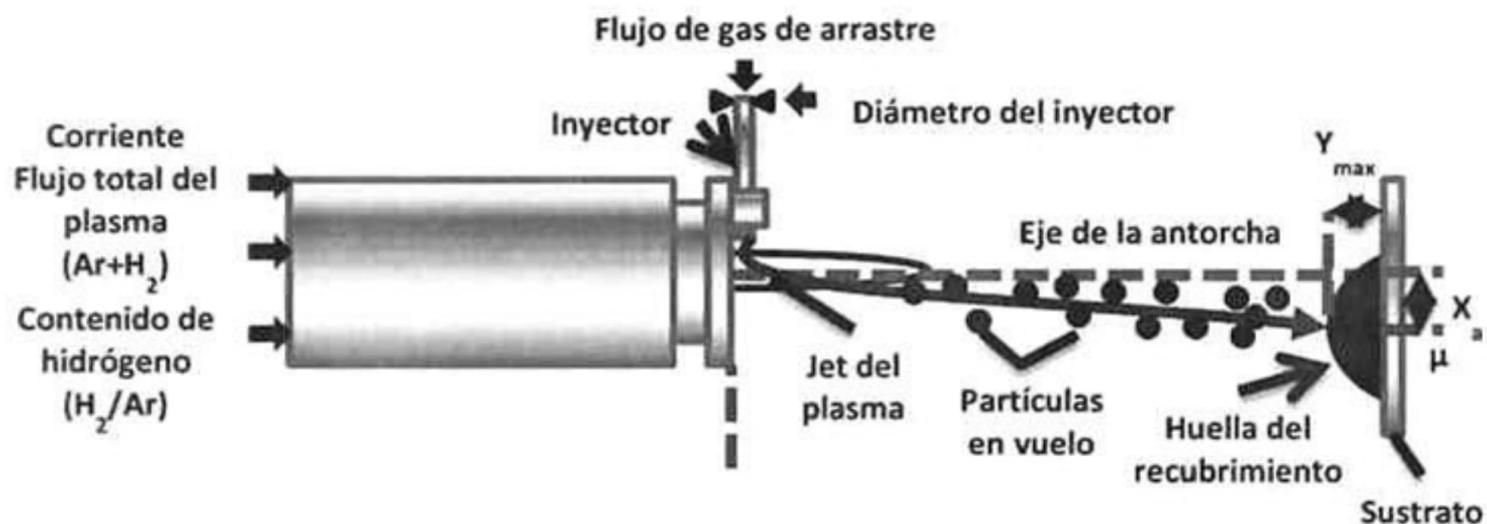


Figura 2. Trayectorias de partículas en vuelo durante el proceso de rociado térmico.

Cuando las partículas penetran dentro del centro del jet del plasma, éstas son principalmente aceleradas y calentadas. Entonces, dentro de la pluma del plasma, se desaceleran y enfrían ligeramente. Las partículas tratadas en un flujo de plasma DC tienen un tiempo de residencia en el rango de milisegundos y reciben un flujo de calor tan alto como  $108 \text{ W/m}^2$  [Pfe98]. Como resultado de los altos gradientes en el jet del plasma, las partículas (las cuales fluyen a diferentes trayectorias) tendrán diferentes aceleraciones e historial de calentamiento (Figura 2). Por ejemplo, las partículas más grandes y densas son las más resistentes al flujo producido por la fuerza de arrastre, por lo que pasan más tiempo en el jet del plasma, lo cual es favorable para el proceso de rociado térmico. Sin embargo, para partículas grandes de materiales con densidad y conductividad térmica bajas, la velocidad de calentamiento por conducción de las partículas, para asegurar un

calentamiento y fusión homogéneos durante el tiempo de residencia de las partículas dentro del jet del plasma, puede ser muy lenta.

Por otra parte, las partículas en vuelo pueden reaccionar con el gas del plasma o el de los alrededores, el cual se mezcla con los gases del jet del plasma, y dar lugar a reacciones químicas, descomposición y evaporación [Var97]. Además, si existe una gran diferencia de velocidad de flujo entre las partículas, esto puede inducir mecanismos convectivos en las gotas fundidas, resultando en una continua renovación de material líquido en la superficie de la partícula [Lin05]. Para partículas metálicas o de aleaciones rociadas en aire, este mecanismo líquido ocasiona una alta velocidad de oxidación debido a la presencia de oxígeno atómico en la pluma del plasma. De aquí que sea importante el conocimiento acerca de la solidificación y comportamiento de las partículas después del impacto, es decir la formación de splats.

### ***3.3 Conocimiento acerca de la formación de Splats***

En general, el éxito al depositar recubrimientos producidos por rociado térmico, con usos en la ingeniería, depende fuertemente en la calidad de la adhesión que existe entre el recubrimiento y el sustrato o capa depositada previamente. En la mayoría de los casos, la adhesión/cohesión es del tipo mecánica; los huecos y surcos de una superficie rugosa son llenados mediante el esparcimiento del material fundido, esto debido a la presión de impacto (Figura 3). La solidificación subsecuente permite la unión mecánica. Sin embargo, la inter-difusión y probables reacciones químicas a través del sustrato o capas previamente depositadas pueden ocurrir, sobre todo si la transferencia de calor de las partículas fundidas al momento de chocar causa una fusión local a las partículas depositadas de la capa inferior.

#### ***3.3.1 Estudios experimentales sobre formación de splats***

Herman y Safai [Saf77] investigaron la morfología de splats de aluminio rociados por plasma. Sampath [Sam96] estudió la solidificación rápida y microestructura que se desarrolla durante el rociado por plasma de níquel, molibdeno y aleaciones Ni-Al. La Figura 3 muestra un esquema de la morfología planar y la transferencia de calor relacionada con la estructura de una partícula metálica al momento de solidificar. De acuerdo con su estudio, en la región central del núcleo, donde la partícula comienza a tener contacto con la

superficie, el calor es extraído a través del sustrato, lo cual hace que la parte central tenga suficiente sobre-enfriamiento para cristalizar en granos equiaxiales (Figura 3). Sin embargo, en las áreas periféricas, donde el calor no es extraído a través del sustrato sino a través de la región del núcleo, éstas muestran un contacto bastante pobre con el sustrato y una velocidad de enfriamiento lenta, dando como resultado granos elongados radialmente que se propagan desde el núcleo y terminan con el borde.

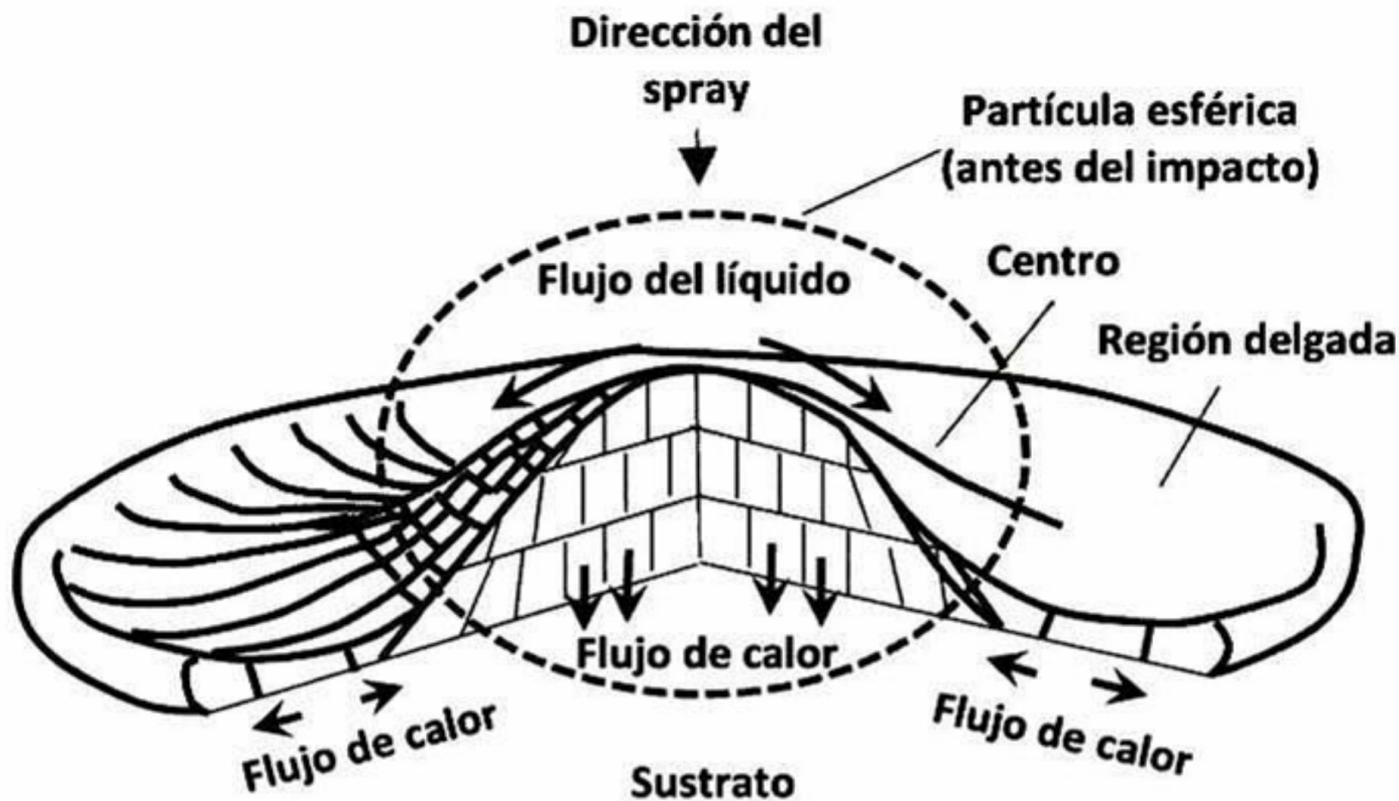


Figura 3. Formación de un splat al momento del choque con el sustrato.

Jiang *et al.* [Jia01] confirmaron este argumento mediante el estudio de la morfología de los splats de molibdeno rociados por plasma sobre sustratos calentados de vidrio. En su estudio, la dirección de crecimiento de grano denticulado fue caracterizada, sugiriendo que la solidificación ocurre desde la periferia del splat fundido hacia el centro, y que para este caso específico, la solidificación comienza después que el splat ha alcanzado su diámetro final.

Además de lo anterior, se ha encontrado que la formación del splat depende fuertemente de la velocidad y temperatura de la partícula al momento de impactar. Otros factores incluyen, entre otros, la influencia de la oxidación sobre las propiedades de mojado del sustrato y la complejidad de la composición, por ejemplo un material con composición y morfología uniforme, influye en la propagación de calor dentro de la partícula. Estos parámetros están ligados a la técnica de rociado que se usa (flama, HVOF o APS) y al tamaño de partícula.

Tan pronto como la temperatura de la partícula es cercana, pero por debajo, a la temperatura de fusión, ésta necesita una velocidad de impacto alta para esparcirse. A temperaturas mayores a la de fusión, la viscosidad de la fase líquida decrece rápidamente con el incremento de la temperatura de la partícula, y por lo que requiere velocidades menores de impacto para esparcirse. Fauchais [Fau04], Fantassi [Fan93], Bianchi [Bia94] y Vardelle *et al.* [Var94, Var95] estudiaron sistemáticamente la influencia de los parámetros de las partículas, durante el impacto, sobre la formación y solidificación de splats de zirconia en procesos de rociado térmico. Ellos encontraron que el tiempo de aplanamiento de la gota (inversamente proporcional a la velocidad de enfriamiento) decrece con el incremento de la velocidad y temperatura de la partícula, mientras que la razón de aplanamiento aumenta con el incremento de la velocidad y temperatura.

Además, se encontró que la relación de la razón de aplanamiento y el número de Reynolds está bastante acorde con el modelo de Madejski [Mad76, Lag96]. Se reportó que la razón de aplanamiento decrece con el incremento del diámetro de las partículas que colisionan. Jig *et al.* [Jig00] reportaron que el incremento del grado de fragmentación de partículas de molibdeno rociadas por plasma está influenciado por el incremento de la energía cinética de las partículas. También Wright *et al.* [Wri96], en su estudio sobre níquel rociado térmicamente, demostraron que la fracción de partículas sin fundir aumenta con incremento de la velocidad y bajas temperaturas, y que a altas temperaturas las gotas se rompen y salpican el sustrato.

Bejan *et al.* [Bej06] estudiaron la relación entre el tamaño de gota, la velocidad y la fragmentación. Li *et al.* [Li006] llevaron a cabo estudios de mapeos de procesos para examinar el papel de las variables de proceso sobre las propiedades de los depósitos obtenidos mediante rociado térmico. En su estudio, un grupo de parámetros, llamado índice de fusión, fue usado para interpretar el estado de fusión de las partículas, el cual puede reflejar la energía térmica de las partículas. La energía cinética y fluidez de las partículas son caracterizadas a través del número de Reynolds. Las características morfológicas de los splats tales como aplanamiento y fragmentación fueron caracterizadas contra el grupo de parámetros.

### ***3.3.2 Influencia de la temperatura del sustrato con las características de los splats***

En los años recientes, se ha observado que la temperatura de la superficie del sustrato tiene un gran efecto en la morfología de las gotas que impactan y por consecuencia en la microestructura y propiedades de los recubrimientos en el proceso de rociado térmico.

La microestructura del splat y la calidad en el contacto de la inter-cara entre el splat y la superficie del sustrato, dependen de muchos factores: los parámetros de la partícula en vuelo, el grado de fusión y estado químico, etc. La deformación de las gotas sobre una superficie irregular juega un papel importante en la determinación de la microestructura y defectos, tales como la porosidad, etc. El entendimiento del mecanismo de desarrollo de la microestructura es un factor vital para controlar la triada: proceso-microestructura-propiedades.

La morfología del splat, el “ladrillo” para construir el depósito, depende de numerosos factores, que como se mencionó anteriormente incluyen la velocidad y temperatura de partícula y la rugosidad del sustrato. Se han reportado algunas investigaciones del importante rol de la temperatura del sustrato en la morfología del splat depositado. Bianchi *et al.* [Bia94] demostraron que al rociar zirconia sobre “sustratos fríos”, alrededor de 100 °C, se producen splats con morfología altamente fragmentada y “viscosa”, mientras que, al depositarla en un “sustrato caliente”, alrededor de 300 °C, los splats son discos bien formados. Fukumoto *et al.* [Fuk99] han examinado la morfología de diferentes splats metálicos en función de la temperatura de sustrato a la que fueron depositados, confirmando los resultados obtenidos por Bianchi *et al.* Este fenómeno en la transición de la morfología de los splat debido a la temperatura del sustrato ocurre tanto para metales como para cerámicos. Aunque el origen de esta temperatura crítica permanece sin ser clara, hasta hoy estos resultados sugieren un número de factores involucrados entre los cuales se encuentra, la tensión superficial, la energía superficial, el área de contacto y la iniciación de la solidificación durante el aplanado.

Como se mencionó anteriormente, la integridad del depósito y sus propiedades están altamente controladas por la morfología de los splats, así como por la interacción y

adhesión entre ellos. La fragmentación en los splats permite la formación de poros, adhesión pobre e incrementa la oxidación (en el caso de depósitos metálicos). Debido a lo anterior, es importante determinar cómo es que los cambios en la morfología del splat pueden afectar la microestructura y propiedades del recubrimiento. Por lo que, el fenómeno que ocurre durante la formación del splat es vital para poder ligar las condiciones de proceso a la microestructura y propiedades del depósito.

### ***3.4 Caracterización de la pluma del plasma***

Muchas técnicas han sido utilizadas para caracterizar el jet del plasma, entre las cuales se encuentran su composición, temperatura y velocidad. En el jet del plasma, con temperaturas aproximadas a 15000 K, las técnicas de medición de temperatura tradicionales, tales como termopares, no pueden ser usadas. Las temperaturas del plasma pueden ser medidas con la ayuda de espectroscopia atómica o molecular o mediante un pirómetro de dos colores a dos longitudes de onda. La velocidad del plasma puede ser medida ya sea con la técnica de prueba de tubo Pitot [Cox71] o con un anemómetro laser de dos puntos [Gou85]. El primer método se basa en suposiciones simplificadas para los valores locales de número de Reynolds, la densidad y la viscosidad del plasma. El segundo usa un láser que es dividido y enviado al anemómetro. El retorno del rayo láser decae debido a la cantidad de partículas en el detector, donde la diferencia entre la radiación relativa del láser en el anemómetro y el retorno de radiación, son comparados para determinar la velocidad de las partículas. Este método está limitado por la difracción del rayo láser a través de zonas con pendientes pronunciadas de velocidad y temperatura. A pesar de estas limitaciones ambos métodos se utilizan con frecuencia para estimar velocidades del jet del plasma con el fin de optimizar las condiciones de rociado del plasma y la calidad de recubrimiento.

En el centro del plasma, métodos ópticos pueden ser utilizados, estos métodos están basados en las fluctuaciones de la propagación de la luz debido a las fluctuaciones de la raíz del arco [Sou95, Rah96, Gol06]. En la pluma del plasma, usualmente se utilizan pruebas de entalpia con espectrómetro de masas para seguir el comportamiento transitorio de las plumas del plasma. Cámaras CCD acopladas con iluminación laser de nitrógeno pulsado [Hof91] o sistemas de video de alta velocidad [Dua00] son utilizadas para la obtención de imágenes (Figura 4).

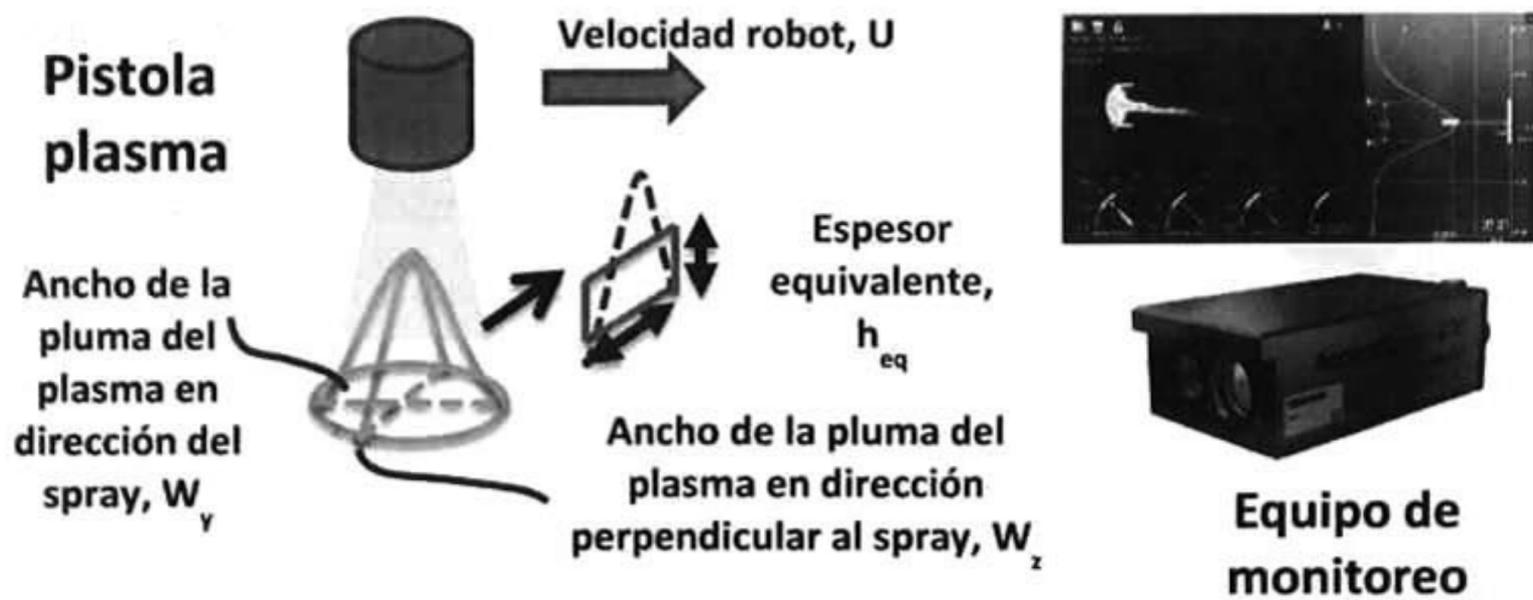


Figura 4. Equipo de monitoreo de partículas en vuelo (AccuraSpray G3C)

Cualquiera que sea el método usado, la existencia del equilibrio termodinámico local es cuestionable, especialmente en los bordes del jet, en el extremo del núcleo del jet (donde el jet se vuelve totalmente turbulento) o cuando se inyecta un gas o líquido frío. Sin embargo, el equilibrio termodinámico local generalmente se supone porque la mayoría de las mediciones necesarias son valores comparativos relacionados con las condiciones de trabajo de la antorcha [Var92]. A partir de estos sistemas de monitoreo se han creado técnicas para predecir el comportamiento en las propiedades de los recubrimientos, siendo los mapas de proceso una de las más relevantes para lograr este objetivo.

### 3.5 Mapas de proceso

La representación esquemática denominada “mapas de proceso” examina el papel de los parámetros de proceso sobre las propiedades de los recubrimientos producidos por rociado térmico. Sampath *et al.* [Sam03] desarrollaron mapas de proceso de recubrimientos de molibdeno rociados por plasma con el objetivo de investigar la importancia de tales parámetros de proceso, dentro de los cuales se incluyen la corriente, el flujo de gas primario, el flujo del gas secundario y el flujo del gas de arrastre. Ellos midieron las características de las partículas en vuelo (temperatura, velocidad) y estimaron el diámetro de la pluma del spray en varias áreas. A partir de estos resultados desarrollaron modelos empíricos sobre los parámetros de salida asociados a las características de las partículas en vuelo.

### ***3.5.1 Fundamentos de los mapas de proceso***

Desde el punto de vista científico, la velocidad ( $V_p$ ) y temperatura ( $T_p$ ) de partícula, así como la temperatura de sustrato son los parámetros más importantes en el proceso de rociado térmico, debido a que estos determinan la construcción y las propiedades del recubrimiento. La temperatura y velocidad de las partículas afectan la eficiencia de depósito así como la microestructura. Los parámetros de las partículas afectan casi cada subproceso simple en el proceso de depósito, tales como el esparcimiento y solidificación de las gotas, las interacciones gota/sustrato o capa previa de depósito. Mientras que la temperatura del sustrato se ha encontrado tiene influencia significativa en la morfología del splat, en la microestructura y propiedades del depósito. Con un incremento de la temperatura del sustrato, la morfología del splat cambia de altamente fragmentada a continua, en forma de disco, permitiendo un aumento en la integridad de la microestructura y propiedades del depósito.

### ***3.5.2 Aplicación de los mapas de proceso.***

De acuerdo a lo anterior, un mapa de proceso es un conjunto de relaciones integradas que liga el procesamiento con las propiedades y de alguna manera el desempeño de los recubrimientos. El mapa consiste tanto de datos computacionales, así como de datos experimentales. Un mapa de proceso de rociado térmico comprende muchos tipos de relaciones en conjunto. Primeramente, ¿Cómo afectan las condiciones de la pluma de partículas al proceso? Estudios experimentales de esta tipo se han tenido que implementar mayormente como técnicas de diagnóstico [Sam03]. También, el incremento en la potencia de modelos computacionales ha permitido un número mayor de estudios teóricos de las interacciones de las partículas en el plasma. Lo siguiente, ¿Cómo interactúa la pluma de partículas con el sustrato para producir la microestructura del recubrimiento?, y por último, ¿Cómo se comporta la microestructura cuando es sometida a pruebas (por ejemplo, propiedades y desempeño) y por qué? En recientes años los estudios sobre estos temas, ligan las características de formación de splats y microestructura con las propiedades de los recubrimientos [Sam03, Maj03]. Por lo que los mapas de proceso son útiles debido a que mediante su uso es posible controlar inteligentemente el proceso. Por ejemplo, en un ambiente de producción, un buen mapa de proceso puede incrementar la estabilidad y

confiabilidad del proceso mientras que también permite modificaciones para tener un desempeño exitoso con un mínimo de pérdida de tiempo, permitiendo una mejora en cuestión económica. La combinación de datos experimentales y teóricos puede permitir interpolación y extrapolación de condiciones nunca antes probadas. El conocimiento adquirido en el desarrollo de mapas de proceso puede ser de naturaleza tanto fundamental como práctica.

La Figura 5 ilustra la filosofía de los mapas de proceso para rociado térmico por plasma. Más a fondo, la combinación de tales mapas proveen un entendimiento de interacciones complejas en el rociado térmico y permiten un entendimiento fundamental del proceso, también proveen herramientas para su utilización en el sector de manufactura.

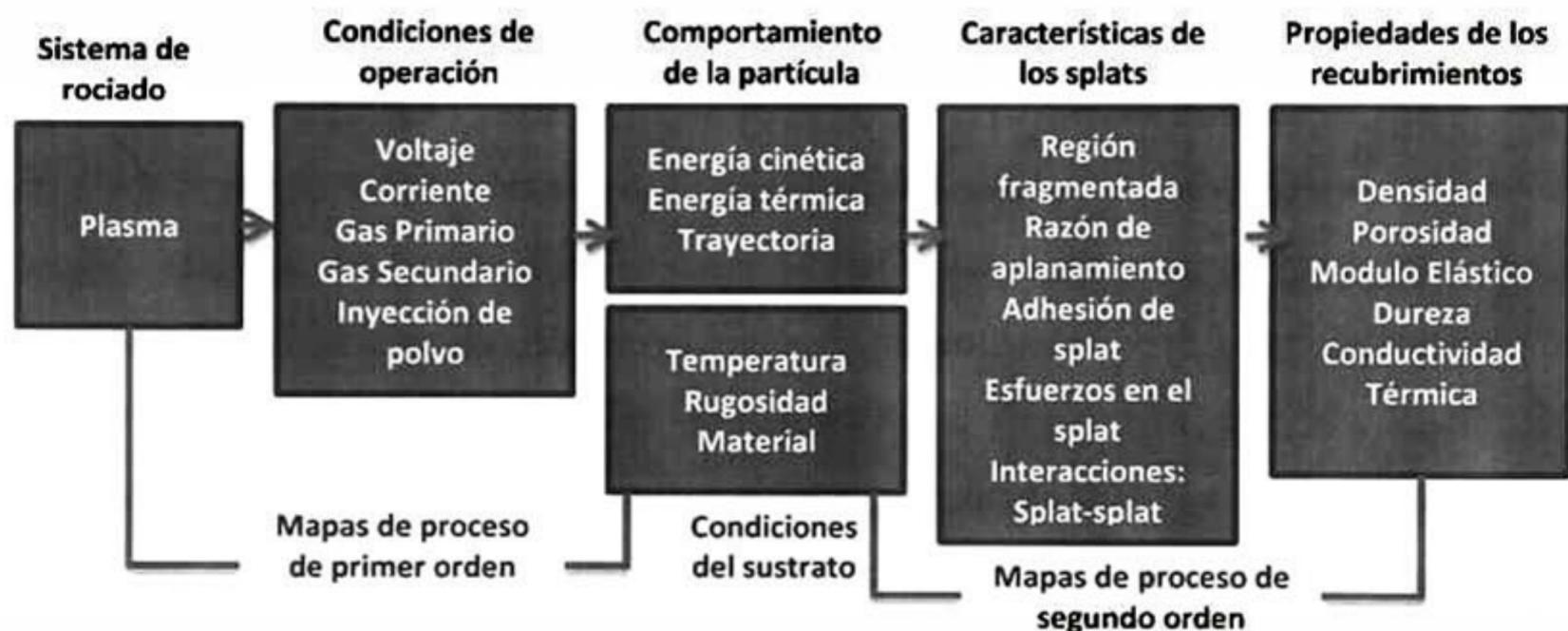


Figura 5. Esquema general de los mapas de proceso para rociado térmico.

### 3.6 Aplicaciones de recubrimientos producidos por rociado térmico.

Los recubrimientos producidos por rociado térmico son usados en muchas aplicaciones. Estas incluyen, sin limitar, la protección térmica, el aislamiento o conducción eléctrica, la resistencia a la fricción-desgaste y corrosión-oxidación, entre muchas otras. En la Figura 6 se ilustran algunas de estas aplicaciones.

Durante años, la industria ha incrementado las condiciones operacionales en equipamiento, tales como turbinas de gas, sistemas automotrices y maquinaria de movimiento de tierra. Y aunque se han desarrollado súper-aleaciones y aceros de alto desempeño para estas aplicaciones, no son capaces de cumplir con los requisitos multifuncionales, tales como las

propiedades mecánicas, corrosión, desgaste o resistencia al choque térmico, al mismo tiempo. Aquí es donde los procesos de rociado térmico tienen su importancia, ofreciendo una amplia variedad de recubrimientos, los cuales van desde cerámicos para aplicaciones de alta temperatura, aleaciones metálicas resistentes a la corrosión y cermets con aplicaciones de resistencia a la abrasión.



**Figura 6. Aplicaciones típicas de depósitos producidos por rociado térmico.**

La ventaja principal de este proceso es que no hay limitación con respecto a la temperatura de fusión de los materiales que son depositados. Esta ventaja extiende significativamente la posibilidad tecnológica para que cualquier material pueda ser fundido, incluyendo cerámicos refractarios. El rociado térmico por plasma es además altamente eficiente, confiable y fácil de manejar. Debido a estas ventajas el rociado térmico por plasma se ha convertido en uno de las técnicas más comunes para producir recubrimientos funcionales. Además el proceso de rociado térmico por plasma es atractivo desde el punto de vista costo-beneficio y se ajusta excelentemente para aplicaciones donde la porosidad extremadamente baja no es una prioridad y donde cantidades sustanciales de material deben ser aplicadas. Además es el único método donde los cerámicos pueden ser eficientemente depositados por rociado térmico.

### **3.6.1 Sistemas TBC**

Los sistemas TBC son complejos, multicapa, y multi-material con muchas variantes en relación a su composición, procesamiento y microestructura (Figura 7). Estos sistemas consisten en al menos dos capas: una capa de recubrimiento unión, y una capa de recubrimiento cerámico superior. El recubrimiento enlace típicamente es metálico y tiene

dos funciones primordiales: mejorar la unión entre el sustrato y el recubrimiento superior, y proteger al sustrato de la corrosión y oxidación. El recubrimiento superior cerámico, por su parte, mejora el aislamiento del calor debido a su baja conductividad térmica, la cual proviene de sus características en bulto, así como por sus características microestructurales tales como poros y huecos.



Figura 7. Configuración básica de sistemas TBC.

En las turbinas de gas modernas, durante varios años, se han aplicado sistemas TBC mediante APS. La principal función de estos sistemas en las turbinas es aislar térmicamente el sustrato metálico reduciendo la temperatura, lo cual genera una mayor durabilidad del componente. Además, permite un incremento en la eficiencia de la turbina debido a que es posible que ésta opere a mayor temperatura. De acuerdo a lo anterior, los TBC proveen grandes beneficios para la operación de las turbinas de gas de la industria aeronáutica, turbinas de gas navales, y las turbinas de gas terrestres.

En los recubrimientos producidos por rociado térmico, los splats son separados por poros interlaminares como resultado de la rápida solidificación, huecos muy finos formados debidos al contacto incompleto intersplat o a partículas sin fundir, y grietas debidas a los esfuerzos térmicos y de tensión promovidos por el enfriamiento. Esta microestructura y porosidad es la clave característica de los recubrimientos cerámicos de los TBC modernos que son producidos por rociado térmico. En particular, la transferencia de flujo de calor al recubrimiento metálico de unión, así como al componente, es reducida debido a la porosidad espaciada en el recubrimiento superior. La mayor porosidad se encuentra en el centro de la microestructura del recubrimiento. Lo cual permite que la carga de calor

radioactivo en los componentes de la turbina se reduzca. Para alcanzar porosidades específicas, el estado de fusión de las partículas de polvo juega un papel clave que puede ser controlado, como se mencionó anteriormente, mediante las mediciones de la temperatura y velocidad de las partículas en vuelo. Las porosidades típicas de los recubrimientos cerámicos TBC son de 15% en volumen o superiores. Por otra parte, las grietas de segmentación pueden aumentar la tolerancia a los esfuerzos de tensión de los TBC obteniendo una resistencia al choque térmico razonable.

### **3.6.2 Recubrimiento superior.**

Como se mencionó, el recubrimiento superior provee aislamiento térmico a las capas inferiores. Algunas de las especificaciones requeridas del material para este tipo de recubrimiento es que tenga una combinación de baja conductividad térmica con un coeficiente de expansión térmica lo más similar en lo posible al del sustrato, esto con el objetivo de generar la menor cantidad de esfuerzos durante los ciclos térmicos a los que este será sometido.

El material preferido para esta aplicación es la zirconia. La zirconia puede existir en alguna de tres fases sólidas que son estables a diferentes temperaturas [Her87]. A temperaturas de hasta 1200°C, la fase monoclinica (*m*) es estable. La zirconia transforma de fase monoclinica a fase tetragonal (*t*) alrededor de los 1200°C y alrededor de 2370°C a la fase cúbica (*c*). La transformación de fase *m* a fase *t* tiene un cambio de volumen asociado (disminución de alrededor de 4%) [Lan01]. Para evitar el agrietamiento catastrófico producido por el cambio de volumen debido a la transformación de fase  $t \rightarrow m$ , lo cual ocurre a temperaturas que están en el rango operacional de las turbinas de gas, se agregan estabilizadores a la zirconia. Estos estabilizan a la zirconia en su fase cúbica o tetragonal. Los primeros intentos fueron realizados utilizando MgO [Por79] para estabilizar a la zirconia en su fase cúbica, adicionando 25% en peso de MgO. Sin embargo, durante el tratamiento térmico la zirconia regresaba a su fase monoclinica y el óxido estabilizador precipitaba fuera de la solución sólida, afectando la conductividad térmica [Ben86]. La zirconia puede estabilizarse completamente en su fase cúbica adicionando 20 % en peso de itria. Sin embargo, se ha encontrado que los recubrimientos de zirconia completamente estabilizada tienen un desempeño pobre en pruebas de ciclos térmicos [Mai81].

Típicamente se ha usado de 7-9 % en peso de itria para estabilizar parcialmente a la zirconia, aunque se han utilizado otros estabilizadores. Dentro de estos estabilizadores se encuentran CaO, MgO, CeO<sub>2</sub> y Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Wil01, Lee02, Bra91]. Algunos dopantes de tierras raras como Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> han generado interés también como estabilizadores [Kho97, Han96]. El criterio base para la selección de un buen estabilizador es que éste tenga un adecuado radio iónico similar al del zirconio, y una estructura cristalina cúbica. A pesar de la adición del estabilizante, los cambios de fase pueden ser inducidos durante el servicio. Un aspecto importante en el desempeño del material del recubrimiento superior, es su comportamiento con respecto a la sinterización. Después de un prolongado calentamiento durante el servicio, la sinterización de la capa superior puede ocurrir. Esto como resultado del saneamiento de las microgrietas y poros del recubrimiento, lo cual provocará una reducción en la tolerancia a los esfuerzos y un incremento en la probabilidad de desprendimiento del recubrimiento.

### ***3.6.3 Homogeneidad del espesor del recubrimiento (Huella del spray)***

El control de la homogeneidad de la pieza a recubrir es generalmente una de las características básicas en los registros de un recubrimiento. Este control es condicionado esencialmente por los siguientes factores:

- El nivel de complejidad de la geometría de la pieza que se recubrirá.
- El hecho de que la distribución de las partículas influye en formación del recubrimiento.
- La modificación de estado (fundidas o sin fundir) de las partículas durante el vuelo en el jet del plasma.

Para poder cumplir con los requerimientos en el espesor del depósito y maximizar la eficiencia de rociado, generalmente se sigue una estrategia que consiste en pre-rociar el material sobre placas, con el fin de obtener el perfil del depósito, y adaptar el paso del barrido, el cual ayudará a escoger la alimentación del polvo que ayude a estabilizar la temperatura de la pieza.

Guessasma *et al.* [Gue04] implementaron un modelo heurístico, con el objetivo de estudiar el efecto de los parámetros de rociado en el comportamiento de huella del spray de

depósitos de alúmina con 13% en peso de titania. El objetivo principal de su trabajo fue cuantificar el efecto de los parámetros de proceso, para evitar el uso del procedimiento de pre-rociado y para asegurar la trazabilidad del proceso mediante el almacenamiento de tales correlaciones en un sistema inteligente, todo esto lo hicieron usando un ajuste Gaussiano a los perfiles de los recubrimientos (Figura 8).

Estudios similares se enfocaron en la diversidad de los perfiles obtenidos con diferentes parámetros operacionales, tales como la simetría de las huellas del spray, las cuales fueron discutidas por Smith *et al.* [Smi89]. Por otra parte, la influencia de los parámetros cinemáticos sobre los perfiles depositados y la correlación con el ángulo de rociado fue discutido en diversos artículos, tal como en el trabajo de Montavo *et al* [Mon03].

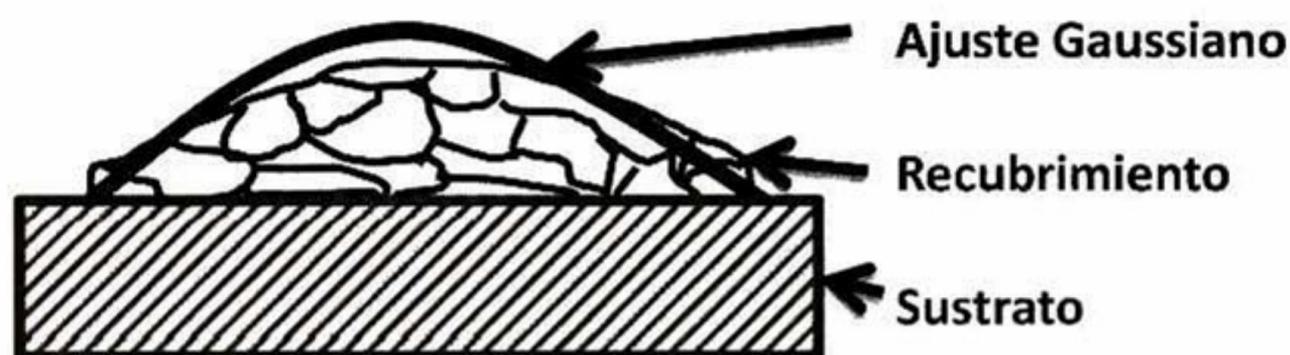


Figura 8. Huella digital del spray con ajuste Gaussiano.

### ***3.7 Parámetros que afectan el proceso de rociado térmico por plasma***

Durante el rociado por plasma, hay muchos parámetros que necesitan ser ajustados y por lo tanto la tarea de optimización y de control de proceso es compleja. En general, las propiedades de los recubrimientos producidos por rociado por plasma dependen de las variables de proceso [Pfe88, Vai01, Fau96]. Estas incluyen la distancia de rociado, la composición de los gases del plasma, la potencia del plasma y el flujo de inyección de polvo. Sin embargo, estos parámetros están sujetos a ciertas limitaciones, provenientes de las necesidades de cada polvo para que pueda fundirse durante el proceso. El efecto de estas variables se describe brevemente a continuación.

La potencia absorbida en el plasma depende de la corriente y la caída del voltaje a través de los electrodos. Además, un factor importante es la manera en que la potencia es aplicada (por ejemplo, con o sin transferencia por arco, carga positiva o negativa). El suministro de la energía afecta la temperatura y velocidad de la flama del plasma y por lo tanto influye en

la fusión y aceleración de las partículas de polvo. La potencia del arco del plasma afecta la eficiencia de rociado. El calor disponible en el arco, así como la temperatura del arco para un set de condiciones de rociado, serán controladas mediante la potencia del mismo, la cual a su vez depende de la mezcla de gases que se utilice. Baja potencia puede resultar en una fusión incompleta del polvo inyectado, mientras que una alta potencia puede causar la vaporización de las partículas. El ajuste de potencia óptima para el rociado dependerá de las propiedades termo-físicas del material a rociar.

La distancia de rociado, es decir la distancia entre la boquilla y el sustrato, influye en la deposición de las partículas de polvo. Dependiendo de la distancia, el tiempo de residencia de las partículas de polvo en la pluma del plasma difiere. Lo que da como resultado diferentes velocidades y temperaturas de las partículas de polvo, al momento de impactar en el sustrato.

Las características del polvo afectan el proceso de rociado térmico, principalmente las propiedades físicas del material rociado y diversas propiedades específicas del polvo. Dentro de las propiedades físicas se encuentran la temperatura de fusión y vaporización del material en bulto, sus propiedades de transferencia de calor (calor específico, conductividad térmica y calor latente de fusión) y su densidad. La densidad afectará la trayectoria de la partícula, a un tamaño de partícula y características de la pluma del plasma dados. Las características del polvo incluyen la distribución del tamaño y forma, los cuales son importantes desde el punto de vista de transferencia de calor. Partículas grandes pueden no fundirse completamente, mientras que partículas pequeñas pueden vaporizarse. Por lo tanto, para un set de condiciones de plasma, hay un tamaño de partícula óptimo. En general, se prefieren polvos con un rango estrecho de tamaño de partícula.

### ***3.7.1 Importancia de la morfología del polvo inicial***

Los polvos usados en el rociado térmico pueden tener diferentes morfologías dependiendo de su proceso de manufactura (Figura 9). Pero, incluso si los polvos son manufacturados por diferentes procesos estos pueden parecer ser equivalentes con respecto a su composición química y distribuciones de tamaños de partícula, pero tendrán diferencias en su comportamiento al momento de fluir y por lo tanto, los recubrimientos resultantes tendrán diferentes propiedades. Las características de las partículas que afectan su

desempeño, al momento de fluir con el gas, son principalmente: su forma, la cual controla su flotabilidad, su densidad, que afecta su aceleración y calentamiento, y su pureza. Durante el transporte neumático a través del inyector, las partículas chocan entre ellas y con la pared del inyector. Estas colisiones son responsables de la divergencia del jet en la salida del inyector. Esta divergencia está marcada especialmente para partículas con diámetros por debajo de 20 micras y ésta producirá una extensa distribución de trayectorias dentro del jet del plasma. La dispersión de las partículas debida al flujo turbulento incrementa este fenómeno [Var98]. Uno de los métodos más comunes para la producción de polvos, útiles en el proceso APS, es denominado secado por aspersion, a continuación se detallan aspectos generales de este proceso.

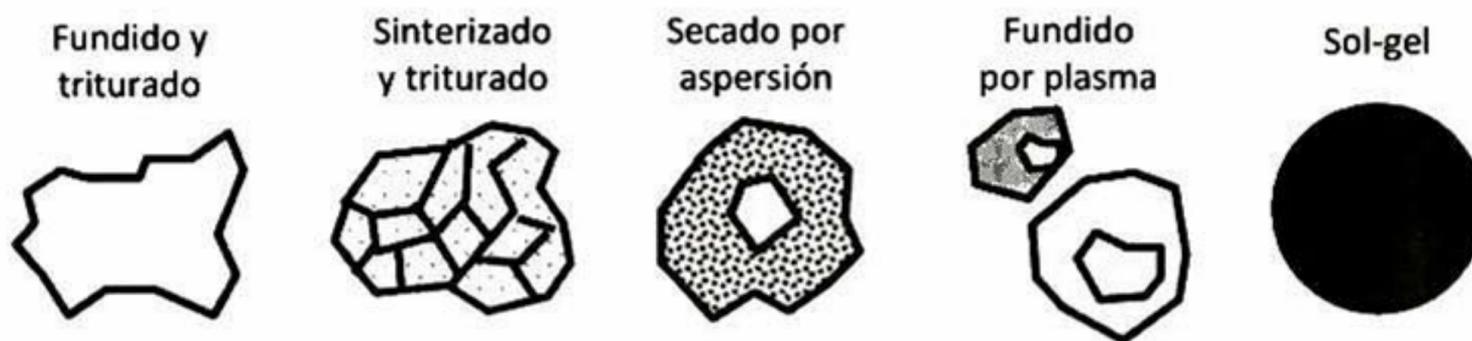


Figura 9. Diferentes tipos de morfología de polvo utilizadas en el proceso de rociado térmico.

### 3.7.1.1 *Secado por aspersion: Spray Drying*

Los principios del secado por aspersion (spray drying), equipamiento y aplicaciones son descritas en detalle por Masters [Mas91]. En el secado por aspersion una solución es dividida en gotas pequeñas por un atomizador y pulverizada dentro de una cámara de secado. El contacto entre las gotas pulverizadas y el medio de secado (comúnmente aire caliente) lleva a la evaporación de la humedad. El producto consiste de partículas secas de la sal metálica, estas son llevadas fuera de la cámara por medio de una corriente de aire y colectadas usando una bolsa colectora o un ciclón.

Una variedad de atomizadores para la aspersion están disponibles comercialmente y estos están usualmente categorizados de acuerdo a la manera en la cual la energía es suministrada para producir las gotas. En una atomización rotatoria (también referida como atomización centrifuga), el líquido es acelerado centrífugamente a alta velocidad por un disco giratorio localizado en la cima de la cámara de secado antes de comenzar la descarga dentro de la

cámara. En cuanto a la presión de atomización, las boquillas de presión atomizan la solución acelerándola a través de una gran diferencia de presión e inyectándola dentro de la cámara. La atomización neumática ocurre cuando la solución es impactada por una corriente de gas a alta velocidad proveniente de una boquilla. La atomización ultrasónica involucra el paso de la solución a través un dispositivo piezoeléctrico que está vibrando rápidamente. Tamaños de partícula que van de 10  $\mu\text{m}$  a más de 100  $\mu\text{m}$  pueden ser producidos por estos atomizadores [Rah07].

Las soluciones en secado por aspersion son comúnmente soluciones acuosas de sales metálicas. Sulfatos y cloruros son a menudo usados debido a su alta solubilidad. En la cámara de secado, los patrones de temperatura y flujo del aire caliente, así como el diseño de la cámara determinan la velocidad de remoción de la humedad de las gotas y la temperatura máxima (típicamente menor que  $\sim 300^\circ\text{C}$ ) que las partículas experimentarán. Los parámetros clave de la solución son el tamaño de gota, la concentración y la composición de la sal metálica. Estos parámetros controlan el tamaño primario de partícula, así como el tamaño y morfología del aglomerado. La morfología del aglomerado no es muy crítica en el secado por aspersion de soluciones debido a que las características de la partícula son determinadas considerablemente por la calcinación subsecuente y los pasos de molienda. Bajo condiciones adecuadas, se obtienen aglomerados esféricos con tamaño primario de partícula de  $\sim 0.1 \mu\text{m}$  o menores. Debido a que la temperatura en la cámara de secado es comúnmente insuficiente para causar descomposición o reacción en estado sólido, la sal secada deberá ser sujeta a pasos adicionales de procesamiento tales como calcinación y molienda para obtener características aceptables para el procesamiento [Rah07].

Es bien sabido que las características de las partículas, utilizadas como materia prima en el proceso APS, que incluyen la forma, tamaño y densidad, definen las propiedades de la microestructura de los recubrimientos depositados. De aquí la importancia de utilizar un buen método para la obtención de morfologías específicas como las que produce el secado por aspersion. A continuación se presenta a detalle la influencia de éstas y otras características en las propiedades térmicas y mecánicas de recubrimientos producidos por APS.

### 3.7.2 *Propiedades térmicas de recubrimientos producidos por APS*

Con respecto a las propiedades térmicas, los valores de conductividad térmica de los recubrimientos producidos por APS son menores que los valores reportados para los mismos materiales en bulto. Esto es debido a que el recubrimiento presenta poros y defectos planares, los cuales inhiben la transferencia de calor. Sin embargo el coeficiente de expansión térmica (CET), no está influenciado por la morfología del recubrimiento, debido a que los poros y huecos no contribuyen a la expansión del material. Lo anterior, fue confirmado por Kuroda y Clayne [Kur91], los cuales midieron el CET de recubrimientos producidos por APS y encontraron que estos valores son muy cercanos a los del material en bulto. Schwingel *et al.* [Sch98] reportaron un valor promedio de  $\sim 10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  para el YSZ a temperatura ambiente, el cual es similar al del YSZ sinterizado. Ahmaniemi *et al.* [Ahm04] observaron la expansión térmica linear de recubrimientos de YSZ en el rango de 50-1000 °C y reportaron un CET de  $\sim 9.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , mientras que para recubrimientos por plasma de zirconia estabilizada con ceria se encontró un valor de  $\sim 10.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Por otra parte se encontró que el CET de recubrimientos por APS de hexaluminato de lantano fue menor ( $7.7\text{-}9.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) que el de recubrimientos de zirconia ( $10\text{-}11.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) en un rango de temperatura de 10-1300 °C [Gad02].

El CET de los materiales es de gran importancia debido a que influye considerablemente en la adhesión al sustrato. Como se mencionó anteriormente la adhesión en los recubrimientos por rociado térmico se logra principalmente por el anclaje mecánico en el sustrato o capa previa. Por lo que, la rugosidad de la superficie del sustrato juega un papel muy importante en la adhesión de la inter-cara. Además, enlaces difusivos en estado sólido ocurren a nivel molecular, los cuales se cree que juegan un papel menor en la adhesión de estos recubrimientos. Estos mecanismos de enlace no-mecánicos hasta ahora no son totalmente entendidos.

Durante del proceso de rociado por plasma, se generan esfuerzos en los recubrimientos debido a la rápida solidificación de la partículas fundidas (quenching) y durante su subsecuente enfriamiento como resultado de la diferencias entre los coeficientes de expansión del sustrato y el recubrimiento. Más detalles de estos fenómenos se presentan en secciones siguientes.

### ***3.7.3 Fallas termo-mecánicas de los recubrimientos producidos por APS***

Dentro de las fallas más comunes en los sistemas TBC se encuentra el desprendimiento del recubrimiento superior. Esto usualmente ocurre debido al agrietamiento a lo largo de alguna o ambas inter-caras con el óxido crecido térmicamente ya sea la que está unida con el recubrimiento superior o la unida con el recubrimiento enlace. Hay varios factores que afectan la estabilidad termo-mecánica de los sistemas TBC. Los factores más significativos incluyen el estado de esfuerzos del recubrimiento superior, el espesor del óxido crecido térmicamente y la adhesión entre las inter-caras recubrimiento superior / óxido crecido térmicamente / recubrimiento unión, entre otros.

#### ***3.7.3.1 Esfuerzos en los recubrimientos rociados por plasma***

Los esfuerzos residuales de los recubrimientos rociados por plasma han sido extensamente estudiados. Estos esfuerzos pueden ser los causantes de la deformación de las piezas recubiertas y contribuir al agrietamiento y desprendimiento del recubrimiento. A continuación se presenta una visión general a los mecanismos de generación de esfuerzos residuales. Así como de las técnicas utilizadas para la medición de esfuerzos residuales, las cuales evalúan y modelan numéricamente aproximaciones para la predicción de dichos esfuerzos.

#### ***3.7.3.2 Esfuerzos de deposición (Quenching)***

Durante la formación del recubrimiento se generan los esfuerzos denominados “de deposición” o “quenching”. Estos esfuerzos se producen cuando una gota de material fundido impacta el sustrato frío, esparciéndose y solidificando. Tan pronto el splat golpea el sustrato, este se esparce y rápidamente pierde calor por conducción debido a la capa previa o sustrato. Cuando este splat solidifica, su contracción térmica es restringida por este material y por lo tanto se generan esfuerzos de tensión. Se ha demostrado que la magnitud de los esfuerzos de deposición depende de la temperatura del sustrato [Kur91] aunque es independiente del material del sustrato [Kur90]. Asumiendo que ocurre un enlace perfecto con la inter-cara y un comportamiento elástico del splat, el valor máximo que los esfuerzos de deposición pueden alcanzar está dado por la Ecuación 1 [Kur91]:

$$\sigma_q = \alpha_d E_d \frac{(T_m - T_s)}{(1 - \nu_d)} \quad (1)$$

donde  $\alpha_d$  es el coeficiente de expansión térmica del depósito,  $E_d$  es el módulo de Young del depósito,  $\nu_d$  es la razón de Poisson del depósito y  $T_m$  y  $T_s$  son las temperaturas de fusión y del sustrato respectivamente. Este valor es mucho más grande que el esfuerzo de cedencia; por lo que el flujo plástico y otros mecanismos de relajación de esfuerzos pueden operar. En recubrimientos cerámicos se tienen altos puntos de fusión y por lo tanto no se pueden relajar estos esfuerzos por creep o cedencia. Sin embargo, los recubrimientos cerámicos comúnmente relajan sus esfuerzos mediante micro-agrietamiento. Para materiales cerámicos los esfuerzos de deposición son relativamente bajos como consecuencia del micro-agrietamiento.

### **3.7.3.3 Contracción térmica diferencial**

El coeficiente de expansión térmica del sustrato generalmente es diferente al del material depositado. Durante el rociado térmico, las temperaturas tanto del sustrato como del depósito suelen ser altas. Por lo que, durante el enfriamiento subsecuente de la muestra, la diferencia en las propiedades de expansión térmica generará esfuerzos residuales. Esta diferencia en los coeficientes de expansión térmica (CET) incrementará los esfuerzos siempre que el espécimen sea calentado y enfriado. Además de la magnitud de la diferencia de expansión térmica, el estado de esfuerzos dependerá del historial térmico, así como del arreglo de sujeción de la pieza durante el proceso de rociado (si la pieza está sujeta rígidamente o permite ser doblada). Asumiendo un comportamiento elástico y un sustrato grueso (comparado con el recubrimiento), tal que la deformación están alojados solamente en el recubrimiento, los esfuerzos residuales bi-axiales en el recubrimiento (asumiendo isotropía transversal) pueden ser estimados a partir de las expansiones del sustrato y el recubrimiento. Considerando dos placas unidas enfriadas de un estado de esfuerzos libres a través de un intervalo de temperatura  $\Delta T$ , una diferencia de deformación  $\Delta\varepsilon = \Delta\alpha\Delta T$  se generará y los esfuerzos generados en el recubrimiento resultantes de la restricción de tal deformación están dados por la Ecuación 2:

$$\sigma_q = \frac{E_d(\alpha_s - \alpha_d)\Delta T}{(1 - \nu_d)} \quad (2)$$

donde  $E$  es el módulo de Young,  $\alpha$  es el coeficiente de expansión térmica,  $\nu$  es la razón de Poisson y los subíndices  $d$  y  $s$  se refieren al depósito y sustrato, respectivamente. Sin embargo, la presunción hecha anteriormente no es siempre válida y las propiedades del material del sustrato pueden ser significativas en la generación de esfuerzos residuales (particularmente en sustratos delgados). Además, gradientes térmicos grandes pueden generarse durante el proceso de rociado, lo cual puede generar esfuerzos. Esto también tiende a provocar curvatura durante el rociado térmico. Por lo que la muestra no deberá estar en un estado libre de esfuerzos cuando el enfriamiento comience. Evidentemente, los detalles de generación de esfuerzos debido a la diferencia en coeficientes de expansión térmica puede ser compleja y por lo tanto se requiere una modelación numérica.

Los cerámicos típicamente tienen bajos CET, comparados con la mayoría de los materiales metálicos, y por consiguiente se producen grandes esfuerzos de contracción térmica diferencial. Los esfuerzos residuales presentes en los recubrimientos cerámicos son por lo tanto gobernados por los esfuerzos generados debidos a la contracción térmica diferencial, por lo que los esfuerzos de deposición en cerámicos son generalmente bajos.

La generación de esfuerzos residuales ha sido investigada a fondo para sistemas barreras térmicas, y en particular para recubrimientos de zirconia parcialmente estabilizada (YSZ). Un gradiente en el estado de esfuerzos a lo largo del espesor del recubrimiento ha sido reportado comúnmente, con mayores esfuerzos de tensión en la superficie y de compresión en la inter-cara. Los esfuerzos residuales en el recubrimiento superior después del depósito cambian de tensión a compresión con el aumento de la temperatura del sustrato.

#### **3.7.3.4 *Medición de esfuerzos residuales***

Se ha realizado amplias investigaciones sobre los métodos experimentales para la medición de esfuerzos residuales en recubrimientos rociados por plasma [Hob88, Kur87, Kur91, Sam89]. Estas pruebas han requerido preparaciones laboriosas, ajustes a ciertas dimensiones y/o pulido de la superficie. Además, generalmente se necesitan múltiples repeticiones de la prueba para obtener datos para un buen análisis estadístico, el cual puede requerir sobre todo una gran cantidad de tiempo para las medidas. Por otra parte, la

medición de los esfuerzos residuales de un recubrimiento usando técnicas basadas en la curvatura ha sido ampliamente utilizada por la industria, y tiene ventajas en términos de preparación mínima de la muestra.

### **3.7.3.5 Método de la curvatura.**

Los esfuerzos producidos durante el rociado generan una diferencia en la deformación. Aplicando la teoría de chorro elástico, esta diferencia en deformación causará un momento de doblamiento en desbalance de la muestra. Si el espécimen es libre para doblarse, este adquirirá una curvatura con el objetivo de minimizar la energía de deformación. La curvatura del espécimen es por lo tanto una fuente de información del estado de esfuerzos. La curvatura conservada por la muestra después del proceso de rociado ha sido utilizada por Hobbs y Reater [Hob88, Rea91] con el objetivo de deducir información del estado de los esfuerzos. Sin embargo este método depende de una sola medida de la curvatura y hay muchas ambigüedades asociadas con ello. Kuroda *et al.* [Kur87, Kur88] fueron de los primeros en realizar mediciones continuas de la curvatura durante el proceso de rociado y han demostrado que es una técnica muy poderosa. Esto fue realizado sujetando el borde de un par de cuchillas de contacto ligeras a una tira de sustrato y un medidor de desplazamiento de contacto en la parte trasera del sustrato. Esta técnica fue empleada para calcular los esfuerzos de deposición para diferentes materiales y temperaturas de sustrato [Kur91, Kur92]. Para la estimación de los esfuerzos de deposición se utilizó la ecuación de Stoney [Sto09] (Ecuación 3).

$$\sigma_q = \frac{E_s h_s^2}{6(1-\nu_s)h_d} \frac{\partial k}{\partial h_d} \quad (3)$$

donde  $E$  es el módulo de Young,  $h$  se refiere al espesor,  $\nu$  es la radio de Poisson,  $k$  es la curvatura y los subíndices  $s$  y  $d$  se refieren al sustrato y al depósito, respectivamente.

### **3.7.3.6 Monitoreo de esfuerzos residuales mediante un sensor in-situ**

Por otra parte, se han publican recientemente resultados de Zhang *et al.* [Zha13] sobre cálculos de las propiedades de los recubrimientos usando mediciones de curvatura *in situ*, añadiendo potencialidad a las técnicas de evaluación de las propiedades basadas en la

curvatura. Un dispositivo para medir en tiempo real la curvatura, similar al usado por Kuroda *et al.*, ha sido desarrollado en Stony Brook, y se le ha llamado sensor de propiedades del recubrimiento in situ (ICP). Este sensor ha sido utilizado para la cuantificación de estados de esfuerzos de varios recubrimientos metálicos y cerámicos con gran precisión utilizando varios procesos de rociado térmico. Las mediciones utilizando el ICP son hechas durante el proceso de rociado. Aunque el sensor ICP ha tenido recientes mejoras y ha demostrado consistentemente la calidad de los datos que se obtienen, la utilización de los datos adquiridos para una adecuada interpretación de los recubrimientos por rociado térmico sigue siendo un reto. Con el objetivo de capturar los detalles de la microestructura que continuamente se está depositando, es necesaria una técnica de medición de alta precisión, debido a que hay varios mecanismos operando al mismo tiempo durante la deposición. Anteriormente, el cambio de curvatura durante la formación del recubrimiento, el cual ocurre principalmente debido a la rápida solidificación de las partículas, ha sido utilizado para capturar la evolución de esfuerzos en el recubrimiento. Sin embargo, los esfuerzos en el recubrimiento no revelan directamente las propiedades del recubrimiento.

### ***3.7.3.7 Arreglo para la medición de curvatura y temperatura***

En las pruebas utilizando el ICP, la curvatura del espécimen cambia con la temperatura debido a la diferencia del CET entre el recubrimiento y el sustrato. Además de los esfuerzos por esta diferencia, la curvatura es afectada por los esfuerzos de solidificación generados por las partículas depositadas. La curvatura es calculada a partir de las medidas de deflexión del sustrato registradas por tres sensores de desplazamiento laser independientes (SUNX LM10, Japón, resolución  $\sim 1$   $\mu\text{m}$ ) con la medición de los ejes perpendicular al espécimen. El espécimen es montado sobre el sensor ICP usando un mecanismo de carga de resorte en los dos bordes. El arreglo de la prueba del ICP usa dos termopares de contacto (OSK2K1269, OMEGA Inc., USA) colocados al final de los bordes de la muestra como se muestra en la Figura 10. Cuando la curvatura del espécimen es negativa indica la presencia de esfuerzos residuales en compresión en el recubrimiento al final del enfriamiento. Mientras que cuando el espécimen es calentado de  $T_{\text{ambiente}}$  a  $T_{\text{max}}$ , los cambios de curvatura a positivo indican un estado de esfuerzos de tensión. Similarmente, un cambio inverso en la

curvatura toma lugar durante el enfriamiento. Para la mayoría de los recubrimientos cerámicos depositados por rociado térmico, tanto la curva de calentamiento como de enfriamiento presentan un comportamiento no lineal; sin embargo ellas no siguen el mismo camino y presentan histéresis. Este comportamiento se dice que es anelástico, y ha sido discutido en detalle anteriormente.

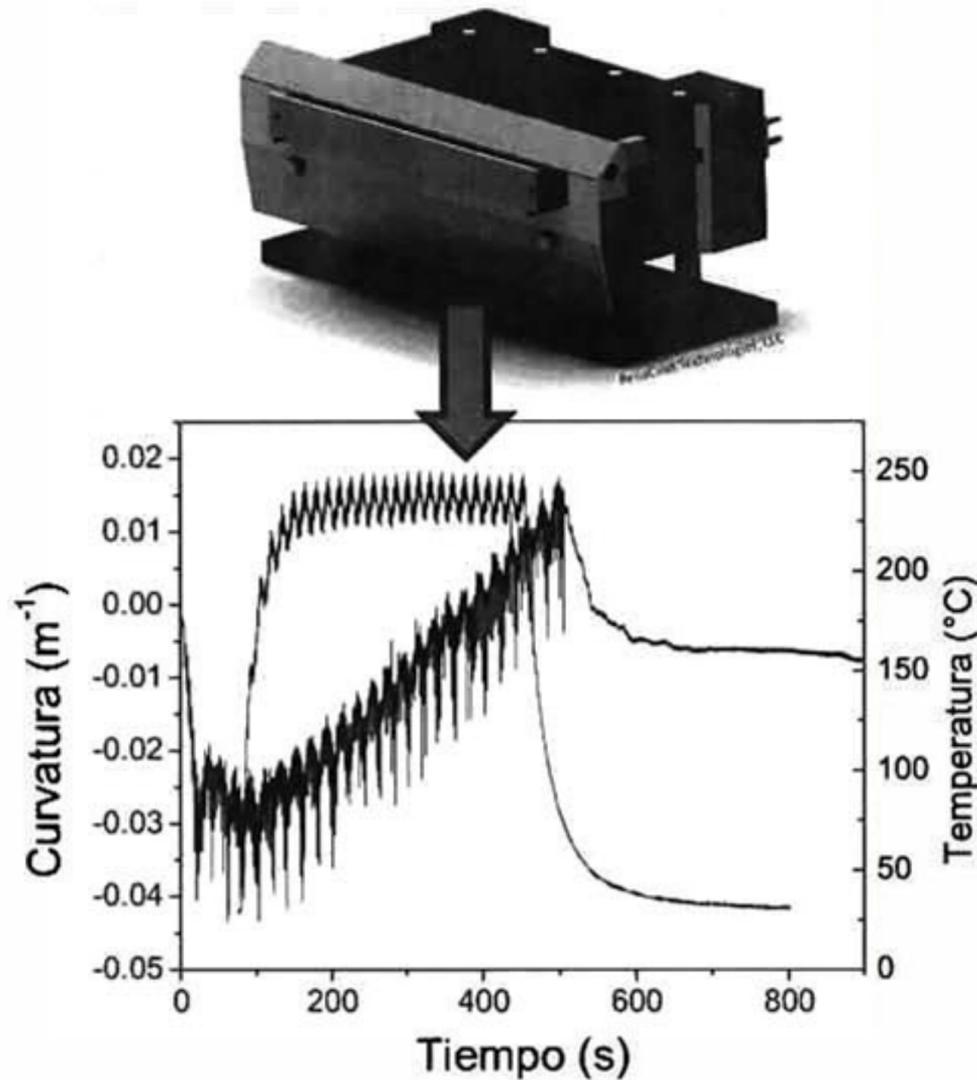


Figura 10. Sistema de monitoreo "in situ" para la medición de esfuerzos residuales.

### 3.7.4 Propiedades mecánicas de los sistemas barreras térmicas

El comportamiento mecánico de cerámicos densos es bien conocido. Los cerámicos típicamente tienen resistencia a la tensión y fallan como materiales frágiles. Los cerámicos tienen comportamiento diferente en tensión y en compresión y su resistencia a compresión es más grande usualmente que su resistencia a la tensión. La presencia de defectos, tales como poros e inclusiones, se sabe que afectan el comportamiento mecánico de los cerámicos. Las propiedades mecánicas de los sistemas TBC han sido estudiadas ampliamente por muchos investigadores [Tho01, Esk04, Lug01, Wal98, Zhu00]. A continuación se presentan algunos de los aspectos más importantes del tema. En la siguiente sección se hará una revisión de algunos detalles de los ensayos de mecánica de

contacto, específicamente de indentación. También se incluyen de manera resumida la teoría en torno al tratamiento de datos por nanoindentación.

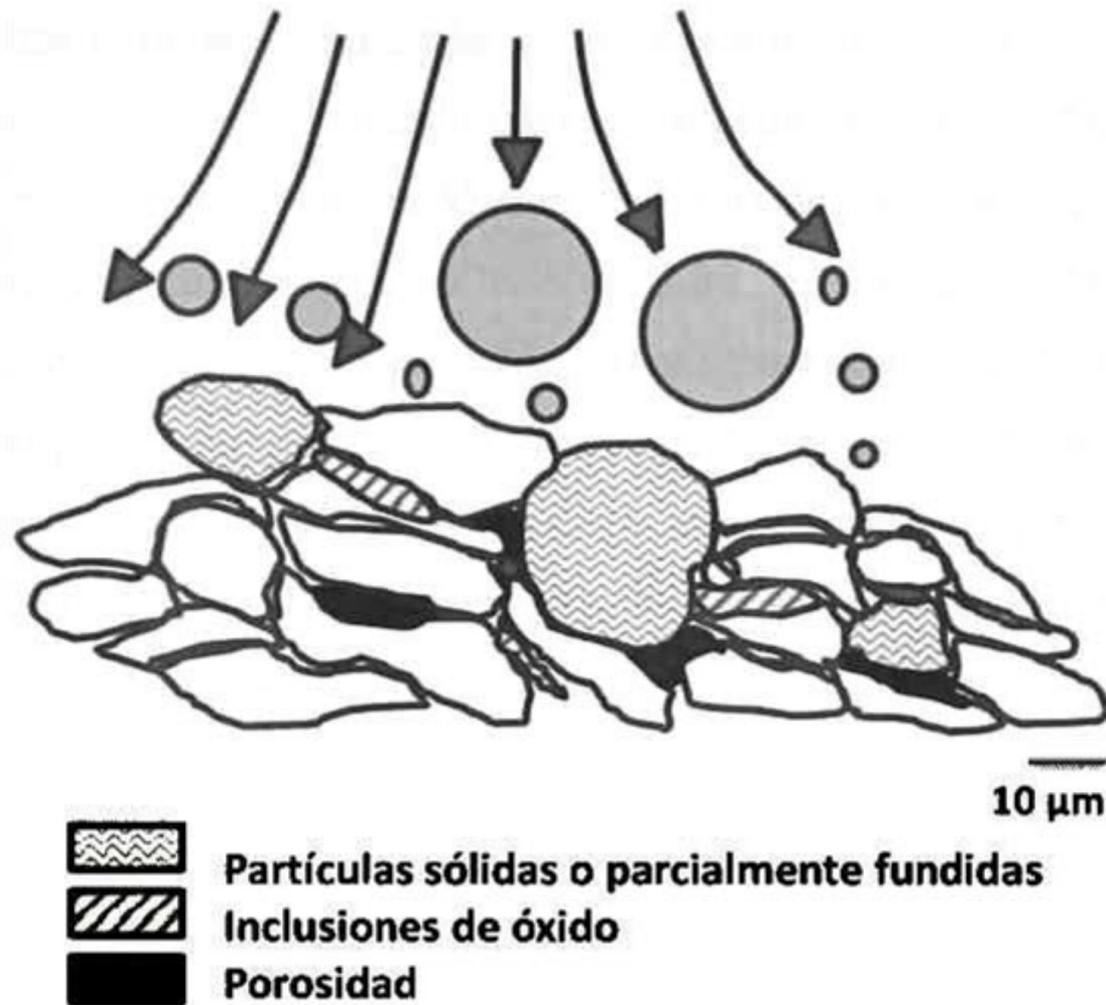
### ***3.7.5 Propiedades mecánicas de sistemas TBC***

Los recubrimientos rociados por plasma son construidos partícula por partícula. Gotas de material fundido llegan una por una e impactan con el sustrato o capa inferior y allí ellas solidifican. Por lo tanto, la microestructura de los recubrimientos producidos por rociado térmico es diferente que la mayoría de otros materiales [Sam89]. Estos recubrimientos tienen una estructura por capas heterogéneas, consistentes de splats con forma de un panqué. Además, la microestructura está compuesta por algunas partículas parcialmente fundidas, óxidos y huecos (Figura 11).

Los niveles de porosidad de los recubrimientos producidos por rociado térmico por plasma están generalmente en el rango de 3-20% [Mat89]. Esta porosidad puede estar en forma de porosidad inter-splat (pequeños espacios entre una laminilla y otra) o de huecos grandes producidos por la conformación incompleta de los splats a la topografía del sitio de impacto. Para sistemas barreras térmicas, alta porosidad puede ser deseable, aproximadamente 15 %, ya que la conductividad térmica disminuye con la presencia de porosidad [Sch01]. Algunas aplicaciones requieren baja porosidad y esto puede lograrse mediante el control de las condiciones de rociado, por ejemplo aumentando la velocidad de las gotas (partículas fundidas) durante el proceso.

Las propiedades mecánicas están fuertemente influenciadas por la microestructura de los recubrimientos. Debido a esto, los recubrimientos producidos por rociado térmico por plasma tienen diferencias en sus propiedades mecánicas con los valores respectivos del material correspondiente en bulto [Kur91]. Por ejemplo, los valores de resistencia de los recubrimientos son usualmente solo una pequeña fracción de los valores de su correspondiente material denso. Además se ha encontrado que el módulo de Young de los recubrimientos metálicos obtenidos por rociado por plasma es del orden de 1/3 del valor reportado para el material en bulto, sin embargo, para los recubrimientos cerámicos se han encontrado valores mucho menores de módulo al compararlos con los del material en bulto. Específicamente para la zirconia estabilizada con itria (YSZ), los valores típicos de módulo de Young para recubrimientos rociados por plasma son 10-40 GPa [Tho01, Gre98, Esk04,

Kul03, Sie99] en comparación con 210 GPa que es el valor típico de la zirconia densa [Guo01]. También se ha observado que existe anisotropía elástica en estos depósitos por plasma, la cual es atribuida a la orientación preferencial de los defectos planares tales como las grietas existentes en la zirconia rociada por plasma.



**Figura 11. Conformación de recubrimientos depositados por rociado térmico por plasma.**

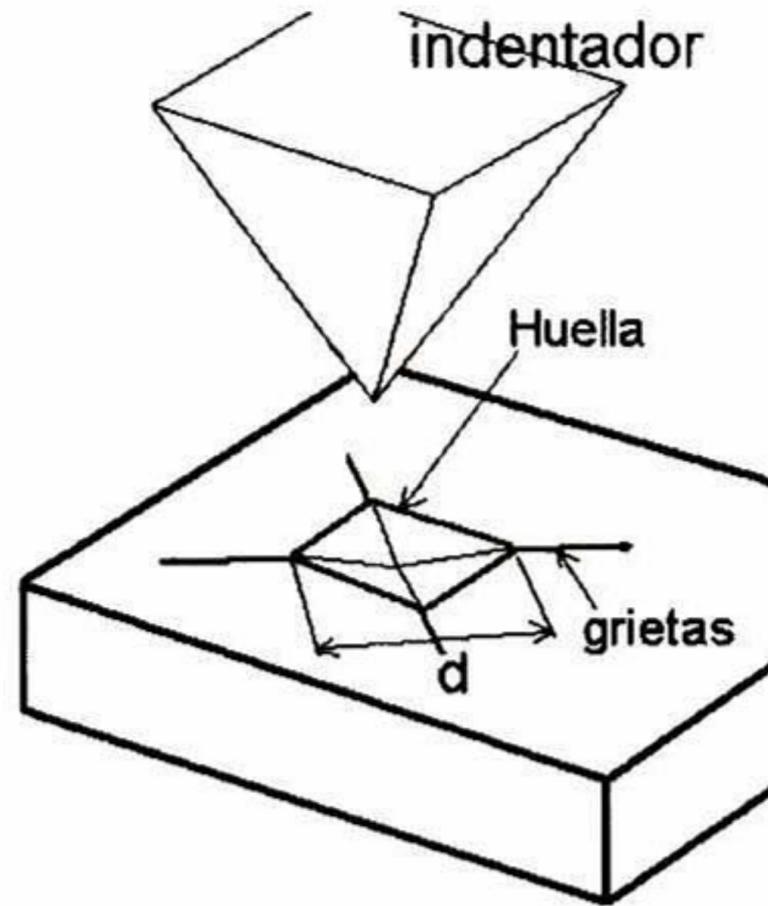
Por otra parte, los valores presentados en la literatura para las propiedades mecánicas de recubrimientos superiores de YSZ producidos por rociado térmico por plasma presentan un rango de dispersión, el cual varía desde pocos GPa a valores cercanos a los del material denso. Esta dispersión es debida a que, como se mencionó anteriormente, las propiedades mecánicas de los depósitos por rociado térmico dependen fuertemente de su microestructura, especialmente de la porosidad y los contactos interlaminares. Estas características dependen tanto de los parámetros de proceso como de la morfología inicial del polvo [Sch98].

Al evaluar las propiedades mecánicas, el método de evaluación empleado para medir dichas propiedades tiene que ser siempre especificado, debido a que los valores obtenidos de módulo de Young efectivo pueden ser considerablemente diferentes para la misma muestra al utilizar diferentes métodos de evaluación. Por ejemplo, medidas realizadas mediante

microindentación o nanoindentación con puntas de forma de pirámide aguda (Berkovich) dan valores aproximados a los de la zirconia libre de poros [Tho01]. Esto es debido al hecho que con tales técnicas la región donde ocurre la deformación es relativamente pequeña y en su mayoría se deberá encontrar desprovisto de características tales como fronteras de splats y micro-grietas, las cuales son responsables de los valores bajos obtenidos por otras técnicas, en las cuales se examinan regiones más grandes. Siebert *et al.* [Sie99] llevaron a cabo medidas usando microindentación instrumentada, con detección de profundidad y una punta de diamante Vickers en forma de pirámide, reportando valores de módulo de Young en recubrimientos de YSZ por APS, en el rango de 94-146 GPa. Debido a la pequeña área donde se realizan las indentaciones, no se considera la influencia de poros grandes y micro-grietas en esta técnica. No obstante, se encontró un incremento en el módulo de Young debido a la sinterización de los recubrimientos superiores después de un tratamiento térmico. Los cambios encontrados fueron acompañados por un cambio en la microestructura del recubrimiento.

### **3.7.5.1 La técnica de indentación**

El ensayo de indentación es un método simple que consiste esencialmente del contacto entre el material al que interesa medir sus propiedades mecánicas, tales como la dureza o el módulo de elasticidad, con otro material del cual dichas propiedades son conocidas. La técnica tiene sus orígenes en la escala de Dureza Mohs de 1822 en la que materiales pueden rayar a otro para asignar su dureza, en la cual el diamante es asignado con el valor máximo en la escala (10) [Fis02]. Esta técnica fue implementada por Brinell hacia los años 1900. Los trabajos de Tabor D 1952 y 1986 muestran de manera clara todo el estado del arte de esta técnica aplicada al estudio de la dureza de los materiales metálicos [Tab51] [Tab86]. El ensayo de indentación, consiste en presionar un indentador sobre la superficie dejando una impresión sobre el material como se muestra en la Figura 12. Dependiendo de la carga máxima aplicada y de la geometría de la huella dejada se puede obtener el valor de la dureza que no es más que la presión de contacto media durante la carga máxima, esto equivale a *definirla* como la resistencia de un material a ser deformado permanentemente.



**Figura 12. Huella en forma piramidal producida al aplicar una carga sobre un material frágil a través de un indentador Vickers. Se muestran grietas radiales en los vértices de la indentación y la longitud de la diagonal “d”.**

### **3.7.5.2 *Indentación instrumentada: Nanoindentación***

Algunos equipos de indentación para la medición de la dureza permiten registrar la carga y los desplazamientos que ocurren durante la aplicación de la carga y la descarga, y a partir de estos datos obtienen otras propiedades mecánicas. El ensayo así realizado es conocido como *ensayo de dureza instrumentado o nanoindentación*. Las cargas utilizadas oscilan entre  $1\mu\text{N}$  y  $300\text{mN}$  (30gr). La resolución de estos equipos es de unos  $0.2\mu\text{N}$  en la carga y  $2\text{nm}$  en los desplazamientos. [Mez06]. Los ensayos de dureza instrumentada fueron desarrollados para evitar medir el área de contacto dado que para los valores de carga empleados la medida de las diagonales se vuelve una tarea difícil. Los primeros trabajos de manera sistemática se realizaron hacia finales de los años 70 [Mez06] y durante inicios de la década de los ochenta [New82], [Lou86]. Pero no fue sino hasta el año 1986 cuando Doerner y Nix realizaron un trabajo más extenso, el cual posteriormente fue mejorado por Oliver y Pharr en 1992, quienes propusieron un método para la interpretación de los ensayos de nanoindentación, método que hasta hoy es el más utilizado [Mez06]. Existen varias revisiones sobre este tema que son importantes para profundizar en el tema [Fis00], [Van03], [Oli04].

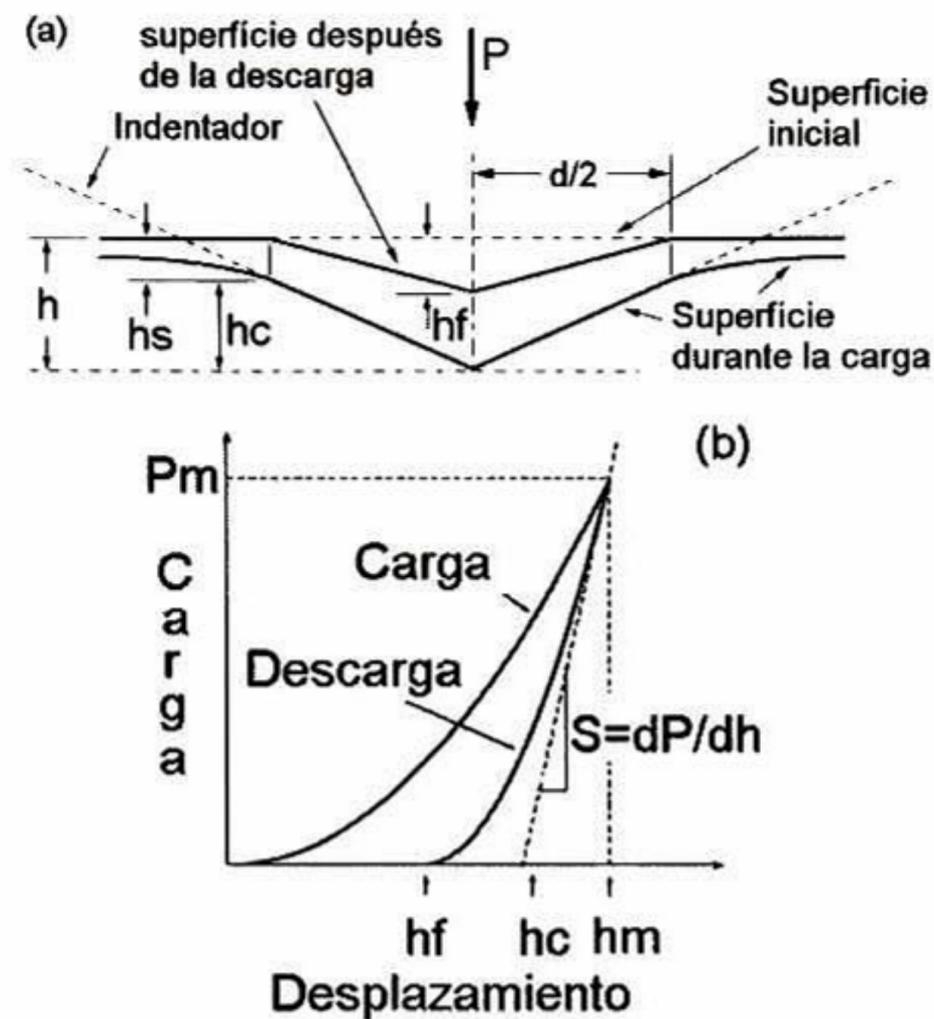


Figura 13. (a) Perfil de una huella producida por un indentador Vickers (durante y después de la aplicación de la carga) (b) Curva de carga - desplazamiento producida durante el contacto,  $P_m$ : corresponde a la carga máxima,  $h_m$ : a la penetración máxima,  $h_f$ : a la profundidad final de la huella o profundidad residual,  $S$ : es la tangente a la curva de descarga (rigidez),  $h_c$ : a la profundidad de contacto lograda durante la aplicación de la carga máxima,  $h_s$ : es la altura por encima de la de contacto con respecto a la superficie de la muestra.

Brevemente, en los ensayos de indentación instrumentada, el área de contacto es inferida a partir de los datos de carga y desplazamiento, así como de la geometría del indentador empleado. La curva de carga contra desplazamiento ( $P-h$ ) obtenida, permite calcular la dureza y el módulo de Young, entre otras propiedades. En la Figura 13 se muestra una curva  $P-h$  típica de un ensayo de nanoindentación así como los parámetros más importantes para la obtención del área de contacto a carga máxima (Figura 13 a y b) y la medición de la dureza y el módulo de elasticidad. [Mez06]

### 3.7.5.3 Método de Oliver y Pharr

Una breve descripción de estos parámetros, tal y como fueron desarrollados por Oliver y Pharr en 1992 [Oli92], se muestra a continuación: La rigidez del sistema  $S$ , en la cual intervienen tanto la rigidez de la máquina como del contacto. Por conveniencia se utiliza el

inverso de  $S$ , *rigidez inversa*, que se representa por el símbolo  $C$  (del inglés compliance) y que tiene dos componentes:  $C_f$ , relacionada con la máquina y  $C_s$  relacionada con la probeta, modeladas como dos resortes en serie los cuales están relacionados de acuerdo a la Ecuación 4:

$$\frac{dh}{dP} = \frac{1}{S} = C = C_s + C_f \quad (4)$$

Con este valor se calcula la penetración de contacto ( $h_c$ ), obteniendo la Ecuación 5:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (5)$$

dónde:

$P_{max}$  = el pico de la carga de indentación

$\varepsilon = 0.75$  para un indentador Berkovich

$S$  = la rigidez de la descarga

$h_{max}$  = la máxima penetración de indentación

Luego si la geometría del indentador Berkovich es perfecta, el área de contacto se calcula de acuerdo a la Ecuación 6:

$$A_c = 24.5h_c^2 \quad (6)$$

Sin embargo, los indentadores siempre presentan desviaciones en el ángulo de tallado y tienen alguna redondez en su punta lo que obliga a corregir esta ecuación para lo cual existen varias técnicas [Oli04], [Ant02], entre las más utilizadas está la de Oliver y Pharr que además de que permite conocer la geometría del indentador, con ella también es posible obtener la complianza de la máquina.

Una vez conocida el área de contacto se puede calcular la dureza del material a partir de la Ecuación 7:

$$H = \frac{P_m}{A_c} \quad (7)$$

Definido el módulo de elasticidad reducido como la Ecuación 8:

$$\frac{1}{E^*} = \left[ \frac{(1-\nu^2)}{E} \right]_{del\ indentador} + \left[ \frac{(1-\nu^2)}{E} \right]_{del\ material\ indentado} \quad (8)$$

Se puede calcular el valor del módulo de elasticidad del material indentador a través de la Ecuación 9:

$$E^* = \frac{\sqrt{\pi} dP}{2 dh A_c} \quad (9)$$

La teoría desarrollada para el cálculo de dureza mediante ensayos de nanoindentación supone que el material es idealmente elastoplástico y que el material se hunde alrededor del indentador como se muestra en la Figura 13a [Oli92].

Afortunadamente, los materiales cerámicos tienden a presentar éste hundimiento y no hay apilamiento alrededor de la indentación como sucede en los materiales rígidos plásticos, en los cuales la técnica produce grande errores [Bol98].

Como se mencionó anteriormente las propiedades mecánicas de los depósitos por rociado térmico dependen fuertemente de su microestructura, por lo que al momento de la medición de éstas habrá una inherentemente dispersión de resultados de propiedades mecánicas. Esta dispersión de resultados se ve influenciada directamente por la cantidad de partículas fundidas y sin fundir presentes en el recubrimiento, así como por la porosidad y grietas presentes. Las medidas obtenidas por nanoindentación no son la excepción y se tiene que recurrir a técnicas estadísticas para representar la distribución de datos, tales como la estadística Weibull. La estadística Weibull es un método probabilístico que además tiene implícito un factor de seguridad que garantiza que los resultados “promedio” determinados puedan ser utilizados cubriendo criterios de diseño.

### 3.7.5.4 Estadística Weibull

La prevención de pérdidas o seguridad industrial aplicada con rigor científico está basada, en gran parte, en la aplicación de métodos probabilísticos a los problemas de fallos en los procesos industriales. Todo ello se lleva a cabo a través de una disciplina denominada ingeniería de fiabilidad, para la cual se disponen de adecuadas técnicas de predicción, las cuales han sido fundamentales para el aseguramiento de la calidad de productos y procesos.

Uno de estos métodos es la distribución de Weibull, la cual complementa a la distribución exponencial y a la normal. Debido a su mayor complejidad esta distribución se usa solamente cuando se sabe de antemano qué describe la distribución de fallos o cuando la producción de fallos ha sido grande (al menos 10) y que los tiempos correspondientes no se ajustan a una distribución más simple. Esta distribución en general es de gran aplicación en el campo de la mecánica.

Aunque existen dos tipos de soluciones analíticas de la distribución de Weibull (método de los momentos y método de máxima verosimilitud), ninguno de los dos se suele aplicar por su complejidad. En su lugar se utiliza la solución gráfica en base a la determinación de un parámetro de origen ( $\sigma_0$ ). Este procedimiento gráfico, aunque exige varios pasos y una o dos iteraciones, es relativamente directo y requiere, a lo sumo, álgebra sencilla.

El procedimiento Weibull gráfico considera la distribución de esfuerzos y de defectos en el material. Está basado en la teoría del enlace más débil, el cual considera que para un volumen determinado del cerámico sujeto a esfuerzos uniformes, la pieza fallará bajo la influencia del defecto más grande. Por lo tanto el método agrupa resultados experimentales de falla en términos de probabilidad de falla ( $F$ ) contra el esfuerzo aplicado ( $\sigma$ ), Ecuación 10, donde  $F$  es una función del esfuerzo y del volumen ( $V$ ) o área ( $S$ ) bajo esfuerzos [Ric00].

$$F = f(\sigma, V, S) \quad (10)$$

Obteniendo la Ecuación 11 (Weibull):

$$f(\sigma) = \left(\frac{\sigma - \sigma_\mu}{\sigma_0}\right)^m \quad (11)$$

dónde:

$\sigma_{\mu}$  = esfuerzo bajo el cual la probabilidad de falla es cero “umbral”

$\sigma_0$  = esfuerzo característico, al cual la probabilidad de falla es 0.632

$m$  = módulo de Weibull, el cual describe la distribución de tamaños de defectos (dispersión de datos).

Obteniendo la probabilidad de falla integrando en función de acuerdo a la Ecuación 12:

$$F = 1 - \exp \left[ - \int_V \left( \frac{\sigma - \sigma_{\mu}}{\sigma_0} \right)^m dV \right] \quad (12)$$

considerando  $F$  como la Ecuación 13:

$$F = \frac{n-0.5}{N} \quad (13)$$

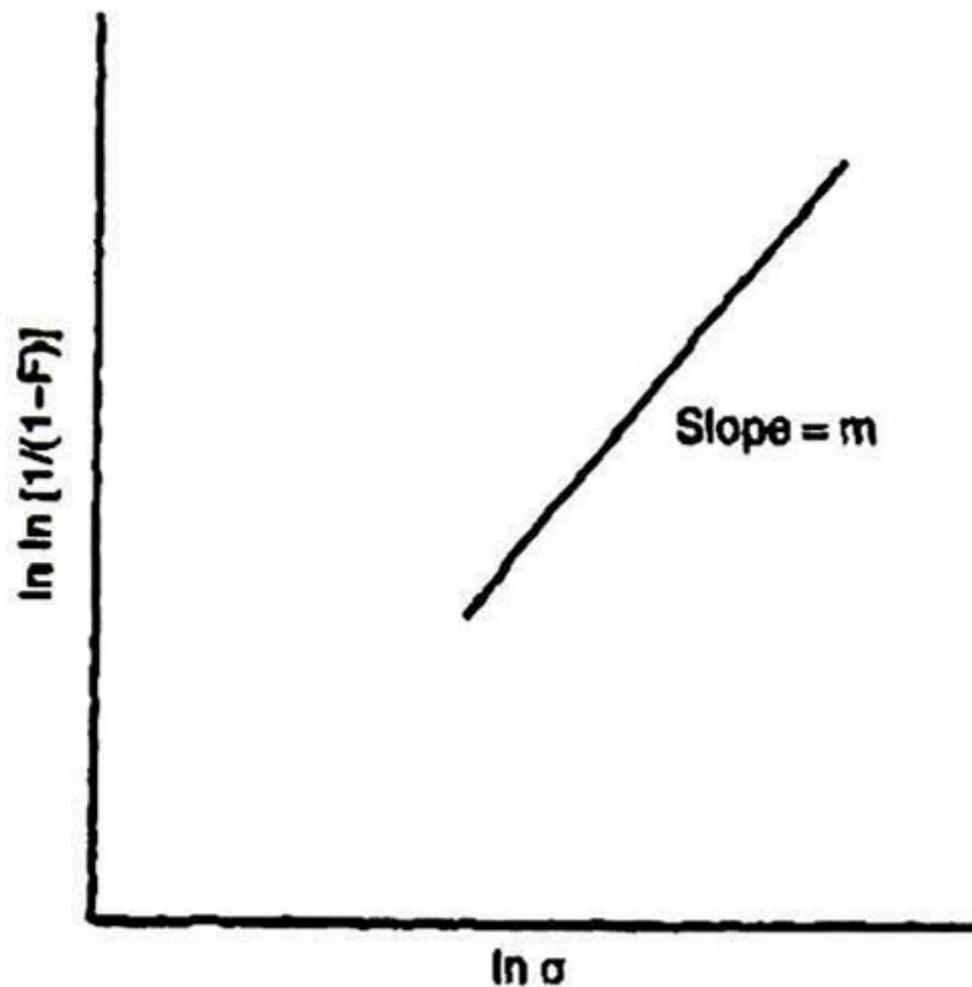
se obtiene la Ecuación 14:

$$\ln \frac{1}{1-F} = \left[ \int_V \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m dV \right] = L_F V \left( \frac{\sigma_{max}}{\sigma_0} \right)^m = \left( \frac{\sigma_{max}}{\sigma_0^*} \right)^m \quad (14)$$

Si se afecta la expresión anterior nuevamente con el logaritmo natural se obtiene la expresión siguiente, que es la que se utiliza para el análisis de datos por que tiene la forma de la ecuación de una recta, cuyos parámetros de ajuste corresponden a los dos parámetros Weibull que se utilizan para fines de comparación, Ecuación 15.

$$\ln \ln \left( \frac{1}{1-F} \right) = m \ln \sigma_{max} - m \ln \sigma_0^* \quad (15)$$

A partir de esta expresión es que está basado el método gráfico (Figura 14).Entonces, los parámetros Weibull por analogía con el método de distribución normal se consideran como a) “promedio” (63.2%) que se obtiene de la proyección al eje de las abscisas del cruce de la recta Weibull cuando cruza por el valor  $y=0$  y b) “desviación estándar” que corresponde a la pendiente Weibull y cuyo valor debe ser mayor a 10 para considerarse adecuado para fines de diseño para la aplicación del componente cerámico cuando este esté sujeto al estado de esfuerzos que ocasionaron los valores determinados experimentalmente.



**Figura 14.** Gráfico Weibull en el eje de ordenadas se tiene:  $\ln \ln [1/(1-F(t))]$  (Doble logaritmo neperiano) y en el eje de abscisas tenemos:  $\ln \sigma$  así como el factor de forma que es la pendiente ( $m$ ).

La distribución de Weibull nos permite estudiar cuál es la distribución de fallos de un componente clave de seguridad que pretendemos controlar y que a través de nuestro registro de fallos observamos que éstos varían a lo largo del tiempo y dentro de lo que se considera tiempo normal de uso. El método no determina cuáles son las variables que influyen en la tasa de fallos, tarea que quedará en manos del analista, pero al menos la distribución de Weibull facilitará la identificación de aquellos y su consideración, aparte de disponer de una herramienta de predicción de comportamientos.

### ***3.7.5.5 Efecto del tratamiento térmico en recubrimientos producidos por APS***

Los tratamientos térmicos en los recubrimientos de YSZ rociados por plasma pueden promover su sinterización, particularmente en forma de cambios en la unión entre splats y saneamiento de micro-grietas. Estos cambios afectan fuertemente las propiedades mecánicas de estos recubrimientos. Siebert *et al.* [Sie99] observaron un incremento en el módulo de Young después de realizar un tratamiento térmico a un recubrimiento de YSZ por 2 horas a 1100°C, de 94 a 144 GPa alcanzando 177 GPa después de 100 h.

Similarmente, Eskner *et al.* [Esk04] reportaron un incremento de 38 a 68 GPa después de 150 h a temperaturas por debajo de 1000°C medidas por indentación esférica.

### ***3.8 Nuevos materiales para sistemas TBC***

Las investigaciones recientes sobre sistemas TBC enfrentan nuevas demandas. Los recubrimientos necesitan resistencia a la degradación provocada por el ambiente debido a los depósitos ingeridos y transmitidos por el aire hacia la maquinaria, especialmente en el caso de las turbinas de gas aeronáuticas donde la filtración del aire no es posible. El ataque de los llamados CMAS (calcio-magnesio-aluminio silicatos) es causado por la deposición e infiltración de constituyentes, los cuales por encima de su temperatura de fusión reaccionan o forman fases vítreas en el TBC. Durante la solidificación de estas partículas ocurre el desprendimiento del sistema TBC, esto debido a la pérdida considerable de tolerancia a los esfuerzos característica de las fases vítreas. Las investigaciones de materiales anti-CMAS, están dirigidas a inducir una cristalización temprana de los materiales infiltrados mediante el uso de dopantes, tales como Al, Ti, o Gd.

Otra demanda de los futuros TBC es proveer flexibilidad de combustible. Existen nuevos problemas que limitan la vida del componente debido a las altas temperaturas y los nuevos gases de combustión (syngas, hidrogeno o contaminantes de gas natural) provocando sobrecalentamiento y corrosión en caliente. Actualmente, las investigaciones están dirigidas a entender el mecanismo dominante que provoca el daño y a identificar el costo efectivo de las tecnologías alternativas en el campo de materiales y recubrimientos.

El incremento en la demanda de la eficiencia de las turbinas de gas conlleva a altas temperaturas de operación y a la necesidad de un tiempo de vida mucho mayor de los sistemas TBC. Sin embargo, el uso del YSZ es limitado debido a la transición de fase y el incremento en la sinterización de la capa porosa del TBC alrededor de 1200°C, los cuales provocan una delaminación catastrófica del recubrimiento. Hay un gran número de patentes de nuevos materiales alrededor del mundo, las cuales buscan sustituir al YSZ. En este aspecto es fácil encontrar una composición, mejor que el YSZ en una o dos propiedades. Sin embargo, para encontrar un candidato verdaderamente prometedor para sustituir al YSZ

en todos los términos de sus mejores propiedades hasta el momento no ha sido posible. Algunos de los requerimientos para un buen TBC, es que el material tenga una baja conductividad térmica, un coeficiente de expansión térmico grande, un alto punto de fusión, una buena estabilidad de fase, una baja razón de sinterización y un bajo módulo de Young. Para poder superar las desventajas del YSZ y satisfacer el diseño ambicioso (bajo costo en el incremento de las temperaturas de operación para así incrementar la eficiencia), se necesita urgentemente el desarrollo de nuevos candidatos con menores conductividades térmicas, con la capacidad de resistir altas temperaturas de operación, una mejor resistencia a la sinterización y una estabilidad de fase a temperaturas mucho mayores para futuras mejoras en el desempeño de las maquinas aéreas. Muchos de los candidatos con alto interés para TBC compuestos por zirconatos de tierras raras han sido investigados, y han probado ser atractivos como materiales para recubrimientos superiores en sistemas TBC.

### **3.8.1 Zirconato de lantano**

Dentro de los pirocloros, el  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (LZO) es el más prometedor para aplicaciones en sistemas barreras térmicas, esto debido a sus excelentes propiedades térmicas con alta estabilidad hasta los 2000 °C, baja conductividad térmica (1.56 W/m K) y una intrínseca resistencia a la sinterización comparada con la reportada para el YSZ. Sin embargo, el LZO presenta un coeficiente de expansión menor ( $9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) comparado con el del YSZ ( $10-11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), lo cual puede generar altos esfuerzos térmicos debido a la diferencia de coeficiente de expansión térmica [Leh03], así como a la fragilidad intrínseca del pirocloro [Cao04, Li006]. Se ha reportado que para cerámicos de LZO los valores de  $K_{IC}$  dependen de su microestructura siendo para materiales micro-cristalinos  $1.40 \pm 0.23 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$  y para materiales nano-cristalinos  $1.98 \pm 0.07 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ . Posteriormente se reportó la deposición de recubrimientos de LZO mediante rociado térmico por plasma, estos recubrimientos mostraron tener una excelente estabilidad térmica, así como una baja tenacidad a la fractura alcanzando valores de  $1.1 \pm 0.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$  y  $1.6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ , teniendo como principal desventaja su incompatibilidad con la capa típica de óxido crecido térmicamente, la cual consiste de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [Leh03]. Posteriormente, se reportó la fabricación de sistemas alternativos doble capa pirocloro/YSZ [Wan12, Cao01, Vaß04] con el objetivo de evitar el problema de la incompatibilidad, estos sistemas mostraron tener un excelente

comportamiento durante ciclos térmicos a 1450°C [Vas00]. Sin embargo, el problema de la fragilidad intrínseca de los recubrimientos de LZO permaneció como un problema. Debido a esto se han buscado alternativas para su reforzamiento, una de las alternativas más viables puede ser el reforzamiento por segunda fase del LZO para incrementar su tenacidad a la fractura, la cual es deseable permanezca a altas temperaturas. Algunos reportes relacionados con el reforzamiento de LZO con una segunda fase a bajas temperaturas están disponibles en la literatura [Mer07, Li008]. Por ejemplo, Li *et al.* [Li008] reportaron un valor de  $K_{IC}$  de 1.98 MPa·m<sup>0.5</sup> para un compuesto de LZO-10-BaTiO<sub>3</sub>, el cual es obviamente mayor que el de LZO puro (1.60 MPa·m<sup>0.5</sup>), este incremento fue atribuido al efecto de redireccionamiento de dominios ferroelásticos de la fase BaTiO<sub>3</sub>.

### 3.8.2 Aluminato de lantano

Los datos termodinámicos disponibles en la literatura para el sistema ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Fab08, Fab09] muestran la existencia de una Perovskita, LaAlO<sub>3</sub> (LAO), la cual es un material con temperatura de Curie relativamente alta ( $T_c \approx 850$  K). El LAO presenta resistencia a la sinterización a altas temperaturas, un parámetros de red  $a = 5.36301$  Å y  $c = 13.12887$  Å similares a los del LZO y  $\alpha$ -alumina ( $a = 4.761$ ,  $c = 12.991$  Å para  $\alpha$ -alumina y  $a = 10.786$  Å para LZO Pirocloro cúbico) [Sah04] permitiendo un buen acople en cuestiones termo-mecánicas. Otra ventaja que presenta el LAO es su coeficiente de expansión térmica de  $10 \times 10^{-6}$  K<sup>-1</sup> en un rango de temperatura de 500 a 1500 °C, el cual es similar al presentado por el YSZ [Leh03]. Las propiedades mecánicas del LAO han sido investigadas por Liu *et al.* [Liu04] reportando valores de modulo elástico, dureza Vickers y tenacidad a la fractura de  $181 \pm 31$  GPa,  $11.1 \pm 0.1$  GPa y  $3.2 \pm 0.1$  MPa·m<sup>0.5</sup>, respectivamente. Al igual que en otros materiales en el LAO se han observado dominios ferroelásticos. Se ha demostrado en investigaciones anteriores que el redireccionamiento de dominios en materiales ferroelásticos puede incrementar la tenacidad a la fractura. Además, se ha reportado que el LAO no presenta cambios de volumen significativos durante su transición de fase de cúbica a romboedral [Tal03], haciéndolo un candidato potencial para reforzar una matriz de LZO.

Debido a que los polvos de nuevos materiales no se encuentran disponibles comercialmente, es necesario que los polvos de estos materiales sean preparados y

acondicionados para que puedan fluir libremente por el alimentador y así poder depositar estos recubrimientos mediante rociado térmico. Por lo tanto, manteniendo los puntos anteriores, se llevó al cabo la investigación para sintetizar, esferoidizar y rociar por plasma recubrimientos de un compuesto de zirconato de lantano con aluminato de lantano.

### ***3.9 Importancia, necesidad y acercamiento al diseño de proceso***

El diseño de un proceso de depósito de recubrimiento totalmente funcional y seguro es un reto en la industria de rociado térmico. Por funcionalidad, no se refiere solamente al comportamiento de las propiedades para el logro de la superficie, sino que también a lograr la optimización del desempeño en tiempo de vida en condiciones de costo-beneficio, teniendo como objetivo recubrimientos con *alto desempeño* (desgaste, corrosión, aislante), *repetitividad* (producción día a día de los recubrimientos) y *reproducibilidad* (producción de recubrimientos en diferentes instalaciones) las cuales son condiciones importantes. Sólo un conocimiento profundo e integral de todas las interacciones durante la deposición de recubrimientos y su degradación durante el servicio podría llevar a una optimización de éxito. Por lo tanto, el objetivo de diseñar un proceso óptimo para el depósito de recubrimientos requiere estrategias en conjunto de ciencia y tecnología.

El conocimiento en la tecnología de rociado térmico desarrollado durante las cuatro décadas pasadas y especialmente en las dos últimas ha agregado un valor importante y fiabilidad de esta tecnología para muchas demandas de los usuarios. El entendimiento en la ciencia del proceso, control, fenómeno de deposición y los atributos únicos de las propiedades de esos recubrimientos ha hecho posible el discernimiento y evaluación de variables enfocado en la optimización de recubrimientos para diferentes aplicaciones.

Las aproximaciones típicas generalmente optimizan el número de variables operacionales en una matriz de Diseño de Experimentos (DoE) con el objetivo de incrementar el desempeño de un recubrimiento para una aplicación dada. Posteriormente, las propiedades del recubrimiento “prometedor” son evaluadas y especificadas para la aplicación. Estos métodos, aunque eficientes, traen fundamentos de entendimiento muy limitados en términos comunes de procesamiento de diferentes materiales.

Para una aplicación dada, el primer paso a considerar en la selección de materiales y procesos está basado en las propiedades requeridas. Si la relación proceso-microestructura-propiedad es posible, el proceso de diseño puede ser simplificado para producir recubrimientos con microestructuras y propiedades deseadas, seguido por una prueba/verificación de su desempeño. Sin embargo, la relación es particularmente compleja para los procesos de rociado térmico, dado que muchas variables de proceso interactúan durante la rápida fusión y solidificación de las partículas.

Los diseños estadísticos han demostrado proporcionar aproximaciones eficientes a la investigación sistemática de los parámetros de proceso por rociado térmico. Por ejemplo el método de Taguchi fue usado eficientemente por Kingswell *et al.* [Kin91] para investigar la deposición de alúmina por rociado térmico por plasma al vacío, así como recubrimientos de aleaciones base níquel. Los procedimientos analíticos han sido utilizados para llevar a cabo optimización de procesos como el rociado térmico, siendo la más relevante dentro de las técnicas multivariantes la denominada metodología de superficie de respuesta.

### ***3.9.1 Metodología de superficie de respuesta***

La metodología de superficie de respuesta es una colección de técnicas matemáticas y estadísticas basadas en el ajuste de una ecuación polinomial con los datos experimentales, las cuales deben describir el comportamiento de un conjunto de datos con el objetivo de hacer previsiones estadísticas. Esto puede ser bien aplicado cuando una respuesta o conjunto de respuestas de interés están influenciadas por diferentes variables. El objetivo es optimizar simultáneamente los niveles de esas variables para obtener el mejor desempeño del sistema, como es el caso del rociado térmico por plasma [Alm08].

Antes de aplicar la metodología de respuesta de superficies, primeramente es necesario escoger un diseño experimental, el cual definirá cuales experimentos deberán ser llevados a cabo en la región experimental a ser estudiada. Hay varias matrices experimentales para este propósito. Sin embargo, para aproximar una función de respuesta es necesario el uso de diseños experimentales con respuestas de superficie cuadráticas, tales como el diseño factorial a tres niveles, el Box-Behnken, el compuesto central y el Doehrt.

### 3.9.2 Diseño de experimentos central compuesto

El diseño compuesto central sigue siendo sistemáticamente el diseño experimental de segundo orden más utilizado para el desarrollo de procedimientos analíticos y es ideal para la optimización de procesos como el rociado térmico. El diseño central compuesto fue presentado por Box y Wilson [Box51]. Este diseño consiste de las siguientes partes: (1) un diseño factorial completo o fraccional; (2) un diseño adicional, a menudo es un diseño en forma de estrella en el cual los puntos experimentales están a una distancia del centro; y (3) un punto central. La Figura 15 (a y b) ilustra un diseño central completo para la optimización de dos y tres variables.

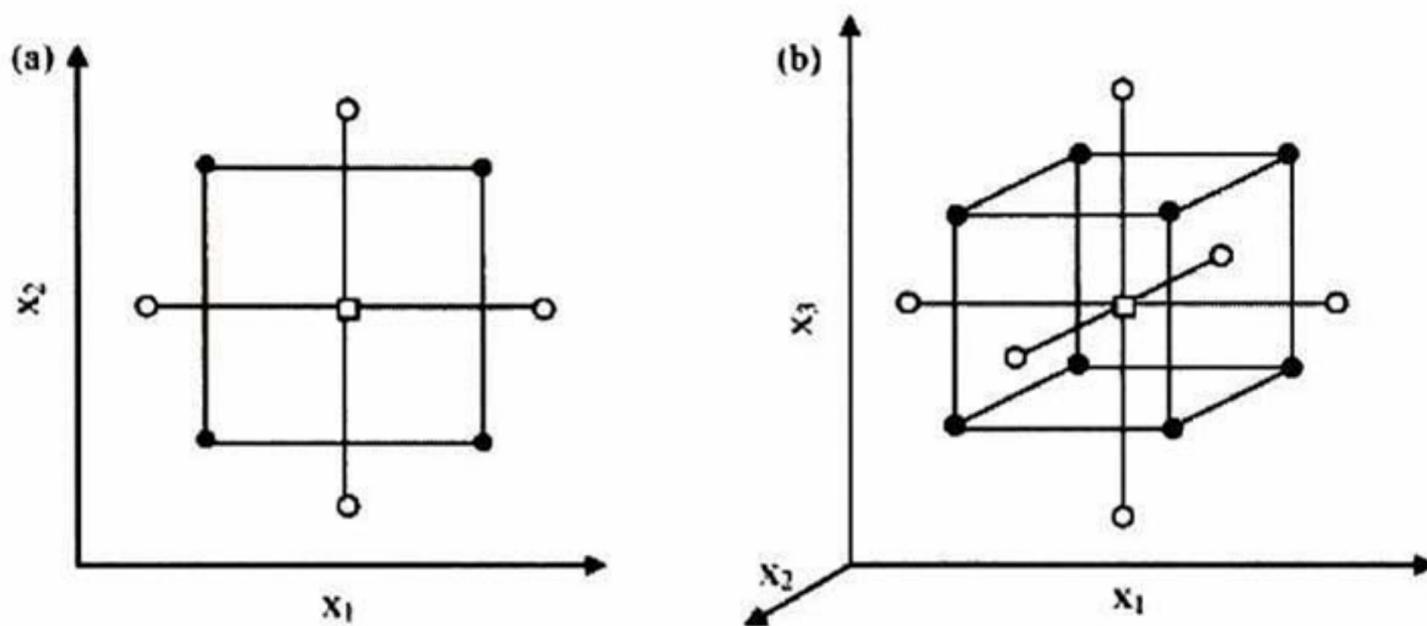
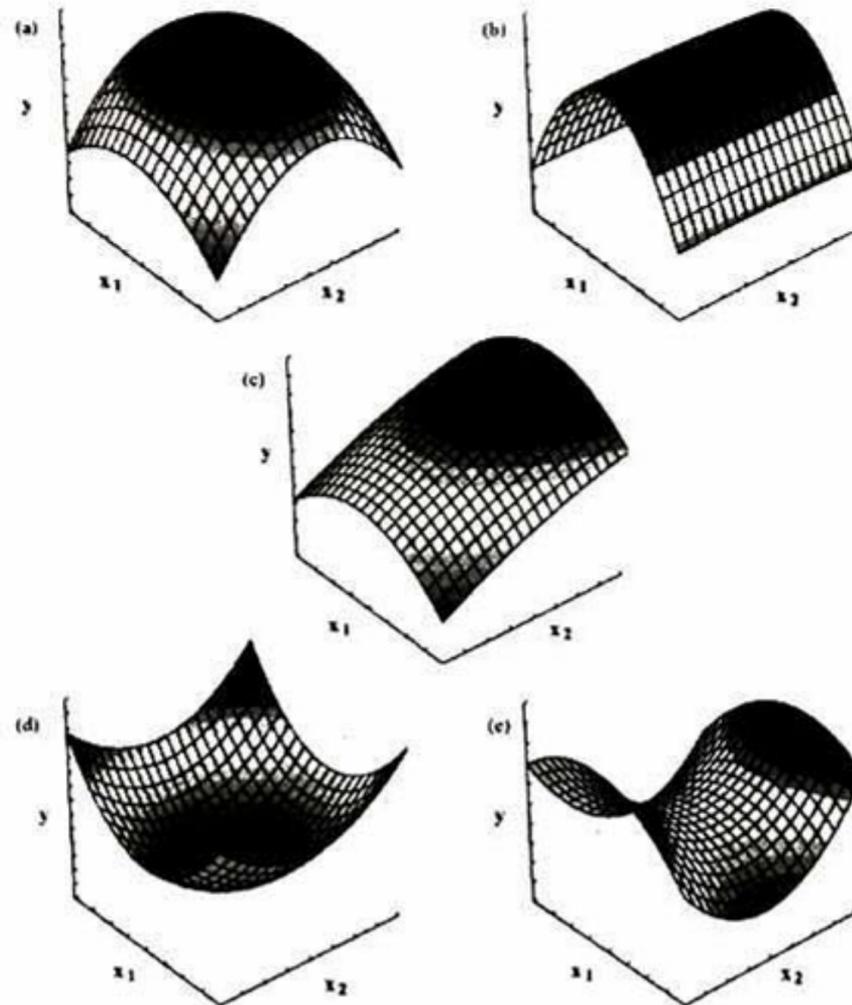


Figura 15. Diseño compuesto central para a) 2 variables y b) 3 variables.

### 3.9.3 Determinación de las condiciones óptimas

En este método la optimización está basada en buscar la combinación de niveles de los factores, los cuales simultáneamente satisfacen los requerimientos planteados (por ejemplo, los criterios de optimización) de cada respuesta y factor del proceso (por ejemplo, múltiple respuesta de optimización). Los procesos de rociado térmico requieren métodos numéricos y gráficos de optimización para poder escoger los puntos positivos de cada una de las respuestas. La metodología de superficies de respuesta abarca ambas. La optimización numérica ayuda a encontrar un punto o más donde la función se vuelve máxima. En la optimización gráfica (Figura 16) con múltiples respuestas, existen regiones definidas donde los requerimientos convergen simultáneamente en el criterio propuesto por superposición o traslape de los contornos de respuesta críticos sobre una gráfica de contorno. Por lo que, es

posible realizar una búsqueda visual del mejor arreglo de parámetros. En caso de tratarse de muchas respuestas, es recomendable primero hacer una optimización numérica; de otra manera no será posible encontrar una región factible.



**Figura 16. Algunos perfiles de respuesta de superficie generados por un modelo cuadrático en la optimización de dos variables. Superficies de (a) máximo, (b) meseta, (c) máximo fuera de la región experimental, (d) mínimo, y (e) en forma de silla de montar.**

El uso de la metodología de respuestas de superficie en conjunto con otras técnicas mencionadas anteriormente, como los mapas de proceso de primer orden permiten lograr una buena optimización del proceso de rociado térmico. Además permiten el entendimiento de la influencia de los parámetros del proceso sobre las características finales de los recubrimientos que se obtienen con esta técnica.

## **4 Desarrollo experimental**

A continuación se describirán los procedimientos utilizados para cada una de las etapas. La primera etapa constituye el depósito de splats, la obtención y optimización de recubrimientos fabricados con polvo comercial YSZ. La segunda etapa consta desde la obtención de la materia prima para alimentar el sistema APS (fabricación de aglomerados esféricos LZO/LAO) y su procesamiento para la obtención de recubrimientos de estos materiales y por último la caracterización de los mismos.

### ***4.1 Recubrimientos YSZ***

#### ***4.1.1 Caracterización de las partículas en vuelo del sistema YSZ***

Para realizar la primera etapa de experimentación se utilizó polvo cerámico con composición  $ZrO_2$  estabilizada con 8 % en peso de  $Y_2O_3$  (Sulzer Metco 204NS), que presenta una morfología tipo HOSP (polvo de óxido esférico hueco). Para todos los experimentos de rociado térmico por plasma se utilizó una pistola de plasma modelo 9MB de la marca Sulzer Metco. El estudio de las condiciones de las partículas durante el proceso de rociado térmico se realizó usando el sistema de monitoreo AccuraSpray-G3C marca Tecnar Ltd. La huella digital del spray, en otras palabras, la variación de las condiciones de las partículas a través de la sección transversal de la pluma del plasma, fue caracterizada mediante un set de micrografías obtenidas en un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca JEOL modelo JSM 5800-LV, y en un microscopio óptico (MO). Esta primera etapa fue dividida en dos partes. La primera parte tuvo como objetivo la caracterización de la huella del spray y la morfología de los splats. Una vez obtenidos ambos resultados, estos se utilizaron como factores para determinar los límites factibles de trabajo de los parámetros del proceso APS.

#### ***4.1.2 Obtención y caracterización de splats y la huella digital del spray***

Para la determinación de la huella digital del spray, las pruebas se realizaron utilizando sustratos de acero inoxidable AISI304 (5 x 5 x 0.5 cm). Estos sustratos fueron previamente preparados mediante granallado utilizando óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ) grado ANSI G20 como abrasivo. Por otra parte, para la obtención de splats, se utilizaron sustratos de

FeCrAlY pulidos con acabado a espejo. Durante el depósito, la inyección del polvo fue externa y perpendicular al flujo del plasma y paralela a la trayectoria del robot. El robot fue programado para realizar un barrido paralelo al sustrato metálico 10 veces, con flujo de alimentación de 40 g/min, con el objetivo de obtener un espesor considerable para ser caracterizado y así poder determinar las características de la huella del spray. Para la obtención de los splats se usó un flujo de alimentación bajo (aprox. 5 g/min), para depositar splats individuales. Así mismo, en las pruebas de splats, se utilizaron dos temperaturas de sustrato diferentes: temperatura ambiente y 300 °C. Tanto para la determinación de la huella digital como para la obtención de splats, la velocidad del robot fue alta y uniforme ( $2 \text{ ms}^{-1}$ ), para evitar problemas de adhesión asociados a la diferencia de coeficientes de expansión térmica entre el sustrato y el depósito, así como el agrietamiento excesivo provocado por el sobre-calentamiento del sustrato [Sam]. Los parámetros de proceso utilizados se resumen en la Tabla I. Para la obtención tanto de la huella del spray como de los splats se usaron cinco distancias de rociado: 60, 90, 120, 150 y 180 mm. La caracterización de la huella del spray fue realizada mediante un ajuste de perfiles de los espesores utilizando la Ecuación 16 [Gue04].

$$Y = Y_0 + Y_{max} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2} \quad (16)$$

donde  $Y_{max}$  es el pico más alto de la huella,  $\sigma$  es el grado de aplanamiento,  $\mu$  es el promedio de las abscisas correspondiente a  $Y_{max}$  y  $Y_0$  es la línea base de la altura del perfil.

Tabla I. Parámetros de rociado para polvo 8YSZ.

Parámetros de rociado	
Flujo de gas primario, Ar, SLPM	80
Flujo de gas secundario, H <sub>2</sub> , SLPM	15
Corriente, A	600
Voltaje, V	67
Flujo de gas de arrastre, SLPM	25

#### ***4.1.3 Implementación del diseño de experimentos y optimización del proceso.***

La segunda parte de la primera etapa, consistió en usar la metodología de diseño de experimentos central compuesta para optimizar las condiciones de depósito. Se realizaron un total de 16 experimentos de acuerdo a la matriz resultante del diseño de experimentos.

Las muestras se caracterizaron registrando diferentes respuestas tales como: espesor, porosidad, eficiencia de depósito, porcentaje de fase monoclinica y esfuerzos residuales. En base a los resultados obtenidos, se definió una relación empírica para predecir las respuestas, usando el método de superficie de respuestas, que permite una optimización numérica y gráfica de los parámetros. Para estimar la morfología y distribución de tamaño de partícula, así como para el análisis de las secciones transversales de los recubrimientos, se utilizaron micrografías obtenidas por MEB. La porosidad de los recubrimientos fue calculada usando 5 micrografías de MEB, obtenidas mediante la modalidad de electrones retrodispersados, de las secciones transversales de los recubrimientos a una magnificación de 500X. El cálculo de la porosidad se obtuvo usando un software de análisis de imágenes (ImageJ). La eficiencia de depósito ( $\eta_d$ ) fue determinada usando el método propuesto por Shinoda *et al.* [Shi10]:

$$\eta_d = \frac{M_d}{L \frac{WR_f}{W_s U} N_p} \times 100 (\%) \quad (17)$$

donde  $L$  y  $W$  son el largo y el ancho del sustrato, respectivamente,  $M_d$ ,  $W_s$ ,  $R_f$ ,  $U$ ,  $N_p$  son el peso del recubrimiento, el ancho del paso, el flujo de alimentación, la velocidad del robot y el número de pasadas, respectivamente. Los polvos y recubrimientos fueron caracterizados estructuralmente mediante difracción de rayos X usando un difractómetro Rigaku D/Max2100 con radiación de Cu-K $\alpha$  operado a 30 kV. Por otra parte, la fracción en volumen de zirconia en fase monoclinica fue estimada usando la Ecuación 17 [Tor84]:

$$m\% = \frac{m(11\bar{1})+m(111)}{t(111)+m(11\bar{1})+m(111)} \times 100 \quad (18)$$

donde los términos  $m(11\bar{1})$ ,  $t(111)$  and  $m(11\bar{1})$ , representan las intensidades de los picos correspondientes a los planos de cada fase en el patrón de difracción de rayos X, respectivamente.

Por último, los esfuerzos residuales generados durante el proceso de rociado térmico fueron monitoreados utilizando el equipo denominado “in-situ coating-property sensor” (ICP, Stony Brook) y analizados por el software proporcionado por los fabricantes del equipo.

## **4.2 Recubrimientos Sistema LZO-LAO**

### **4.2.1 Obtención de aglomerados esféricos sistema LZO-LAO**

La fabricación de los aglomerados esféricos se realizó utilizando como materias primas: óxido de lantano,  $\text{La}_2\text{O}_3$  (99.9% Alfa Aesar), óxido de zirconio,  $\text{ZrO}_2$  (99% Alfa Aesar), óxido de aluminio,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99% Alfa Aesar) y alcohol etílico. Cantidades estequiométricas de estos óxidos, para la formación de LZO y LAO separadamente, se pesaron y mezclaron homogéneamente con etanol durante 3 h, en un molino planetario (Retsch PM400) a 250 rpm utilizando bolas de YSZ. Cada suspensión fue secada totalmente y calcinada posteriormente en un horno (Thermolyne M46100) a una temperatura de 1250 °C para el LZO y 1450°C para el LAO durante 5 h, para promover la reacción en estado sólido y generar la formación de las fases LZO y LAO. Los polvos resultantes fueron mezclados en una proporción de 30 % mol de LAO en LZO usando el molino planetario para obtener la materia prima usada en el proceso de rociado térmico. Con los polvos obtenidos, se preparó una suspensión en agua desionizada, con un contenido de 70 % en sólidos. Esta solución fue secada mediante un equipo de secado por aspersion (Triowin SD-1500 Spray Dryer) usando una presión de aspersion de 25 kPa, un flujo de alimentación de la suspensión de 0.5 l/h y una temperatura de entrada de 230 °C. El polvo resultante fue calcinado a 1000 °C durante 1 h para promover su rigidez. Una vez obtenidos los aglomerados esféricos, estos fueron tamizados, para obtener las distribuciones de tamaño específicas, usando una tamizadora automática.

### **4.2.2 Recubrimientos del sistema LZO-LAO y su caracterización**

El depósito por plasma se realizó usando una pistola de plasma modelo 9MB de Sulzer Metco. Los aglomerados fueron rociados directamente sobre sustratos, previamente granallados sin utilizar un recubrimiento enlace, de acero AISI 304 y FeCrAlY. La temperatura del sustrato fue mantenida aproximadamente a 300 °C en todos los experimentos utilizando una resistencia eléctrica. La velocidad de barrido se mantuvo constante:  $1 \text{ ms}^{-1}$ . Los parámetros de depósito utilizados para los recubrimientos, depositados sobre sustratos de acero 304 (1-6) y depositados en FeCrAlY (7-8), se muestran en la Tabla II.

Los polvos y recubrimientos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X usando un difractómetro Rigaku Dmax2100 con radiación Cu-K $\alpha$  operado a 30 kV. Las secciones transversales de recubrimientos fueron desbastadas usando lijas de carburo de silicio (de grano 120 hasta 2400) y pulidas subsecuentemente con una suspensión de sílice coloidal (0.02  $\mu$ m) (Mastermet II). Se usaron micrografías obtenidas con el MEB (JEOL JSM 5800-LV) para estimar la morfología y distribución de tamaño de las partículas, así como el espesor y morfología de los recubrimientos.

Tabla II. Parámetros usados para la preparación de recubrimientos LZO-LAO.

<b>Parámetros fijos</b>		
<b>Flujo de gas primario, Ar, SLP</b>		80
<b>Flujo de gas secundario, H<sub>2</sub>, SLP</b>		15
<b>Voltaje, V</b>		67
<b>Flujo de gas de arrastre, SLP</b>		25
<b>Parámetros variables</b>		
<b>Recubrimiento</b>	<b>Distancia de rociado(mm)</b>	<b>Corriente (A)</b>
1	90	515
2	90	568
3	90	620
4	120	515
5	120	568
6	120	620
7	90	568
8	120	568

Para determinar la dureza y el módulo elástico reducido de la sección transversal de los recubrimientos se utilizó el sistema de nanoindentación Hysitron Ubi1 con una punta de diamante Berkovich y carga variable (1000 a 9000  $\mu$ N). Estos ensayos se llevaron a cabo obteniendo huellas de indentación en modo “load control” contra tiempo. La tenacidad a la fractura fue determinada mediante el método de longitud de grieta de indentación (ICL) usando un indentador Vickers (HMV2000 Shimadzu). La determinación de la longitud de las grietas fue realizada mediante micrografías de las huellas de indentación obtenidas en el MEB.

La difusividad térmica de las muestras fue medida usando el método láser-flash (LINSEIS LFA 1000) con un láser de neodimio, con una longitud de onda de 1064 nm. Los valores de

la difusividad térmica se obtuvieron a diferentes temperaturas: temperatura ambiente, 300, 500 y 1000 °C, en vacío.

## 5 Resultados

### 5.1 Recubrimientos YSZ

A continuación se presentan los resultados relacionados a los experimentos realizados utilizando polvo comercial de YSZ. Estos resultados incluyen la caracterización estructural y microestructural tanto del polvo como de los recubrimientos resultantes. Además se incluyen los resultados del diseño de experimentos, metodología de superficie de respuesta y mapas de proceso y splats, los cuales permitieron la optimización del equipo de rociado térmico por plasma Sulzer 9MB, así como las relaciones obtenidas entre los parámetros de proceso y las características finales de los recubrimientos. Finalmente se muestran los resultados obtenidos por el equipo de medición de esfuerzos residuales “in situ”.

#### 5.1.1 Caracterización de polvo inicial.

En el proceso de rociado térmico por plasma, la trayectoria y grado de fusión de las partículas dependen fuertemente de las características que éstas poseen, tales como tamaño, forma y densidad. Por lo que su caracterización es de gran importancia debido a que proporciona información e idea sobre su comportamiento durante la formación del depósito. El tamaño nominal del polvo comercial 8YSZ proporcionado por el fabricante es de 40  $\mu\text{m}$ . Este tamaño fue confirmado mediante un análisis de imágenes en micrografías obtenidas por MEB (Figura 17a), obteniéndose un valor de  $42.4 \pm 15.4 \mu\text{m}$ . La distribución de tamaños de polvos es mostrado en la Figura 17b. Dicha distribución, según la imagen es estrecha, lo que garantiza homogeneidad de las partículas durante el rociado térmico. Además en la micrografía mostrada en la Figura 17b se puede observar que los polvos tienen forma esférica y su interior es hueco.

La esfericidad de los polvos garantiza su fluidez a través del alimentador de polvo y que sean huecos proporcionara cierta porosidad al recubrimiento, lo cual puede ser benéfico para el aislamiento térmico. La composición de los polvos consta en su mayoría de zirconia en su fase tetragonal, con un 21.64% de fase monoclinica. Una discusión más amplia sobre la cuantificación de fases, así como una comparación con la cantidad de fase monoclinica presente en los recubrimientos resultantes se presenta más adelante.

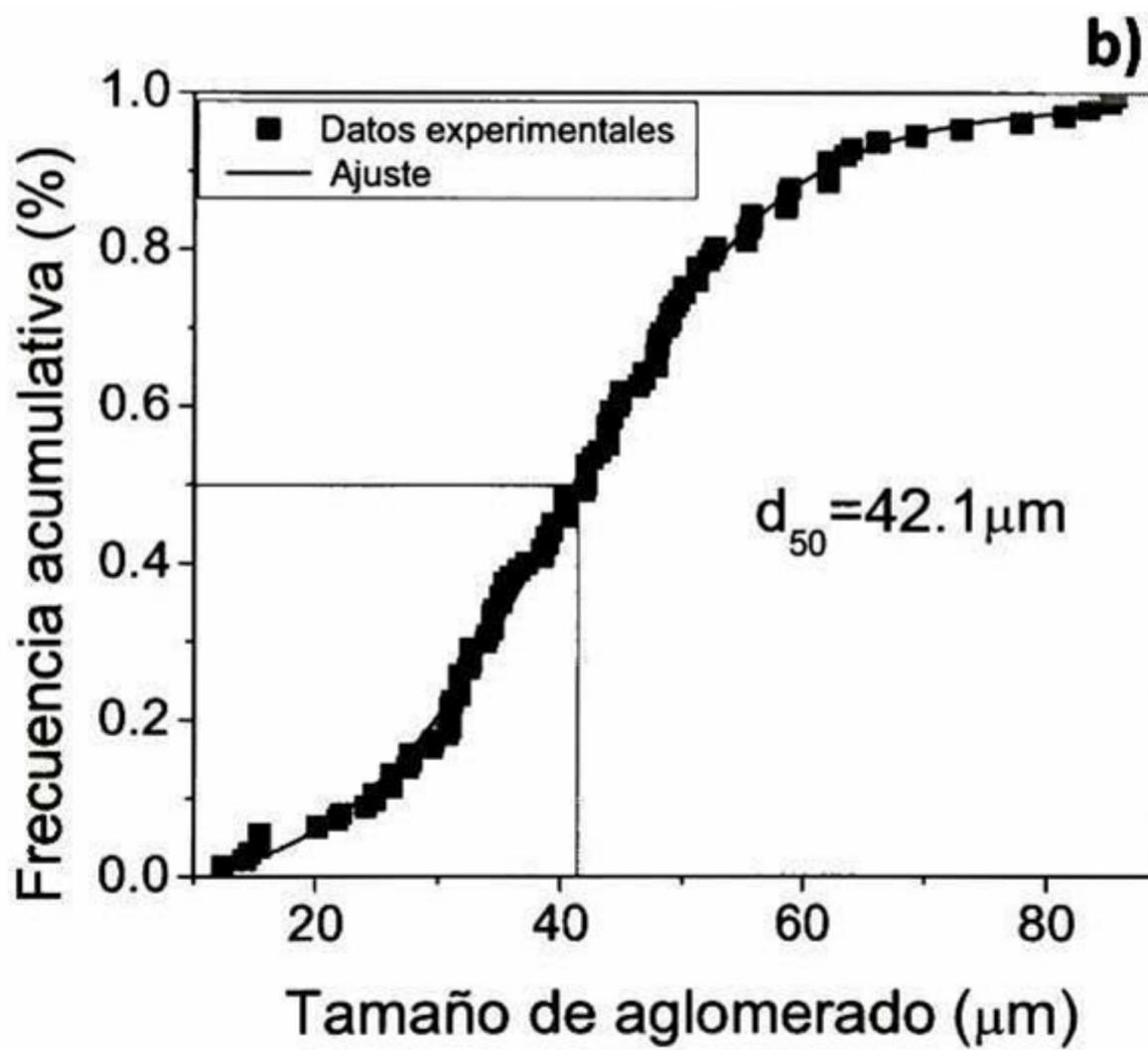
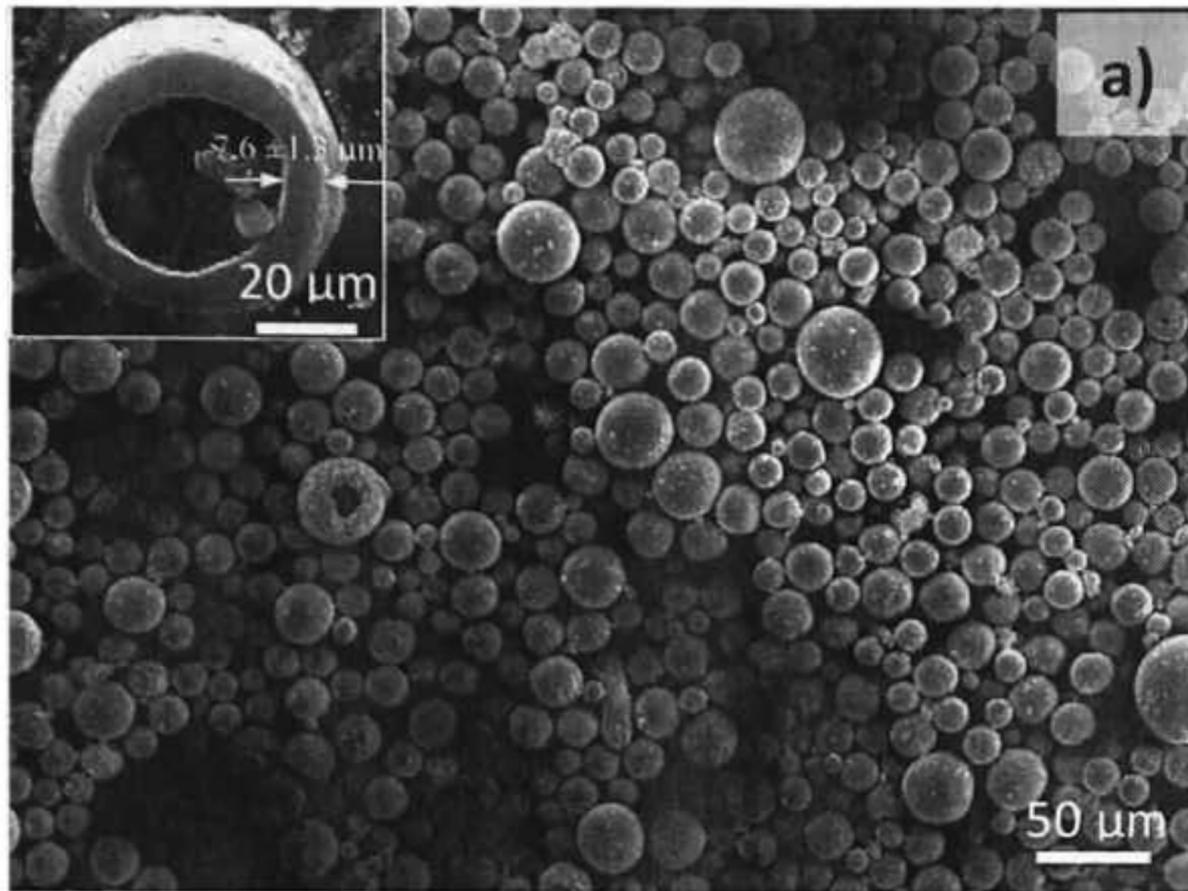
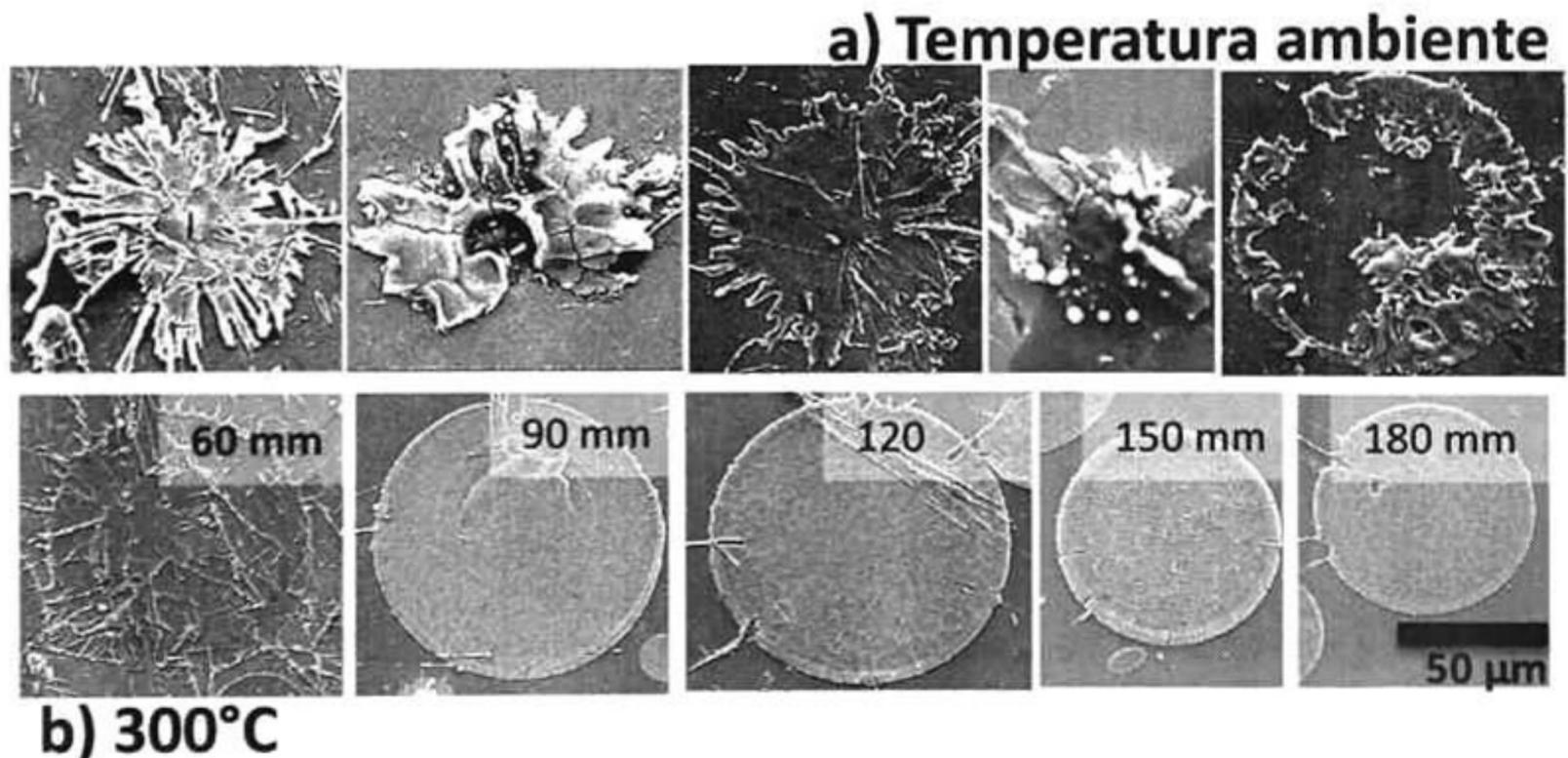


Figura 17. a) Morfología y b) distribución de tamaños de polvo 8YSZ.

### 5.1.2 Caracterización de splats.

Como se mencionó anteriormente, la optimización de las condiciones de rociado comienza con el análisis de los splats depositados. La Figura 18 muestra micrografías obtenidas con MEB de la morfología individual de los splats obtenidos en función de las distintas distancias de rociado depositados, así como de la temperatura de sustrato que se utilizó al momento de su depósito (sustratos a temperatura ambiente y 300°C). Tal como se esperaba, en estas micrografías (Figura 18) se pueden observar cambios drásticos en la morfología de los splats, los cuales están asociados con las condiciones de depósito, encontrando que dicha morfología está directamente influenciada por la temperatura del sustrato. Se observa que los splats depositados en sustratos precalentados muestran una forma muy cercana a un disco sin presencia de fragmentación (splashing), independientemente de la distancia de rociado. Por el contrario, en los splats depositados sin previo calentamiento del sustrato, se observa que existe un alto grado de fragmentación en su morfología. Además, se observa que esta fragmentación es mayor, a distancias de rociado menores a 90 mm, e independiente de la temperatura de sustrato.



**Figura 18. Variación de la morfología de splats a diferentes distancias depositados en a) sustratos a temperatura ambiente y b) en sustratos calentados a 300°C.**

Finalmente, se hace énfasis en que la fragmentación de los splats, al utilizar sustratos precalentados, está presente solamente en la distancia de rociado de 60mm. En base a estos resultados, se logró comprobar el efecto positivo del precalentamiento del sustrato en la

formación de splats en forma de disco, lo cual se sabe está directamente asociado con una buena adhesión y de acuerdo a lo reportado previamente [Sam]. Por lo que los experimentos subsecuentes en este trabajo se realizaron precalentando el sustrato a 300°C.

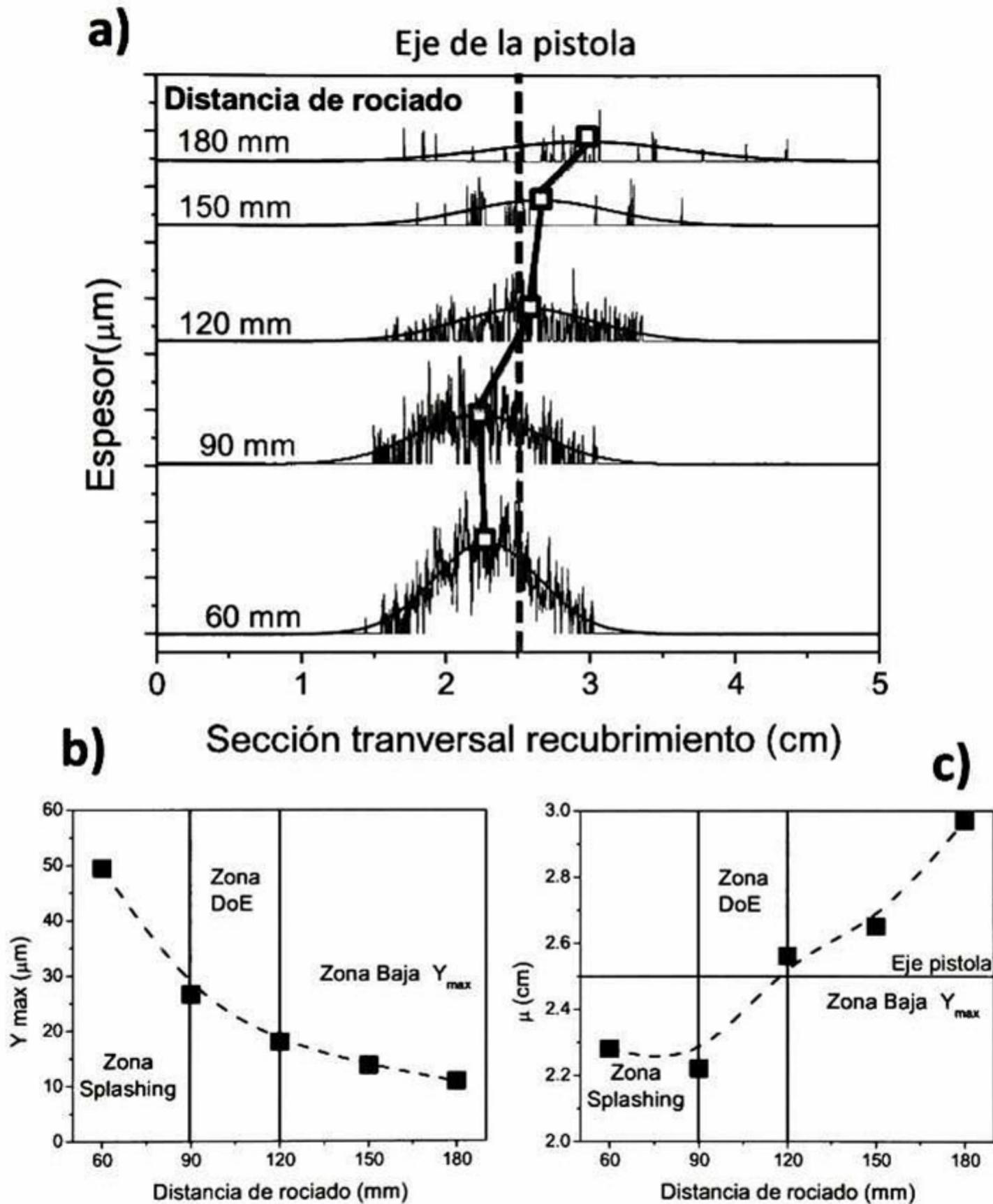
### **5.1.3 Caracterización huella digital del spray**

El siguiente paso que se siguió en la optimización del proceso de rociado térmico fue el análisis de la huella digital del spray. La Figura 19 muestra un gráfico con los resultados de la huella digital del spray, el cual se obtuvo mediante la medición de las características del espesor en la sección transversal de los recubrimientos obtenidos a partir del paso de la pistola 10 veces a lo largo del sustrato, estos resultados están comparados en su variación con respecto al eje de la pistola. Es bien conocido que la distancia de rociado influye en la energía cinética y térmica del plasma, la cual a su vez afecta la temperatura y velocidad de las partículas. Por lo que, como era de esperarse, la modificación en la distancia de rociado produjo variaciones en la huella digital del spray. Estas variaciones se lograron establecer mediante el ajuste de los perfiles de los espesores utilizando la Ecuación 16, los cuales son mostrados en la Figura 19.

De la literatura se sabe que el ajuste de esta ecuación permite identificar algunas características del depósito, por ejemplo se puede utilizar  $Y_{max}$  (el pico más alto del perfil) como un parámetro para identificar la eficiencia relativa de depósito al igual que  $\mu$  para predecir la posición central usando el promedio de las abscisas correspondiente a  $Y_{max}$  y así mediante estos parámetros obtener evidencia que ayude a definir fácil y preliminarmente el rango de distancias de rociado óptimas y así obtener buenas características en los recubrimientos.

De acuerdo a la Figura 19b, existe una disminución de  $Y_{max}$  de 49 a 11  $\mu\text{m}$  al variar la distancia de rociado de 60 a 180 mm. La Figura 19c compara la posición central de cada perfil obtenido con el eje de la pistola, el cual tiene un valor en este caso de  $\mu = 2.5$  cm. Idealmente, el ajuste más cercano entre la posición central del spray y el eje de la pistola incrementa la reproducibilidad de las características de los recubrimientos, i.e. espesor, rugosidad, adhesión y microestructura. Para este caso, la mejor aproximación al eje de la pistola se obtiene a una distancia de rociado de 120 mm; además se ha reportado y se logra

observar que a mayores distancias de rociado se produce una fusión pobre de las partículas afectando la deformación del splat durante el impacto (es decir que disminuye la razón de aplanamiento del splat) incrementando la porosidad del recubrimiento y disminuyendo la eficiencia de depósito.



**Figura 19. Análisis de la huella digital del spray (a) perfiles obtenidos a partir de los espesores, b) comportamiento de  $Y_{\text{max}}$ , y c)  $\mu$  con respecto a las diferentes distancias de rociado.**

### **5.1.4 Elección de parámetros para el diseño de experimentos**

En base a estos resultados de eficiencia de depósito y posición central del spray, así como los obtenidos para el comportamiento de la fragmentación de los splats, la zona que se eligió para el siguiente paso en la optimización de las condiciones de rociado fue el utilizar un rango de distancia de rociado de entre 90 y 120 mm.

Además de la distancia de rociado, otro parámetro igualmente importante para el rociado térmico por plasma es el flujo de alimentación; en trabajos previos [Gue04] se ha reportado que el comportamiento de este parámetro varía generalmente de la siguiente manera: un flujo de alimentación mayor a 40 g/min genera que una gran fracción de partículas de polvo no se funda durante el rociado térmico y, en consecuencia, esto resulta en una baja eficiencia de depósito y/o delaminación del recubrimiento. Por el contrario, un bajo flujo de alimentación produce vaporización y/o sobre fusión de las partículas, lo cual se reflejará en grietas, fragmentación y altos niveles de porosidad en el recubrimiento. De acuerdo a lo anterior se eligió un rango de flujo de alimentación entre 20 y 40 g/min para continuar con la optimización del proceso.

Otro de los factores importantes en el proceso de rociado térmico por plasma, y tercer parámetro que permite lograr una buena optimización, es la corriente utilizada en el proceso, ya que esta afecta directamente a la energía total del plasma. La modificación de la corriente puede mejorar el vuelo de las partículas, la viscosidad del plasma a velocidades que favorezcan un mejor calentamiento y la aceleración de las partículas, generando una alta eficiencia y calidad de depósito. Para la obtención de los límites de corriente en este trabajo se recurrió a lo publicado en la literatura, mientras que para el propósito de diseño de experimentos se utilizó un rango entre 530 y 600 A. Para el diseño de experimento se utilizó un modelo de diseño compuesto central. La matriz experimental de parámetros con su respectivo rango se muestra en la Tabla III.

Tabla III. Factores y niveles a optimizar del proceso de rociado térmico.

<b>Factores</b>	<b>Bajo (-1)</b>	<b>Medio (0)</b>	<b>Alto (+1)</b>
<b>Distancia de rociado (mm)</b>	90	105	120
<b>Flujo de alimentación (g/min)</b>	20	30	40
<b>Corriente (A)</b>	530	565	600

Combinando los rangos de trabajo (niveles) de los tres parámetros (factores) la matriz resultante del diseño de experimentos con un total de 16 combinaciones se muestra en la Tabla IV.

Tabla IV. Matriz de experimentos de acuerdo al diseño experimental.

Condición de rociado	Corriente	Distancia de rociado	Flujo de alimentación
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	-1	+1
4	+1	-1	+1
5	0	-1	0
6	-1	+1	+1
7	+1	+1	+1
8	-1	+1	-1
9	+1	+1	-1
10	0	+1	0
11	0	0	0
12	0	0	0
13	0	0	+1
14	0	0	-1
15	-1	0	0
16	+1	0	0

### 5.1.5 Mapa de proceso de primer orden.

Una vez obtenidas las 16 condiciones propuestas por el diseño de experimentos, estas se analizaron. El primer paso fue el monitoreo de la velocidad y temperatura de las partículas. Como se mencionó anteriormente, una herramienta importante en la predicción de las características de los recubrimientos es el uso de los denominados “mapas de proceso de primer orden” ya que estos nos definen la relación entre los parámetros físicos de la pistola de plasma y los estados resultantes de las partículas (temperatura y velocidad). En la Figura 20 se muestra el mapa de proceso obtenido a partir de las 16 condiciones propuestas con el diseño de experimentos y medidos usando el sistema de monitoreo Accura Spray. Como se puede observar, esta representación resume los efectos indicados mediante los cambios de las variables de respuesta de estos resultados.

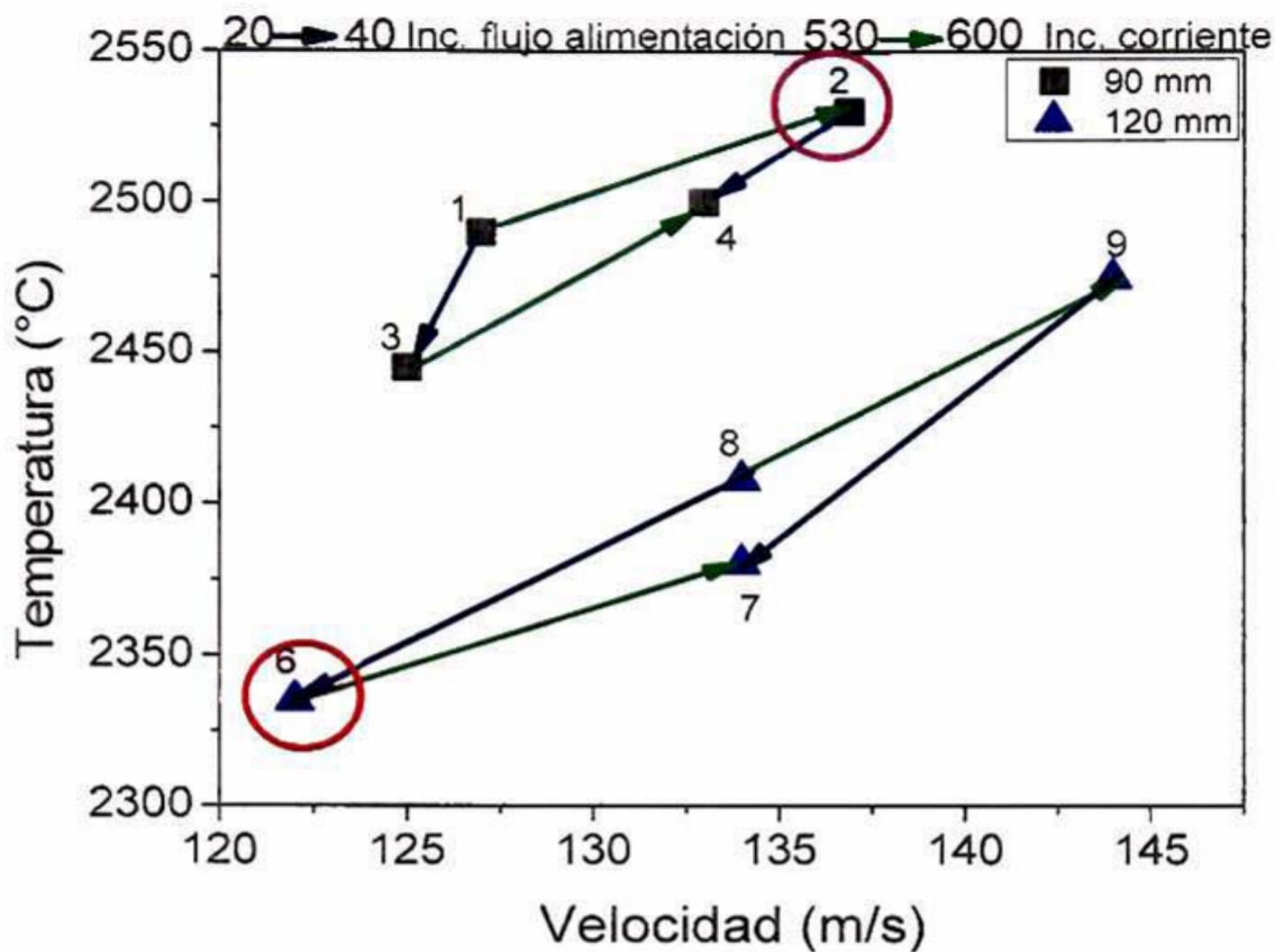
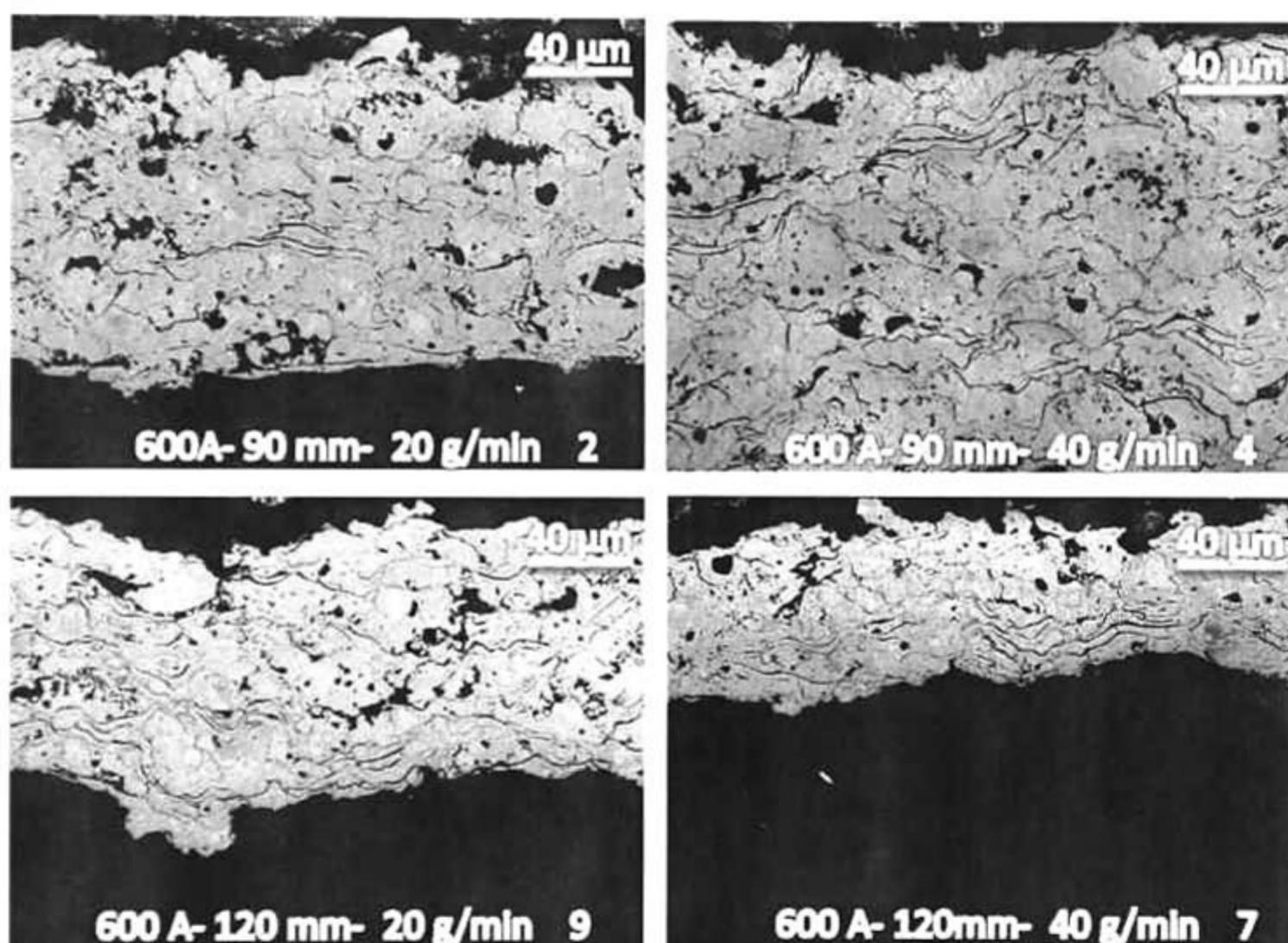


Figura 20. Mapa de primer orden obtenido a partir de las 16 condiciones del diseño de experimento.

El número de puntos utilizado en esta gráfica ha sido reducido para mostrar con claridad los resultados. A partir de este mapa se observa que hay una disminución tanto de velocidad como de temperatura de las partículas al pasar la distancia de rociado de 90 a 120 mm para todos los puntos, este mismo fenómeno sucede al incrementar el flujo de alimentación de 20 a 40 g/min; por el contrario, un incremento en la corriente de 530 a 600 A genera una mayor temperatura y velocidad en las partículas, lo cual permite unas mejores condiciones de depósito. De acuerdo a este mapa, se observa a la condición 2 (20 g/min, 600 A y 90 mm) como la que genera las mejores condiciones de las partículas en vuelo para lograr un depósito de calidad, siendo estas condiciones el primer acercamiento a la optimización. La corroboración de esta predicción se discutirá más adelante en base a los resultados obtenidos mediante las superficies de respuesta que generen los resultados de la caracterización de los recubrimientos obtenidos.

### 5.1.6 Características de recubrimientos YSZ

Una vez obtenidos los 16 recubrimientos establecidos en el diseño de experimentos se procedió a su caracterización. Con los resultados obtenidos de esta caracterización y utilizando el método de respuesta de superficie se logró la identificación de las condiciones óptimas para el depósito de estos recubrimientos. La caracterización de la microestructura del recubrimiento es muy importante debido a que esta juega un papel fundamental en el desempeño del recubrimiento, por lo que en gran medida determina su calidad. En la Figura 21 se muestran micrografías representativas de la microestructura de algunos de los recubrimientos de YSZ obtenidos.



**Figura 21. Secciones transversales de recubrimientos obtenidos a diferentes condiciones de depósito.**

A partir de estas micrografías se pueden observar diferencias significativas en la microestructura de los recubrimientos las cuales están asociadas a la variación de los parámetros de depósito. Por ejemplo, se observa en ambos casos que al variar la distancia de rociado de 90 a 120 mm se presenta una disminución en el espesor del recubrimiento, así mismo se observa que al incrementar el flujo de alimentación de 20 a 40 g/min hay una

disminución en la eficiencia de depósito. Por otra parte, los espesores menores se obtuvieron en los recubrimientos depositados a una corriente de 530 A. Estas variaciones se discutirán a detalle más adelante con ayuda de los resultados obtenidos por el método de respuesta de superficie.

### 5.1.7 Metodología de respuesta de superficie

Las microestructuras de la Figura 21 ayudan a correlacionar los parámetros de proceso y las respuestas obtenidas (espesor, porosidad y eficiencia de depósito) en el recubrimiento; un resumen de estas respuestas se muestra en la (19)

Tabla V. Para el análisis de estas respuestas se utilizó un modelo cuadrático de segundo orden. Este análisis tiene como objetivo predecir respuestas a partir de los valores que fueron medidos experimentalmente. Este modelo ajusta las respuestas en función de los parámetros a optimizar, en este caso: corriente ( $x_1$ ), distancia de rociado ( $x_2$ ), y flujo de alimentación ( $x_3$ ), lo cual puede expresarse de acuerdo a la Ecuación 19.

$$\text{Respuestas} = f(C, S, F) \tag{19}$$

Tabla V. Respuestas medidas a partir de las características de los recubrimientos obtenidos.

Condición de rociado	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	Porosidad (%)	Eficiencia de depósito (%)	Fase monoclinica (%)
1	68.0	6.2	28.5	5.9
2	<b>117.6</b>	<b>8.1</b>	<b>40.5</b>	<b>4.0</b>
3	102.7	10.5	17.6	4.2
4	194.0	9.6	33.1	5.4
5	151.1	10.8	33.5	5.1
6	52.6	12.6	8.7	3.8
7	123.5	9.9	20.9	4.0
8	45.8	9.6	12.9	3.1
9	72.4	12.1	24.2	3.0
10	59.5	10.0	15.6	4.1
11	108.3	11.6	25.7	5.9
12	105.3	8.4	25.0	5.1
13	112.2	8.5	21.3	4.9
14	70.5	10.9	24.0	4.8
15	62.4	17.7	13.5	4.5
16	114.7	9.8	26.4	6.8

Este modelo fue elegido debido a que incluye los efectos principales de los todos los factores o parámetros, así como todas las interacciones de estos mismos. Por lo que es un modelo polinomial, y se expresa de acuerdo a la Ecuación 20:

$$Y = b_0 + \sum b_i x_i + \sum b_{ii} x_i^2 + \sum b_{ij} x_i x_j \quad (20)$$

Para el análisis y cálculo de los coeficientes de regresión fue utilizado el software estadístico Design Expert 7.0.0. Las Ecuaciones 21, 22 y 23 obtenidas para cada una de las respuestas usando el modelo estadístico final son las siguientes:

Espesor ( $\mu\text{m}$ )

$$= 99.76 + 29.06x_1 - 27.96x_2 + 21.06x_3 - 5.44x_1x_2 + 10.76x_1x_3 - 6.64x_2x_3 - 7.72x_1^2 + 9.06x_2^2 - 4.92x_3^2 \quad (21)$$

Eficiencia de depósito (%)

$$= 19.152638 + 3.981349x_1 - 4.571349x_2 - 1.142349x_3 + 1.0245637x_1x_2 + 1.8570637x_1x_3 - 0.292064x_2x_3 - 2.628957x_1^2 + 1.0610426x_2^2 - 0.483957x_3^2 \quad (22)$$

Porosidad (%vol)

$$= 11.110552 - 0.7036x_1 + 0.8868x_2 + 0.4203x_3 - 0.163x_1x_2 - 1.00275x_1x_3 - 0.62525x_2x_3 + 2.0941724x_1^2 - 1.294828x_2^2 - 1.973328x_3^2 \quad (23)$$

Las interacciones (ecuaciones) de los efectos de los parámetros de proceso sobre las propiedades de los recubrimientos son representadas en gráficas de contorno (Figura 22) con el objetivo de facilitar la visualización de una superficie de respuesta, que se encuentra en tres dimensiones, ya que permiten encontrar combinaciones óptimas entre dos conjuntos de datos, en este caso los parámetros de depósito. En un gráfico de contorno, las bandas de color representan rangos concretos de valores. Las líneas de un gráfico de contorno conectan puntos interpolados de igual valor. Así mismo, a manera de resumen, se presentan estas interacciones en un gráfico en forma de cubo (Figura 23). La gráfica de cubo es una representación importante en forma de diagrama, en el cual se pueden ver claramente las interacciones de todos los factores sobre una gráfica de respuesta.

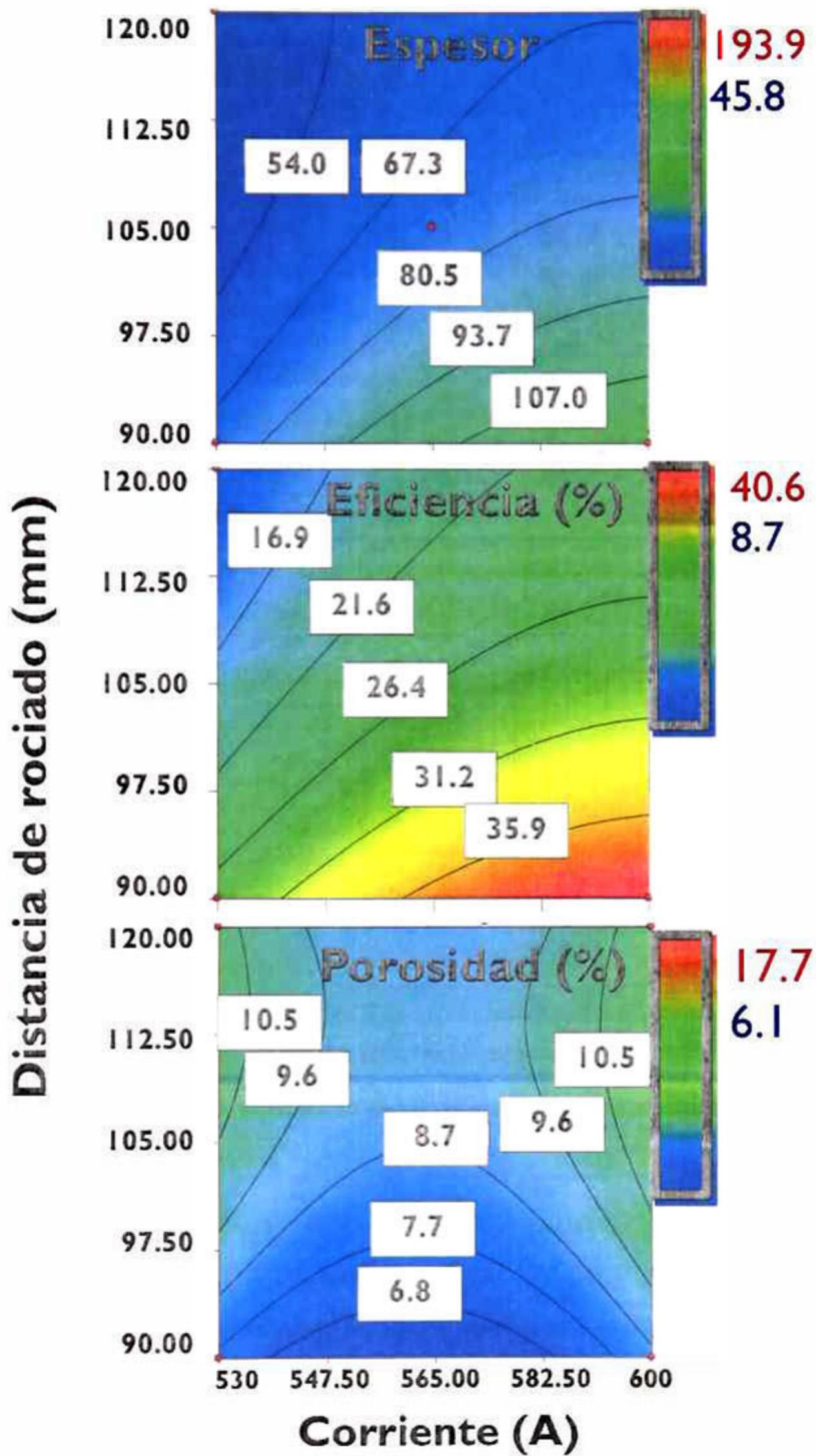
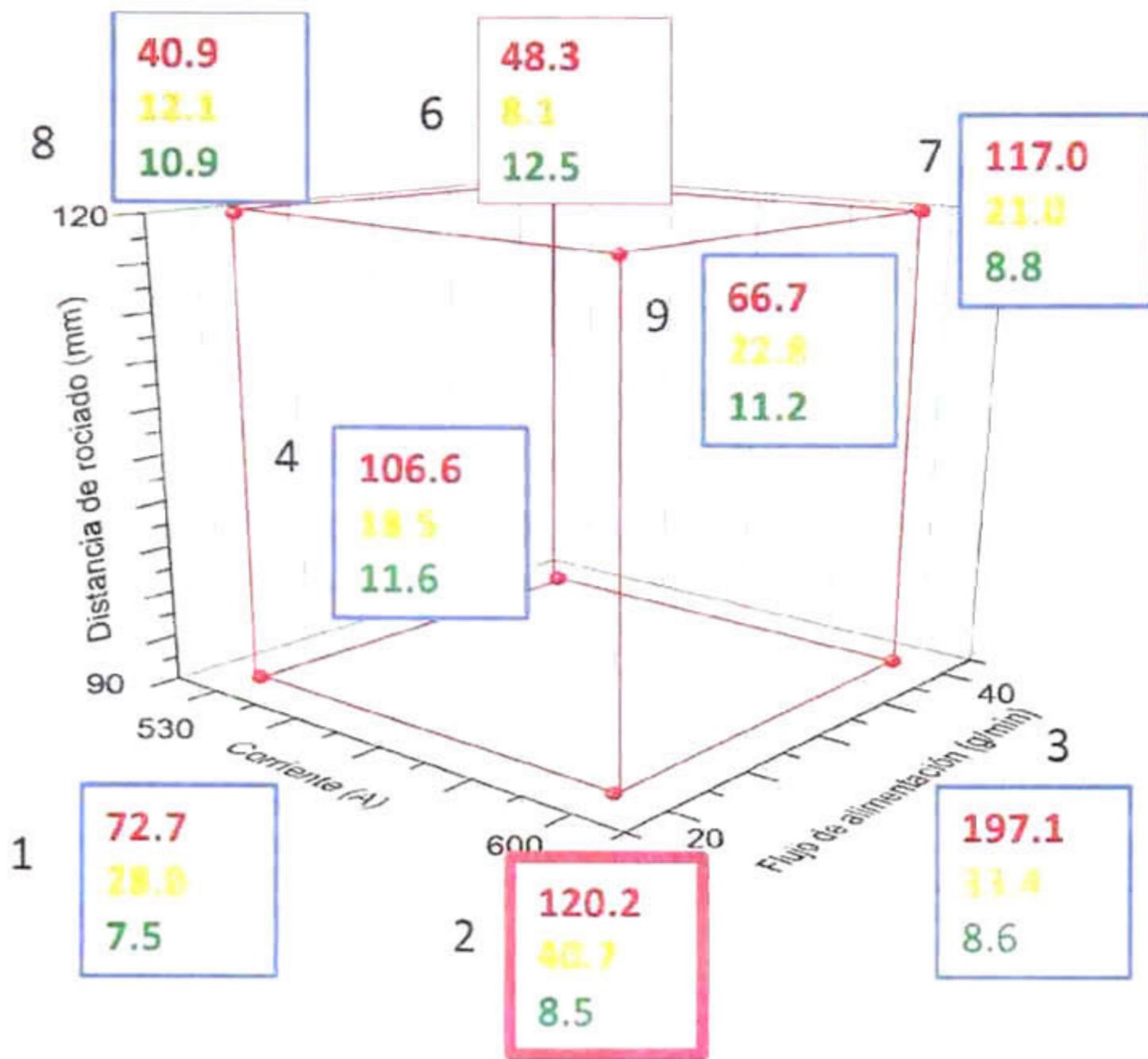


Figura 22. Gráficas de contorno típicas a un flujo de alimentación de 20 g/ min.



**Espesor ( $\mu\text{m}$ ) Eficiencia de depósito (%) Porosidad (%)**

Figura 23. Grafica de cubo de la variación de las repuestas con respecto a la variación de las condiciones de los parámetros.

A partir de las Figura 22 y 23 se observa la variación del comportamiento de las repuestas de la siguiente manera:

**Corriente:** Bajos niveles de corriente generan una fusión ineficiente de las partículas, reflejándose en baja calidad del recubrimiento en términos de alta porosidad y baja adhesión. Al incrementar la corriente, se observa una disminución en la porosidad debido al mejoramiento en la adhesión de las partículas, lo cual está asociado, como se mencionó anteriormente, al incremento de la energía total en el plasma. Este incremento permite un mejor vuelo y fusión, así como mayores velocidades en las partículas. Esta mejora en las características en vuelo de las partículas generan un incremento en su fuerza de enlace al

momento del impacto con el sustrato (o capas previas de splats) previniendo una porosidad excesiva. Se encontró que 600 A es un valor de corriente en el que la cantidad de energía térmica permite la fusión de la mayoría de las partículas, mostrando una buena adhesión con la superficie del sustrato así como una buena solidificación inter-splat. A esta corriente se obtienen altos valores de eficiencia de depósito con bajos niveles de porosidad y se evita la vaporización de las partículas.

**Distancia de rociado:** Con respecto al comportamiento de las respuestas debido a la variación de la distancia de rociado, éste se relaciona de la siguiente manera: a distancias cortas de rociado, puede ocurrir fragmentación de los splats generando la posible aparición de grietas en el recubrimiento. Por el contrario, a distancias largas de rociado, su permanencia como partícula fundida disminuye debido a la gran interacción que éstas tienen con el medio ambiente [Cao01]. Por lo que la temperatura y velocidad de las partículas de polvo no será suficiente para formar capas de splats, las cuales constituyen el recubrimiento. A 90 mm de distancia de rociado, el porcentaje de porosidad es mínimo debido a la mayor fuerza de enlace entre el sustrato y las partículas, así mismo la eficiencia de depósito se maximiza.

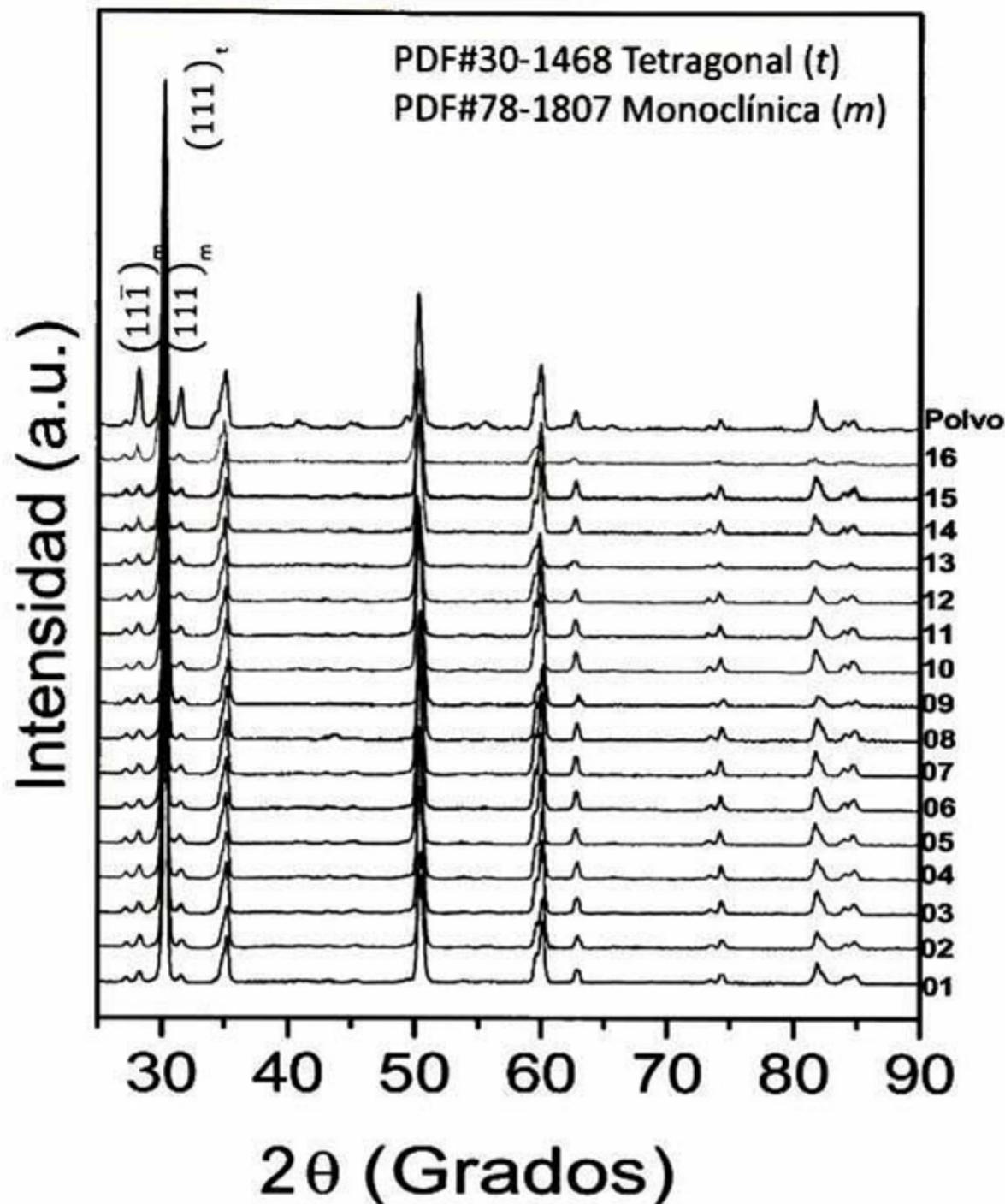
**Flujo de alimentación:** Por último, también se puede observar el efecto del flujo de alimentación sobre las respuestas. La variación en el flujo de alimentación afecta el número de partículas que tienen que compartir la energía neta del plasma (cinética y térmica), la cual afecta las características de las partículas en vuelo (velocidad y temperatura). Bajas cantidades de partículas de polvo hacen que estas se vaporicen provocando una eficiencia baja de depósito y/o sobre fusión de las partículas provocando alta porosidad y agrietamiento así como una baja densidad del recubrimiento. Por el contrario una alta cantidad de partículas causa una fusión pobre disminuyendo el aplanamiento del splat e incrementando la porosidad en el recubrimiento. Para este proceso de optimización el flujo que proporcionó las mejores condiciones fue de 20 g/min. En el cual se maximiza la eficiencia de depósito y se minimiza la porosidad.

Al comparar estos resultados con los valores predichos por el mapa de proceso de primer orden descrito inicialmente, se puede observar que ambos métodos produjeron mapas similares para el comportamiento de las respuestas con respecto a la variación de los

parámetros de operación. Además, se observa que estos resultados coinciden en que la condición 2 (600 A, 90 mm y 20 g/min) es la que permite obtener recubrimientos de alta calidad. Por lo que se puede decir a partir de esto que los mapas de primer orden pueden predecir bastante bien el comportamiento de las características de los recubrimientos y en conjunto con la metodología de respuesta de superficies pueden ser una excelente herramienta para la optimización de parámetros en el rociado térmico por plasma.

### **5.1.8 Caracterización estructural de recubrimientos YSZ**

Como se mencionó anteriormente, se ha reportado que durante el depósito por rociado térmico pueden ocurrir cambios de estructura al material a depositar, los cuales están asociados a que durante dicho proceso se lleva a cabo la fusión total o parcial de las partículas de polvo, haciendo de gran interés el analizar los cambios de fase que ocurren durante el proceso de rociado térmico, con el objetivo de asegurar la estabilidad de fase durante el desempeño del recubrimiento. La Figura 24 muestra el patrón de difracción de rayos X de los polvos iniciales utilizados para la preparación de los depósitos, comparado con los patrones de los 16 recubrimientos obtenidos. Como se mencionó anteriormente, los polvos no solo están compuestos por zirconia en fase tetragonal sino que contienen un alto porcentaje de zirconia en fase monoclinica. Esto se puede observar claramente en la intensidad relativa de los picos típicos de la fase de la zirconia monoclinica con respecto al pico principal de la zirconia tetragonal en el difractograma. Además, se puede observar que al igual que en los polvos, en los recubrimientos se logran apreciar los picos típicos de la fase monoclinica de la zirconia (111) y (11 $\bar{1}$ ), indicando que los recubrimientos además de fase tetragonal también contienen cierto porcentaje de fase monoclinica. El porcentaje de cada recubrimiento se muestra en la Tabla V. La fracción en volumen de fase monoclinica en los polvos es de aproximadamente 21.6 % en vol. Este valor disminuye considerablemente para los recubrimientos, obteniendo un valor promedio de  $4.1 \pm 1.0$  %.



**Figura 24. Comparación de los difractogramas de rayos X de cada uno de los recubrimientos obtenidos con los polvos iniciales.**

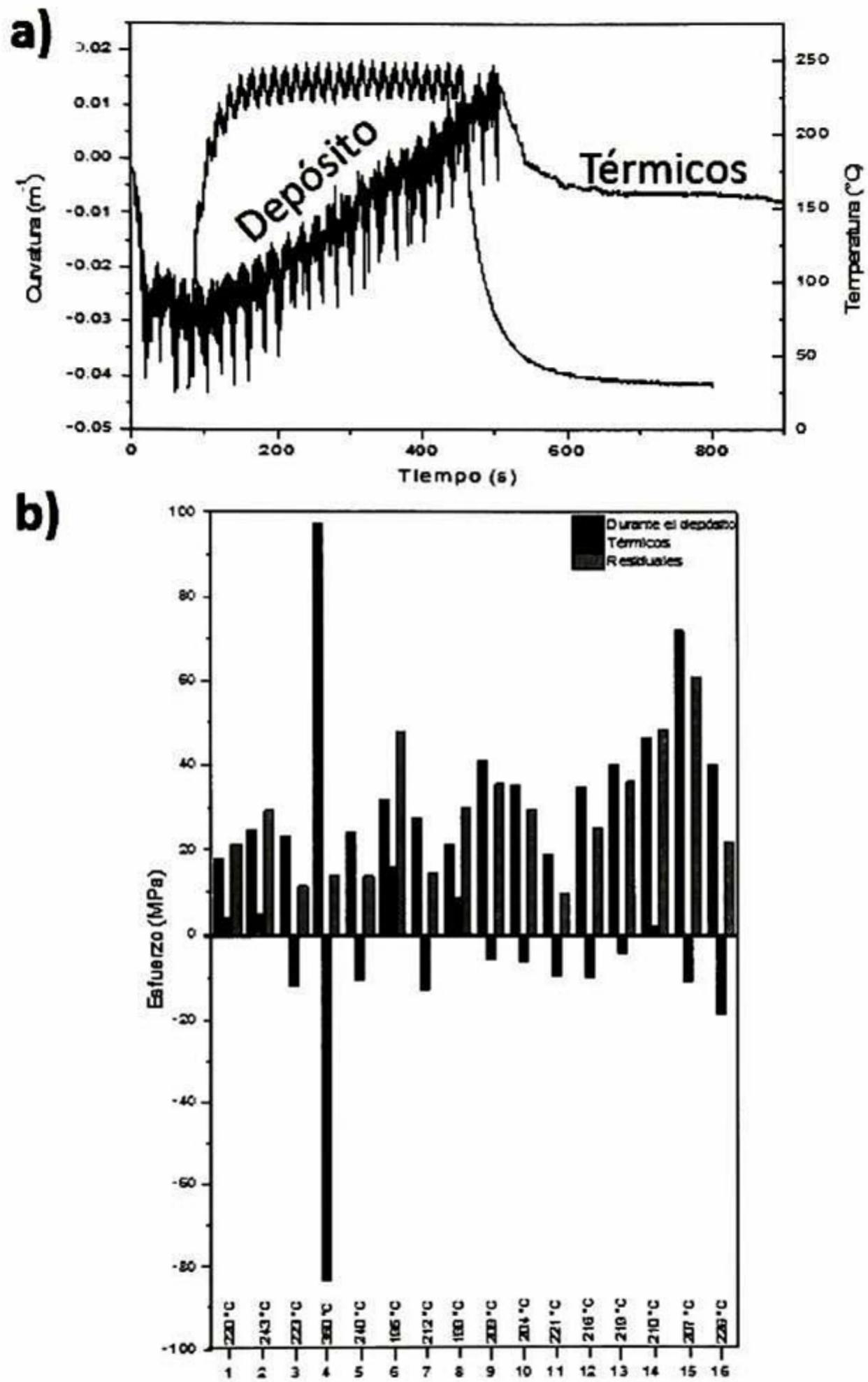
Este cambio en la cantidad de fase monoclinica puede ser atribuida a la rápida velocidad de enfriamiento de las partículas rociadas, la cual está cercana del orden de  $10^6$ - $10^7$  K/s, dicha velocidad evita la transformación de la fase tetragonal a monoclinica y ayuda a que la fase cúbica de la zirconia transforme en tetragonal meta-estable mediante una transformación no difusiva [Shi12]. Lance *et al.* [Lan99] determinaron que la fuente del contenido de zirconia monoclinica presente en el polvo comercial es debido a que durante el proceso de fabricación del polvo, las partículas más grandes no se fundieron completamente y no lograron formar ninguna solución sólida de itria y zirconia, por lo que no lograron estabilizar a la zirconia en su fase tetragonal. Por otra parte, mediante el análisis estadístico

se vio que el contenido de fase monoclinica en los recubrimientos parece no estar afectado directamente por la variación de ninguno de los parámetros estudiados. El objetivo durante la optimización es minimizar la cantidad de fase monoclinica en los recubrimientos, esto debido a que como se mencionó anteriormente, la estabilidad de la fase es crucial en la tolerancia a los esfuerzos, así como para incrementar la vida del recubrimiento durante los ciclos térmicos de los sistemas TBC.

### **5.1.9 Esfuerzos residuales sistema YSZ**

Un último aspecto a optimizar es la minimización o eliminación de los esfuerzos residuales generados durante el depósito en los recubrimientos. Al eliminar los esfuerzos residuales en los recubrimientos se incrementa la vida útil de estos durante su desempeño [Shi12]. Los resultados de los esfuerzos residuales, obtenidos para cada uno de los recubrimientos, los cuales fueron medidos mediante el uso del equipo ICP, se presentan en la Figura 25. La Figura 25a muestra una gráfica representativa típica de la evolución de la curvatura y temperatura del sustrato en función del tiempo de depósito de estos recubrimientos. Se puede observar a partir de esta gráfica, que durante las primeras pasadas se da un alivio de esfuerzos (generados durante la preparación del sustrato por grit-blast) en el sustrato de aluminio debido al calentamiento.

También se puede observar que durante el rociado subsecuente se generan esfuerzos de tensión para todas las condiciones, observándose en la gráfica como un cambio positivo en la curvatura. El incremento positivo de la curvatura está asociado a los esfuerzos generados durante el proceso de rociado térmico (quenching), mientras que el decrecimiento de esta curvatura durante el enfriamiento está asociado a los esfuerzos generados debido a la correspondiente diferencia de coeficiente de expansión térmica entre el sustrato y el recubrimiento. Además, se puede observar que los esfuerzos residuales finales de todos los recubrimientos están en tensión (curvatura positiva) variando desde 9.6 hasta 61.1 MPa (Figura 25b). Se encontró que los valores de esfuerzos residuales fueron menores cuando los recubrimientos se depositaron a 90 mm de distancia de rociado, 600 A de corriente y 40 g/min de flujo de alimentación. Este comportamiento se puede atribuir a que estas condiciones en los parámetros generan la temperatura y velocidad apropiadas de las partículas conforme a lo discutido previamente.



**Figura 25. Esfuerzos residuales en los recubrimientos. a) gráfica típica curvatura vs tiempo, y b) resumen de resultados de los esfuerzos residuales.**

## 5.2 Recubrimientos Sistema LZO/LAO

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para el sistema 70:30 LZO/LAO. Esta incluye los resultados referentes a la obtención de las fases individuales (LZO y LAO), la caracterización de los polvos esféricos en estado posterior a su acondicionamiento (mediante el secado por aspersión). Además se incluye la caracterización estructural, microestructural, mecánica y termo-mecánica de los recubrimientos obtenidos utilizando estos polvos y depositados mediante la técnica de rociado térmico por plasma. Por último se presentan los resultados relacionados al efecto, sobre las características y propiedades del recubrimiento, de un tratamiento térmico a 1000 °C por 4 horas.

### 5.2.1 Obtención de fases LZO y LAO

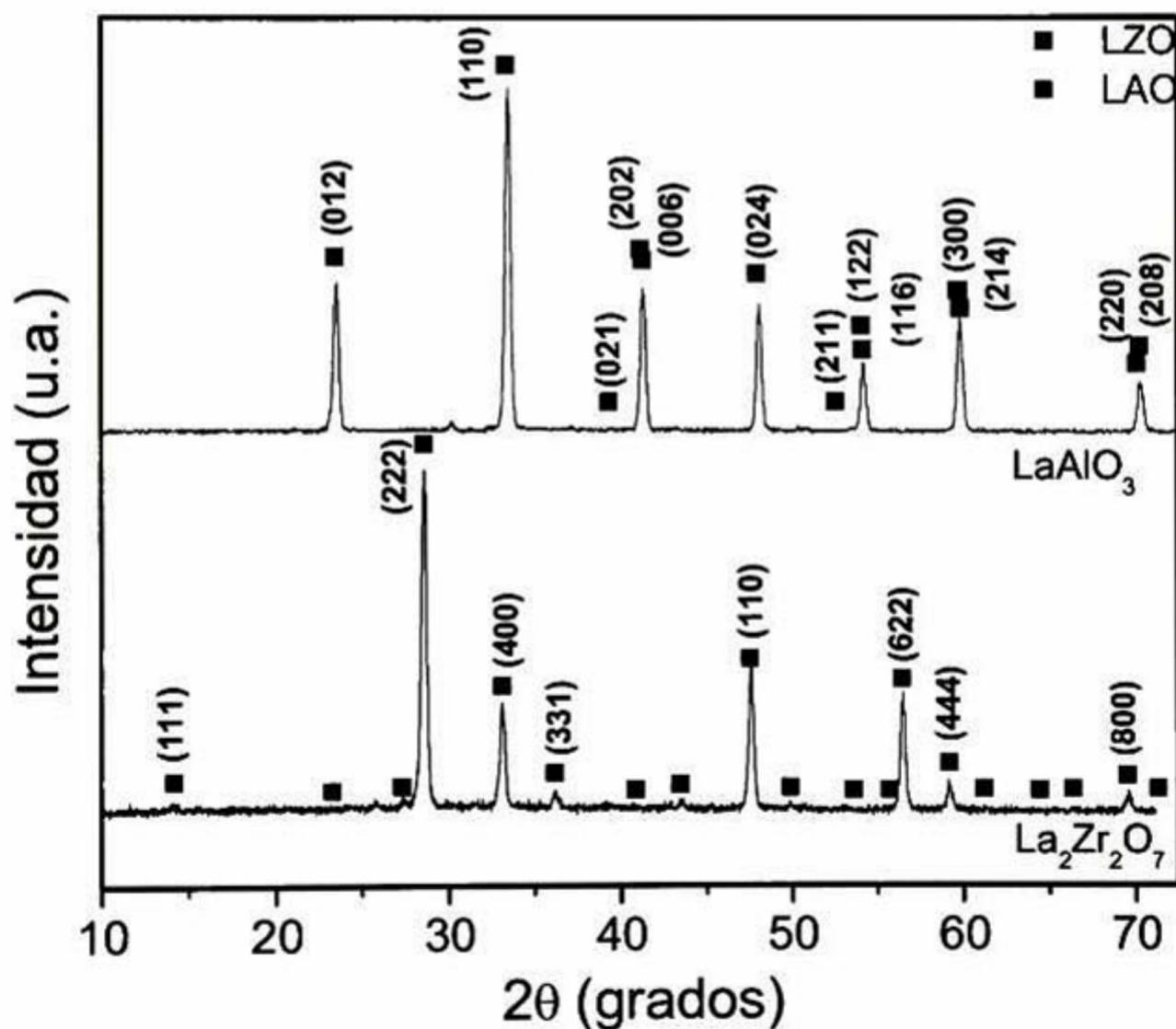


Figura 26. Caracterización de fases iniciales de polvos a) LZO y b) LAO.

El primer objetivo al preparar el compuesto LZO/LAO, en composición y morfología específicas, es obtener las fases separadamente. En la Figura 26 se muestran los patrones de difracción de rayos X para ambos polvos (LZO y LAO) obtenidos después de su

calcinación. Además se muestra la identificación completa de los picos característicos para cada una de estas fases de acuerdo a su carta de difracción (JCPDS 73-0444 para el LZO y JCPDS 31-0022 para el LAO).

Debido a la gran influencia que tienen la morfología y las características de los polvos iniciales en la formación de la microestructura final de los recubrimientos depositados por rociado térmico, es necesario realizar una adecuada caracterización de éstos. Lo anterior, debido a que esta caracterización permite tener un mejor entendimiento de los fenómenos que ocurren durante la deposición. Como se mencionó anteriormente, con los polvos de las fases individuales se realizó una mezcla, la cual fue procesada mediante molienda y posteriormente secada por aspersion con el objetivo de acondicionar los polvos para la deposición por rociado térmico.

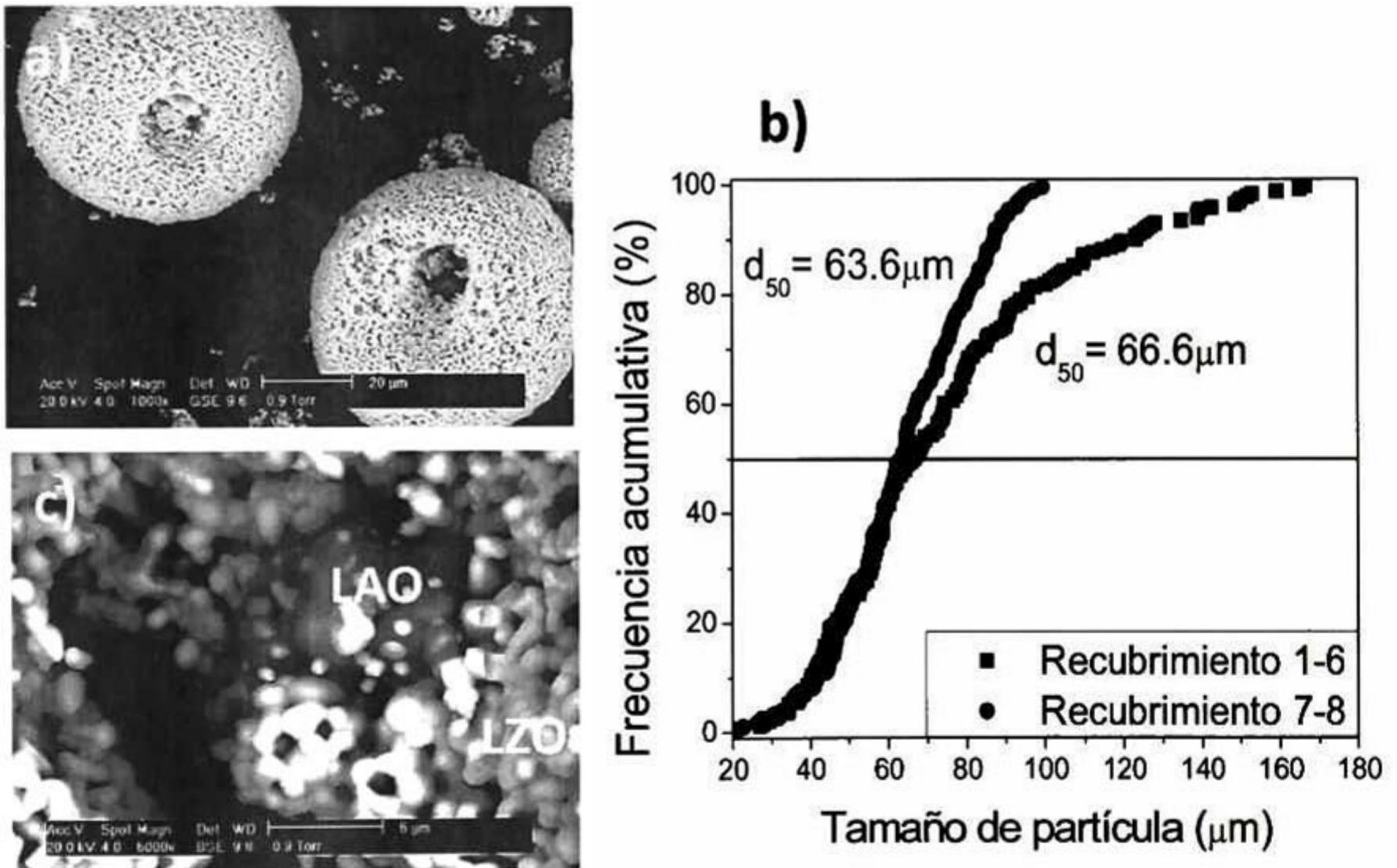


Figura 27. a) Morfología y b) distribución de tamaño de aglomerado LZO-LAO.

### 5.2.2 Morfología y distribución de tamaño de aglomerados LZO/LAO

La Figura 27a muestra una micrografía obtenida mediante MEB de los polvos resultantes después del secado por aspersión. A partir de esta micrografía se puede observar que los polvos, en su mayoría, constan de aglomerados esféricos. La distribución acumulativa de los tamaños de los aglomerados se muestra en la Figura 27b. Los tamaños nominales de los polvos utilizados para la deposición de los recubrimientos 1-6 y 7-8 son  $73.6 \pm 31.2 \mu\text{m}$  y  $63.7 \pm 17.4 \mu\text{m}$ , respectivamente. Utilizando micrografías de MEB tomadas en modo de electrones retro-dispersados (Figura 27c), se logró identificar la distribución de las fases en los aglomerados esféricos. Además, a partir de estas micrografías se logró observar que los aglomerados esféricos constan de partículas de polvo con un tamaño de  $1.1 \pm 0.3 \mu\text{m}$  y de  $4.3 \pm 3.1 \mu\text{m}$  para el LZO y LAO, respectivamente.

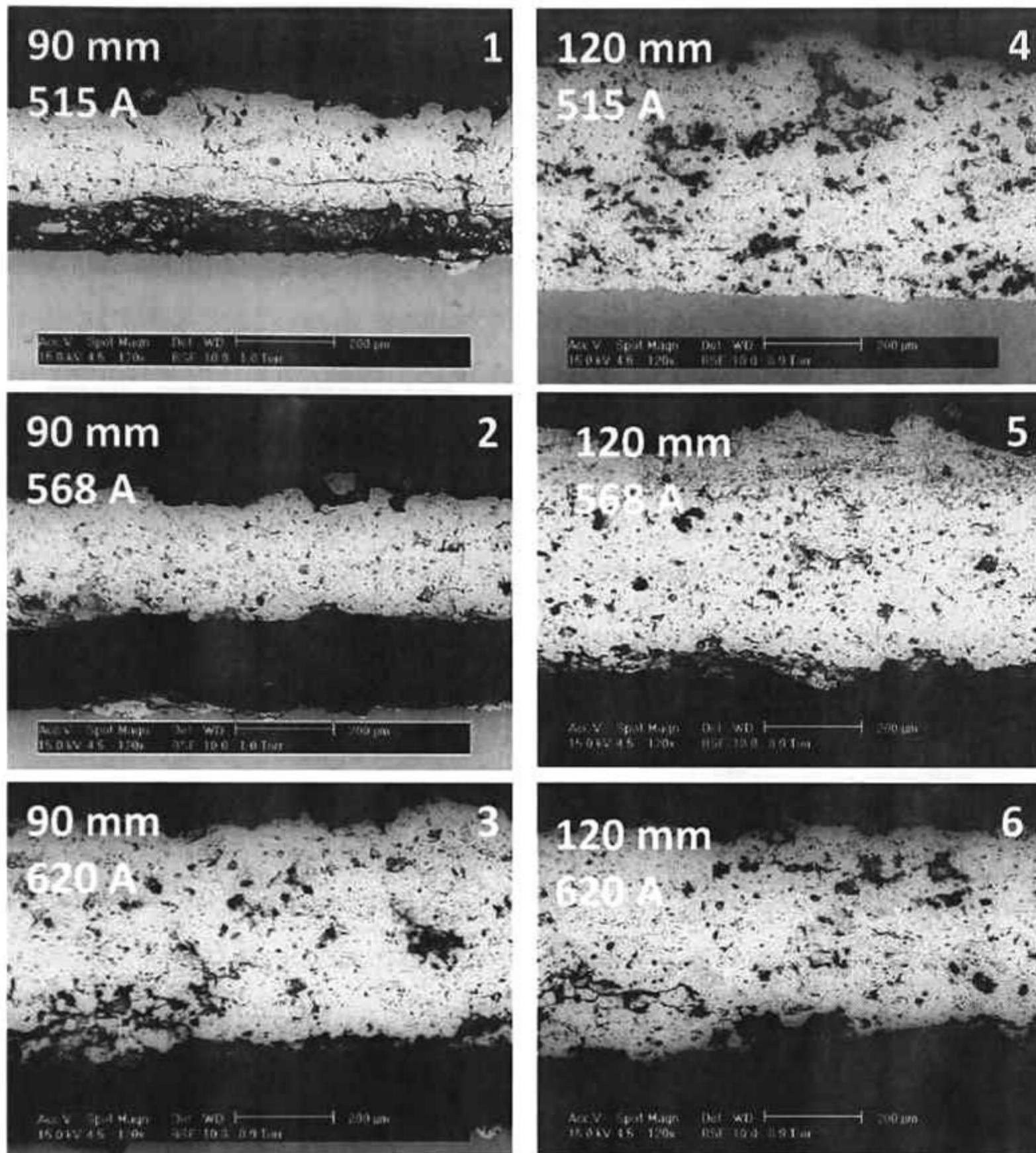
### 5.2.3 Características microestructurales de recubrimientos LZO-LAO

Las micrografías obtenidas por MEB de la sección transversal de los recubrimientos 1-6 se muestran en la Figura 28. A partir de estas imágenes se logra observar el efecto de la distancia de rociado y de la corriente sobre la calidad del recubrimiento, en términos de espesor, porosidad y adhesión. Estas diferencias microestructurales están asociadas directamente a las diferencias en las condiciones de depósito utilizadas. Un resumen con los resultados de espesor y porosidad de cada recubrimiento se muestran en la Tabla VI.

Tabla VI. Porosidad y espesor de los recubrimientos.

Recubrimiento	Porosidad (%)	Espesor ( $\mu\text{m}$ )
1	$13 \pm 3$	$191 \pm 22$
2	$7 \pm 2$	$222 \pm 17$
3	$13 \pm 2$	$416 \pm 26$
4	$14 \pm 1$	$569 \pm 29$
5	$10 \pm 2$	$425 \pm 38$
6	$12 \pm 3$	$393 \pm 31$
7	$9 \pm 2$	$173 \pm 12$
8	$11 \pm 2$	$190 \pm 15$

A partir de estos resultados se logra observar que al incrementar la distancia de rociado de 90 a 120 mm, utilizando corrientes de entre 515 y 568 A, existe una tendencia a incrementar el espesor del recubrimiento.



**Figura 28. Micrografías de MEB de recubrimientos LZO-LAO a las diferentes condiciones de rociado.**

Por otra parte, se observa que la corriente afecta el comportamiento del espesor del recubrimiento dependiendo de la distancia de rociado utilizada para realizar el depósito. Para una distancia de rociado de 90 mm, se observa que el espesor aumenta aproximadamente  $220\ \mu\text{m}$  al incrementar la corriente de 515 a 620 A. Mientras que para la distancia de rociado de 120 mm se observa un efecto inverso, bajo las mismas condiciones, generando una reducción aproximada del espesor de  $170\ \mu\text{m}$ .

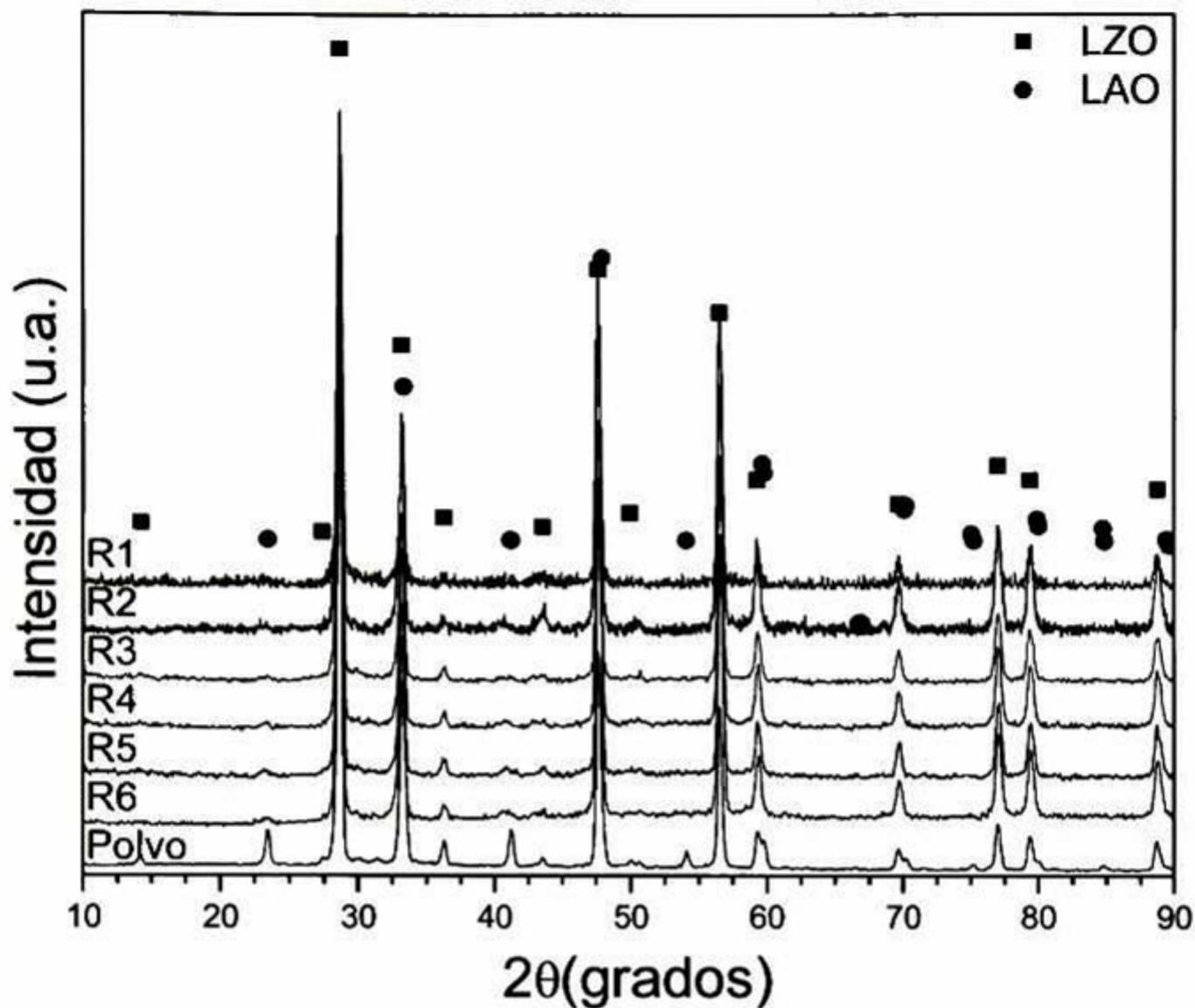
Como se mencionó anteriormente, se sabe que la distancia de rociado afecta la energía cinética y térmica del plasma, lo cual a su vez afecta la velocidad y temperatura de las

partículas durante el proceso de rociado térmico. Por lo que las variaciones en la porosidad de estos recubrimientos se pueden asociar a los cambios de energía del sistema durante el depósito.

De acuerdo a los valores de porosidad obtenidos, se puede observar que la porosidad es mínima, independientemente de la distancia de rociado (recubrimientos 2 y 5), a una corriente de 568 A. En base a lo anterior, una corriente de 568 A permite una buena fusión de las partículas del compuesto LZO-LAO, es decir una fusión de la mayoría de las partículas, reflejándose la calidad de los recubrimientos en términos de adhesión y porosidad.

#### **5.2.4 Caracterización estructural recubrimientos 1-6**

La Figura 29 muestra los patrones de difracción de rayos X de los recubrimientos de LZO-LAO (1-6) y los compara con el patrón obtenido de los aglomerados esféricos iniciales. Los patrones de los aglomerados muestran la presencia de los picos característicos de ambas fases LZO y LAO. Al comparar este patrón con el de los recubrimientos se observa que para todas las condiciones (1-6) hay una reducción en la intensidad de los picos del LAO. Para ilustrar este hecho se usa el pico de difracción  $(012)_{\text{LAO}}$ . Lo anterior es debido a que no es posible utilizar el pico de mayor intensidad  $(110)_{\text{LAO}}$  el cual se presenta a 48 grados de 2 theta debido a que existe un traslape con el pico  $(400)_{\text{LZO}}$ . Esta reducción en la intensidad de los picos del LAO es atribuida al estado amorfo de la fase LAO. Este estado amorfo a su vez es atribuido al rápido enfriamiento que sufre el material posterior al depósito [Zho07]. Por otra parte se observa que la fase LZO permanece cristalina. Una discusión más detallada de estas características se presenta en la sección del análisis estructural y microestructural de un nuevo conjunto de recubrimientos (recubrimientos 7-8), los cuales fueron depositados en sustratos de FeCrAlY. Este nuevo conjunto de recubrimientos se realizó debido a que los recubrimientos 1-6 presentaron en su mayoría desprendimiento del sustrato. Este desprendimiento puede estar altamente influenciado por la generación de esfuerzos residuales provenientes de diferencia de coeficientes de expansión térmica entre el sustrato y el recubrimiento.



**Figura 29. Comparación de patrones de difracción de recubrimientos a diferentes condiciones de rociado con respecto a los aglomerados iniciales.**

Los parámetros de depósito de los recubrimientos 7-8 se escogieron en base al análisis del primer conjunto de recubrimientos (1-6), manteniendo la corriente constante a 568 A y usando las mismas distancias de rociado (90 y 120 mm). Además, como se mencionó anteriormente, para este conjunto de recubrimientos se utilizó una distribución de tamaño de polvo más estrecha en comparación con la utilizada para el primer conjunto de recubrimientos. Esta distribución tiene un rango de tamaños de 20 a 100  $\mu\text{m}$  y un tamaño de partícula promedio de  $63.7 \pm 17.4 \mu\text{m}$  (Figura 27). Este conjunto de experimentos fue llevado a cabo con el objetivo de mejorar la calidad obtenida por el primer conjunto, así como para evaluar la reproducibilidad en la preparación de los recubrimientos.

### **5.2.5 Caracterización microestructural de recubrimientos 7-8**

Un análisis de la sección transversal de los recubrimientos 7 y 8 se muestra en las micrografías de la Figura 30. Estas micrografías muestran diferencias en los espesores y en

la porosidad de los recubrimientos. Al igual que en el primer set, estas diferencias son provenientes de la variación de la distancia de rociado. El análisis de imágenes muestra que los espesores de los recubrimientos rociados a 90 mm y 120 mm son de  $173 \pm 12 \mu\text{m}$  y de  $190 \pm 15 \mu\text{m}$ , respectivamente. La obtención de espesores menores, en comparación con los del primer conjunto de recubrimientos, está asociada la disminución o estrechamiento de la distribución de tamaños de partícula que fue utilizada en este conjunto de experimentos. Por otra parte, se observa que la porosidad promedio cambia de  $9 \pm 2\%$  a  $11 \pm 2\%$  al variar la distancia de rociado de 90 a 120 mm. Es decir, no hay un cambio significativo en porosidad al variar la distancia de rociado en ese rango. La Figura 30 (b-c y e-f) muestra además, micrografías tomadas a altas magnificaciones de estos recubrimientos. Estas micrografías describen la microestructura del recubrimiento. En ellas se puede observar que independientemente de la distancia de rociado todos los recubrimientos muestran una microestructura laminar, la cual está compuesta de una combinación de regiones de splats fundidos y de splats sin fundir. Este tipo de microestructura ha sido reportada previamente como característica de recubrimientos en los que fue utilizado polvo nanoestructurado [Zed09]. Este tipo de microestructura es resultado del tiempo de residencia del polvo aglomerado dentro del jet del plasma. Este tiempo de residencia es de aproximadamente 1 ms, lo cual provoca una fusión dependiente de las características de los partículas. Se ha establecido con anterioridad que el porcentaje de fusión de una partícula depende de su tamaño, conductividad térmica, calor latente y trayectoria. En este caso, se observa a partir de las micrografías que el recubrimiento consta de regiones donde hubo una fusión completa o parcial y de regiones sin fundir para ambos recubrimientos. También se puede observar que las regiones sin fundir no están asociadas a una fase en específico y solo parecen estar relacionadas con el tamaño y demás detalles microestructurales de los aglomerados esféricos, y por lo tanto de su posición en el jet del plasma durante el proceso de depósito. A continuación se explica de una manera detallada cómo es que se desarrolla este tipo de microestructura en los recubrimientos, esto a partir de la microestructura de polvo que fue recuperado en agua después de haber sido pasado por el plasma bajo las mismas condiciones de rociado a las que fueron depositados los recubrimientos.

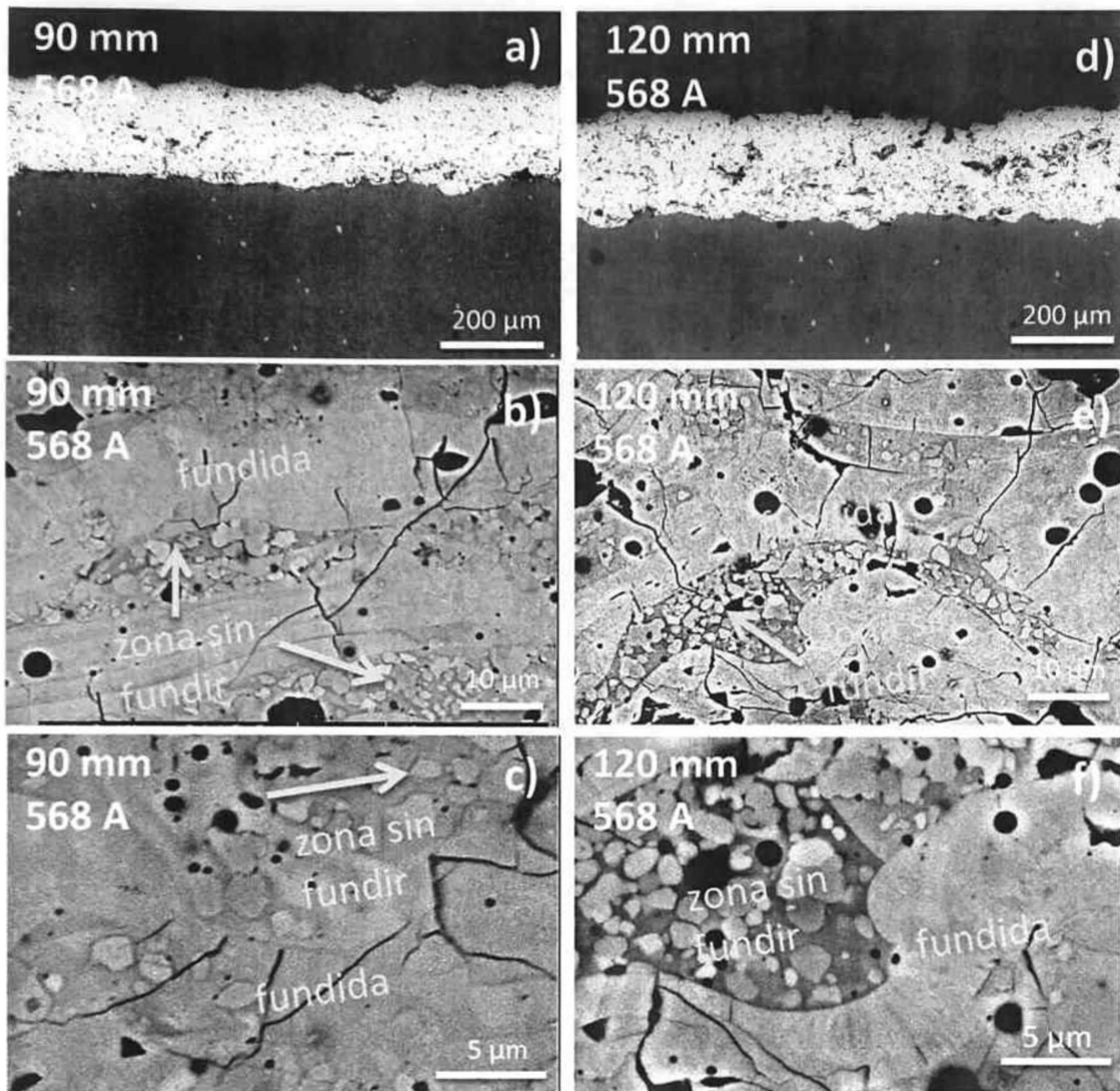
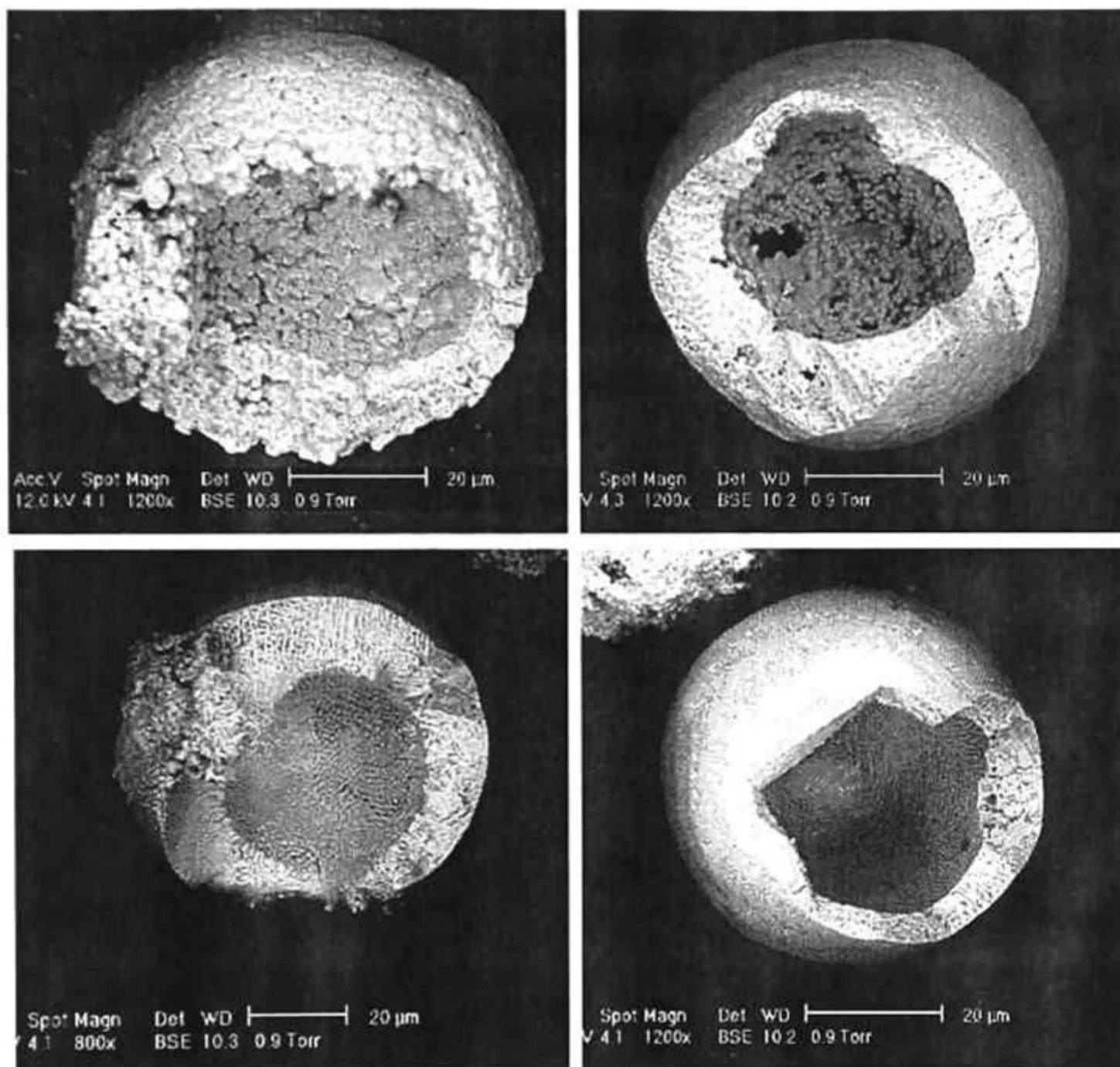


Figura 30. Morfología de recubrimientos LZO-LAO a diferentes aumentos. a, b, c) recubrimiento 7, y d, e, f) recubrimiento 8.

### 5.2.6 Microestructura de partículas recuperadas.

En el proceso APS las características de las partículas (forma, tamaño y densidad) afectan su transporte a través del inyector produciendo una amplia distribución de trayectorias de partícula en el jet del plasma. Así mismo, debido a los altos gradientes de energía (térmica y cinética) en el jet del plasma, éstas partículas seguirán diferentes trayectorias y o tendrán diferente aceleración, historial de calentamiento y grado de fusión. Se llevó a cabo un

análisis mediante MEB de partículas recuperadas, después de ser templadas en agua durante el rociado térmico, con el objetivo de evidenciar las variaciones en el comportamiento de fusión de las partículas que conforman la microestructura de los recubrimientos anteriormente descritas. Este análisis es mostrado en la Figura 31.



**Figura 31. Morfología de polvos recuperados después de ser pasados por el plasma.**

Este análisis permite la identificación del comportamiento de fusión en el material de diferentes partículas, las cuales permanecen así después de su deposición en el sustrato, definiendo así las características morfológicas observadas en el recubrimiento. A partir de éste análisis se logra observar que hay tanto partículas totalmente fundidas, como partículas prácticamente sin fundir, evidenciando la conformación de los recubrimientos resultantes. Por último, en este conjunto de recubrimientos no se observaron rastros de desprendimiento

del recubrimiento asociando un mejor acople de los coeficientes de expansión térmica entre el recubrimiento y el sustrato.

### 5.2.7 Recristalización de fase LAO en recubrimientos LZO-LAO

La Figura 32 presenta el patrón de difracción de rayos de X del recubrimiento 7 y además lo compara con el patrón del polvo inicial. El patrón de difracción del recubrimiento 7 muestra un comportamiento idéntico comparado con los recubrimientos 1-6; al igual que los anteriores presenta el problema de la fase amorfa de LAO.

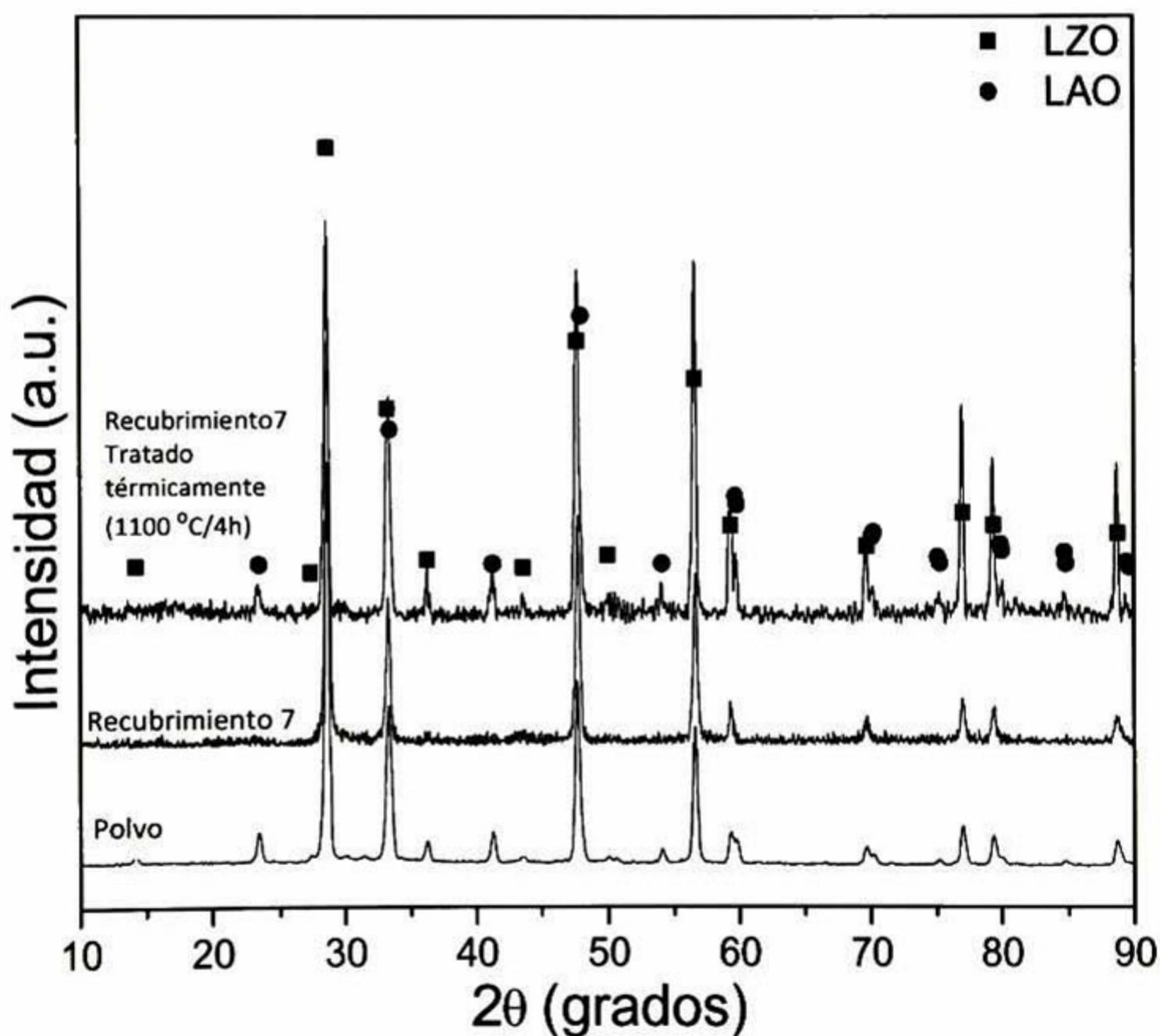


Figura 32. Comparación de difractogramas de rayos X. a) polvo inicial, b) recubrimiento sin tratamiento térmico y c) recubrimiento con tratamiento térmico.

Debido a lo anterior, el recubrimiento 7 fue sometido a un tratamiento térmico a 1100 °C para promover la recristalización de la fase LAO, principalmente con el objetivo de

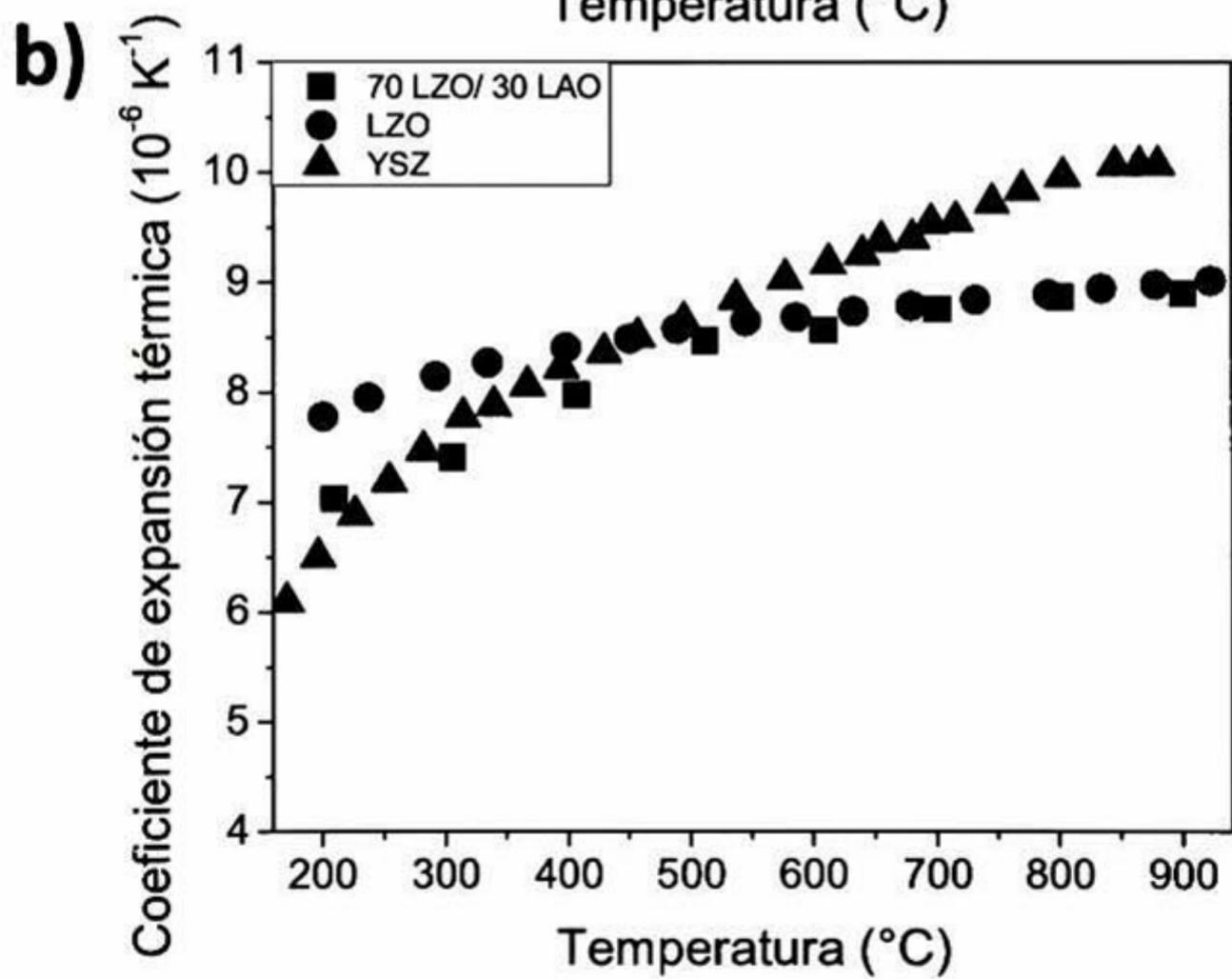
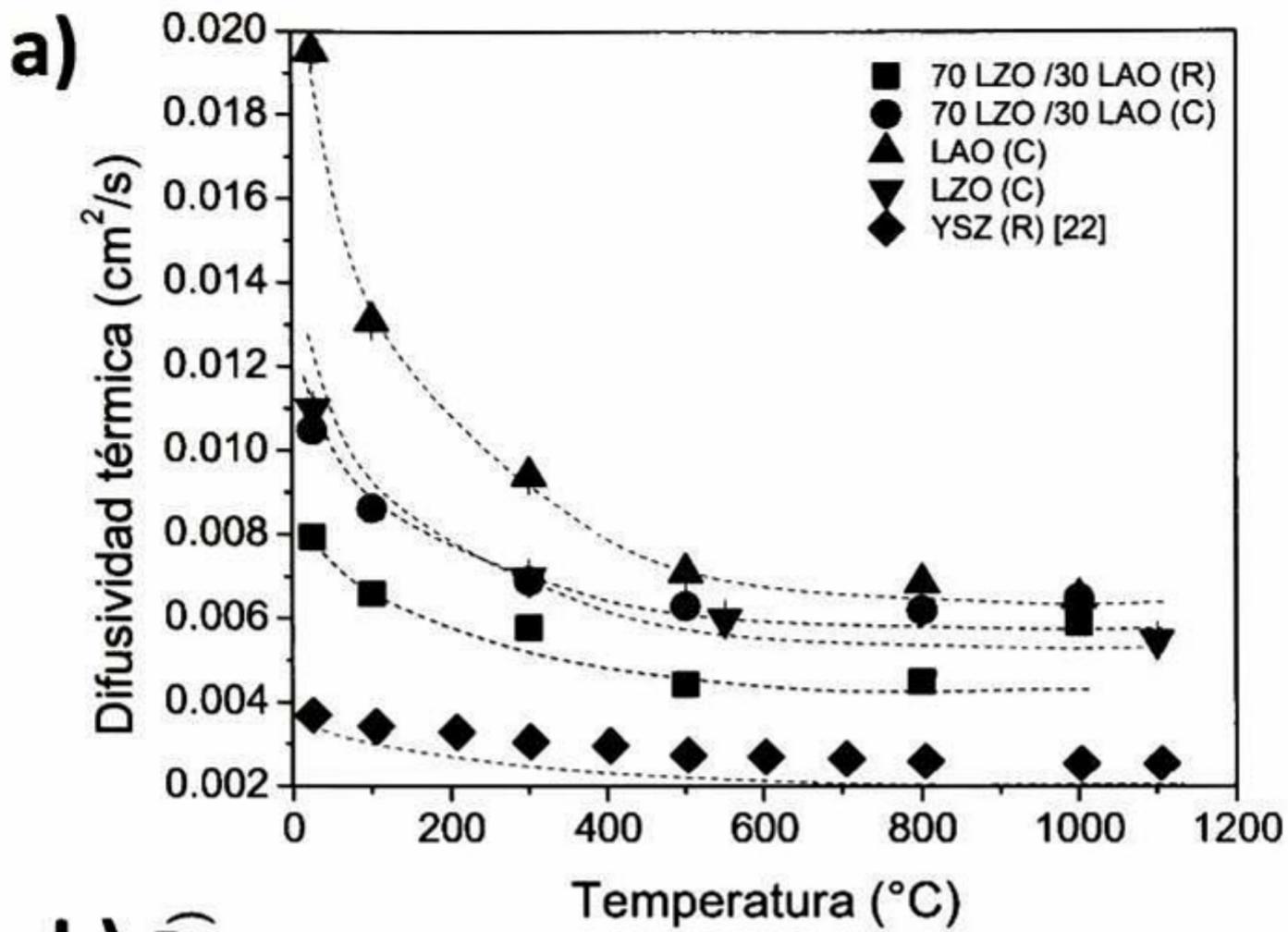
evidenciar la existencia de la fase amorfa de LAO. Posterior al tratamiento térmico, se logró observar la recristalización de la fase LAO en el recubrimiento, lo cual se ve claramente en el difractograma del recubrimiento 7 tratado térmicamente de la Figura 32, en el cual se observa una recuperación de la intensidad relativa del pico (012)LAO comparado con el pico (222)LZO.

Como se mencionó anteriormente, la función principal de los sistemas TBC es el aislamiento térmico, por lo que sus propiedades térmicas son uno de los parámetros más importantes, particularmente la conductividad térmica.

### **5.2.8 Difusividad térmica y CET de recubrimientos LZO-LAO**

La Figura 33a muestra el comportamiento de la difusividad térmica de una muestra en bulto del compuesto LZO/LAO, la cual decrece de  $0.0105 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  a  $0.00626 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  cuando se calienta de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . La Figura 33a muestra también el comportamiento de la difusividad térmica para el recubrimiento 7 (11% de porosidad). El cuál se comporta de la siguiente manera, decrece de  $0.0079525 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  a  $0.00450 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  en el mismo rango de temperatura. Para ambas muestras a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  la difusividad térmica presenta un pequeño incremento. Este incremento puede ser atribuido a la recristalización de la fase amorfa a alta temperatura.

Los recubrimientos TBC son sujetos a ciclos termicos en su ambiente de servicio, provocando la generación de esfuerzos residuales debido a la diferencia de sus coeficientes de expansion termica entre el sustrato y el recubrimiento. Los valores de CET de una muestra ceramica del compuesto LZO-LAO se muestra en la Figura 33b. Se observa que este especimen se expande casi linealmente en el rango desde temperatura ambiente hasta  $1100^\circ\text{C}$  y que los valores incrementan de  $7.03 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  a  $8.91 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  al ser calentados de  $200$  a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , dicho comportamiento es muy similar al presentado por la muestra cerámica de fase LZO. La Figura 33b, además, compara estos valores con los publicados para el YSZ [Lev98] y se logra observar que los valores obtenidos para el compósito 70:30 LZO/LAO son menores, dejando remanente el problema de la compatibilidad del recubrimiento con el sustrato.



**Figura 33. Comparación de las propiedades térmicas de muestras cerámica en bulto y recubrimiento de LZO-LAO. a) difusividad térmica b) coeficiente expansión térmica.**

### 5.2.9 Propiedades mecánicas de recubrimientos LZO-LAO

Las propiedades mecánicas de los recubrimientos cerámicos también juegan un papel importante en los sistemas TBC. Se ha reportado anteriormente que los recubrimientos nano-estructurados, como los fabricados en este trabajo, debido a la microestructura que presentan (zonas fundidas y sin fundir) producen una distribución bimodal en sus propiedades mecánicas. Usando las curvas de nanoindentación de los recubrimientos 7-8, la dureza de indentación ( $H$ ) y el módulo elástico reducido ( $E_r$ ) fueron determinados usando el método de Oliver y Pharr [Oli92]. Los valores obtenidos para ambas propiedades muestran un comportamiento bimodal. Los valores promedio de  $H$  y  $E_r$  son  $11.3 \pm 2.4$  and  $124.1 \pm 22.3$  GPa, respectivamente para el recubrimiento 7 y  $14.0 \pm 1.0$  y  $147.7 \pm 13.2$  GPa para el recubrimiento 8. La Figura 34 compara la función de probabilidad de las gráficas Weibull de  $H$  y  $E_r$  de los dos recubrimientos. A partir de estas curvas se puede observar que tanto la dureza como el módulo elástico muestran cierta dispersión característica debida a la microestructura bimodal del recubrimiento. También se observa que estas desviaciones están fuera de la línea recta del ajuste Weibull. Estas desviaciones reflejan una alta variación en el coeficiente del módulo Weibull “ $m$ ” (la pendiente de la gráfica Weibull), por lo que se puede decir que  $m$  es una medida de la dispersión, y además un parámetro que indica la confiabilidad de los datos experimentales. La región de la gráfica Weibull con valores de dureza y módulo elástico altos reflejan el comportamiento mecánico de los splats totalmente fundidos, mientras que la región de valores bajos de dureza y módulo elástico es representativa de la zona consistente de partículas sin fundir y/o poros que se encuentran embebidas en la microestructura del recubrimiento. La Figura 34 además compara el comportamiento mecánico del recubrimiento depositado a 90 mm posterior al tratamiento térmico, el cual muestra valores mayores de dureza y módulo elástico ( $H= 16.7$  GPa and  $E_r= 202.8$  GPa) comparado con los recubrimientos sin tratamiento térmico. Este comportamiento es atribuido a diversos factores tales como cambios en la microestructura, composición de fase y cristalinidad después del tratamiento térmico. El último factor se evidencia de acuerdo a los cambios en la intensidad relativa de los picos  $(012)_{LAO}/(222)_{LZO}$  discutido anteriormente.

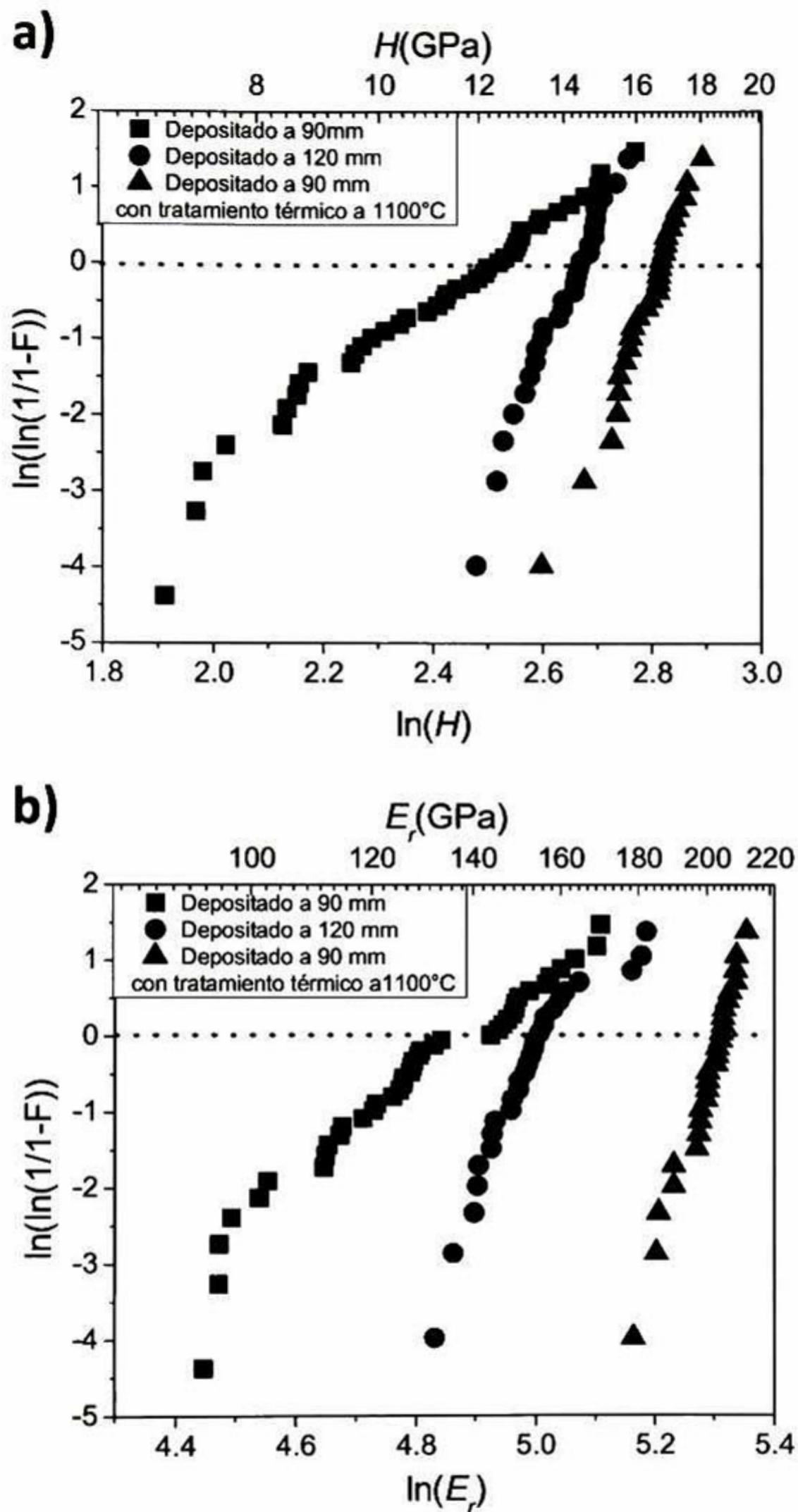


Figura 34. Graficas Weibull de datos de indentación de recubrimientos LZO-LAO. a) dureza ( $H$ ), y b) módulo elástico reducido ( $E_r$ ).

Como se mencionó anteriormente, la tenacidad a la fractura del recubrimiento tratado térmicamente fue medida mediante el método ICL. Además no fue posible la medición del recubrimiento sin tratamiento térmico. Esto debido a que durante la prueba hubo un sobre agrietamiento imposibilitando las mediciones necesarias para obtener un valor certero para el recubrimiento sin tratamiento térmico. La tenacidad a la fractura del recubrimiento LZO-LAO tratado térmicamente es de  $1.04 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ . Este valor es sin embargo aún bajo en comparación con los valores reportados para cerámicos puros de LZO y LAO. Esto se puede deber a que no está ocurriendo ningún reforzamiento. Por otra parte no parece ser claro si el comportamiento ferroelástico está activo, debido al tamaño de grano pequeño, o si este tiene poco impacto.

### ***5.2.10 Esfuerzos residuales sistema LZO-LAO***

Los esfuerzos residuales juegan un papel importante en el tiempo de desempeño del recubrimiento. Los esfuerzos residuales en recubrimientos son generados tanto por el proceso de deposición como durante el servicio. Los esfuerzos residuales pueden producir agrietamiento o desprendimiento del recubrimiento, lo cual afecta la integridad termomecánica de los componentes. El estado final de esfuerzos es resultado de la combinación de los esfuerzos generados durante el depósito y los esfuerzos térmicos generados durante el enfriamiento. La Figura 35a muestra una representación típica de la evolución de la temperatura y curvatura en función del tiempo durante la deposición de un recubrimiento de LZO-LAO. Se puede observar que durante las primeras pasadas sobre el sustrato un alivio de esfuerzos ocurre debido al calentamiento del sustrato. Durante las siguientes pasadas esfuerzos de tensión se desarrollan, indicadas por el paso a positivo de la pendiente de la curva (esfuerzos durante el depósito) y por último se observa un nuevo decrecimiento producido por la diferencia entre coeficientes de expansión térmica del sustrato y el material que se está depositando. Además se observa que la temperatura promedio que tuvo el sustrato fue de  $286 \text{ }^\circ\text{C}$ . Como se puede observar en la Figura 35b, los esfuerzos residuales finales están en compresión con un valor de  $8.66 \text{ MPa}$ . Este valor se considera relativamente bajo, por lo que estos esfuerzos no son un factor amenazante en la estructura del recubrimiento.

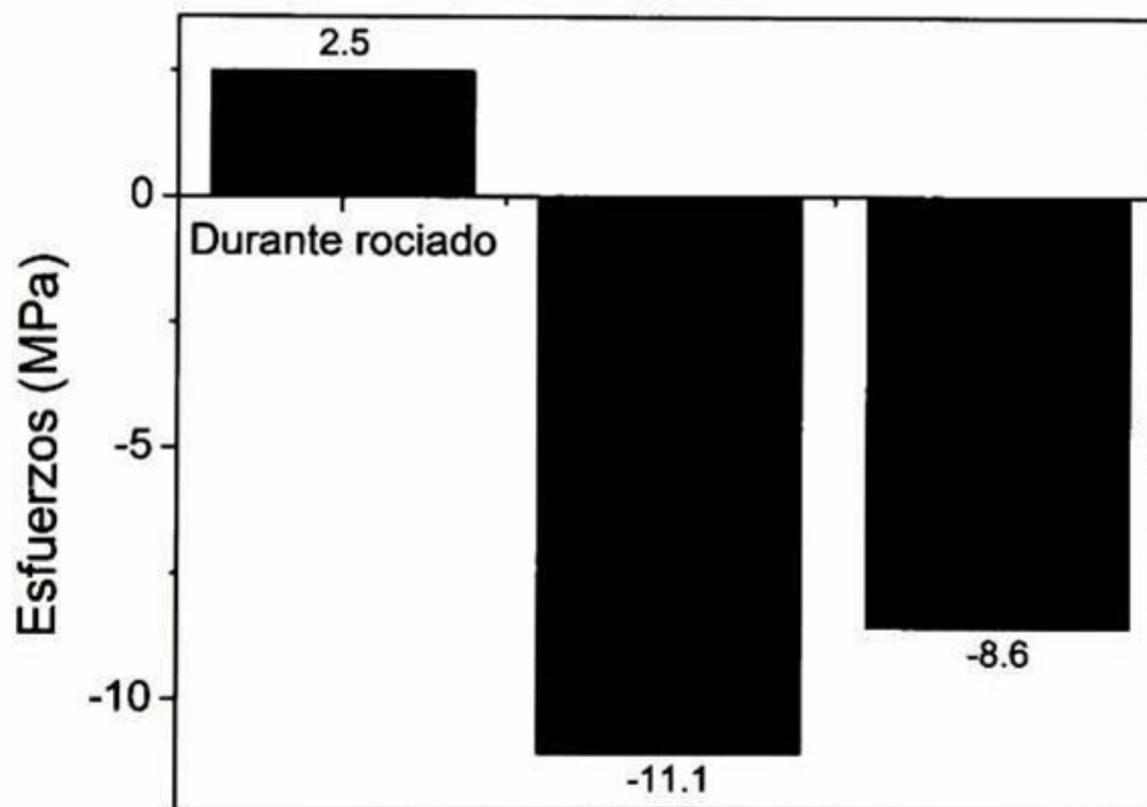
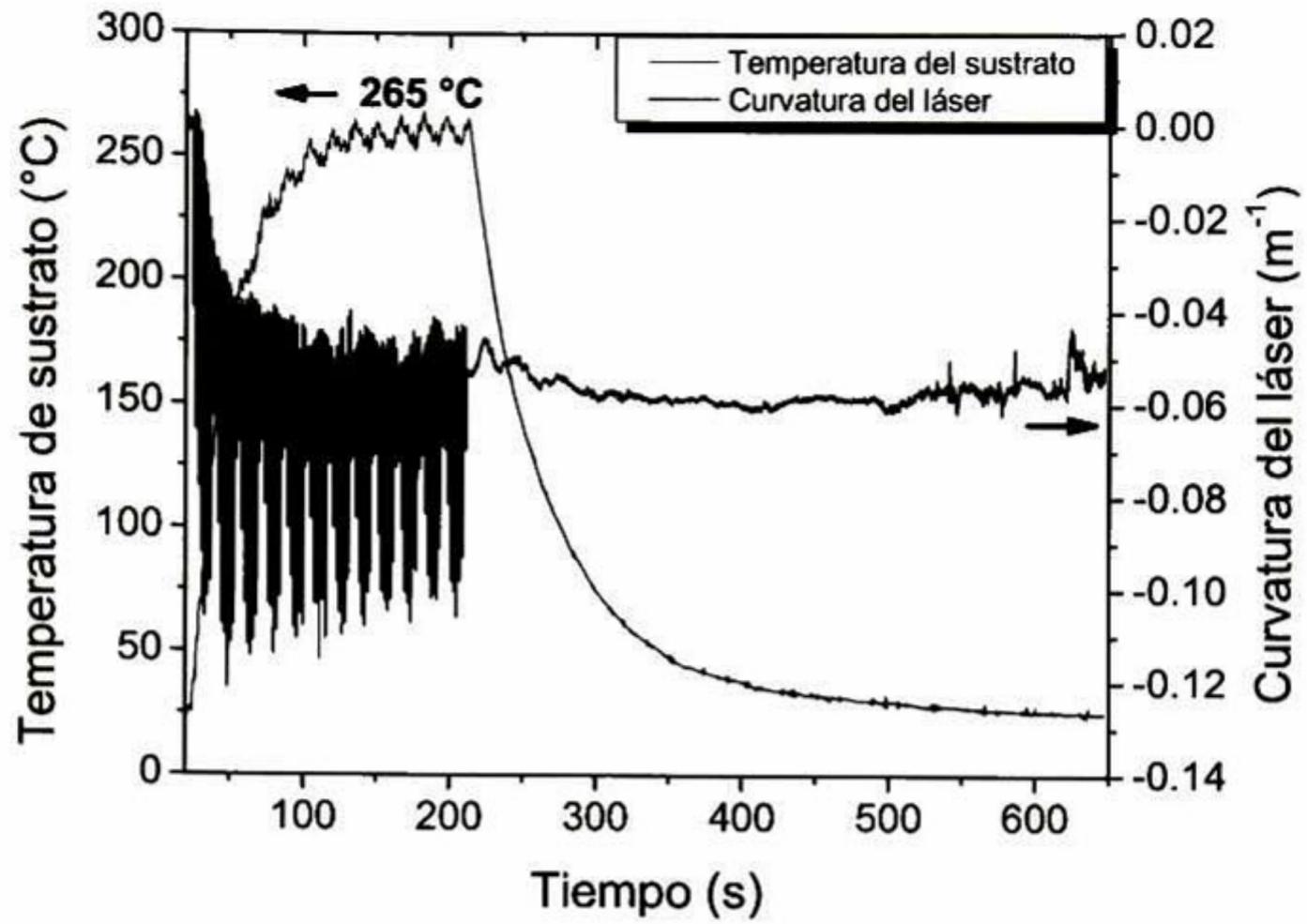


Figura 35. a) Variación de la curvatura y temperatura del sustrato con respecto al tiempo durante el depósito de LZO-LAO y b) Esfuerzos generados en el recubrimiento.

## 6 Conclusiones

### 6.1 Conclusiones recubrimientos YSZ

Se realizó exitosamente la optimización del sistema de rociado térmico por plasma Sulzer 9MB, utilizando polvo comercial de YSZ como materia prima, además se confirmó que el precalentamiento del sustrato a 300 °C está en el rango de la recristalización de la zirconia y permite la obtención de laminillas con forma de disco sin la presencia de fragmentación. Las herramientas complementarias de optimización (*mapeo de laminillas, mapas de proceso de primer orden y metodología de respuesta de superficie*) permitieron el entendimiento de los efectos de parámetros de depósito tales como: *corriente, distancia de rociado y flujo de alimentación* sobre las características (*eficiencia de depósito y porosidad*) de los recubrimientos obtenidos. También se pudo observar que el porcentaje de fase monoclinica del YSZ disminuyó posterior al depósito por APS respecto a los polvos precursores de 21.1% a 4.6% en promedio. De igual manera no se encontró alguna relación significativa entre la variación de los parámetros y el porcentaje de fase monoclinica del YSZ en los recubrimientos. La mejor combinación de parámetros de rociado utilizando el sistema APS Sulzer 9MB usando polvo comercial de YSZ fue una distancia de rociado de 90 mm, un flujo de alimentación de 20 g/min y una corriente de 600 A, dicha combinación conduce a una eficiencia de depósito de 40.7% y una porosidad de 8.5% en el recubrimiento.

### 6.2 Conclusiones recubrimientos LZO-LAO

En esta parte del trabajo se logró exitosamente la síntesis de polvo, se investigó la estabilidad de fase, así como las propiedades de recubrimientos 70:30 LZO/LAO. Específicamente con respecto a la síntesis: la molienda de alta energía permitió la obtención de polvos del compuesto 70:30 LZO/LAO, sin la presencia de fases intermedias. Se obtuvieron exitosamente polvos esféricos de composición 70:30 LZO/LAO con distribuciones de tamaño específicas usando el proceso de secado por aspersión, para su uso como materia prima en el proceso de rociado térmico por plasma. Recubrimientos 70:30 LZO/LAO fueron depositados exitosamente por rociado térmico por plasma atmosférico. El recubrimiento es altamente frágil y está compuesto principalmente de fase amorfa de

LaAlO<sub>3</sub>. Mediante el uso de un tratamiento térmico a 1100°C se logró la re-cristalización de esta fase LAO. Con respecto a las propiedades mecánicas de los recubrimientos 70:30 LZO/LAO debido a la microestructura que presentan (zonas fundidas y sin fundir) se produce una distribución bimodal en sus propiedades mecánicas. Además se observó que el módulo elástico reducido y la dureza incrementaron con el tratamiento térmico de 124.1 a 174.7 GPa y de 11.3 a 14.4 GPa respectivamente. Así mismo se logró incrementar la tenacidad a la fractura de los recubrimientos tratados térmicamente a valores medibles por ICL (1.04 MPam<sup>0.5</sup>). Con respecto a las propiedades termo-mecánicas se observó que el recubrimiento 70:30 LZO/LAO tiene valores menores de difusividad térmica que los presentados por las fases individuales LZO y LAO, sin embargo no logran ser tan bajos como los reportados para el YSZ. Se observó que el comportamiento del CET de la muestra 70:30 LZO/LAO es similar al de la fase LZO, siendo igualmente menor que la reportada para el YSZ. Por último se encontró que los esfuerzos residuales finales de los recubrimientos están en compresión con un valor de 8.66 MPa, por lo que no son un factor amenazante en la estructura del recubrimiento.

## 7 Referencias

- [Ahm04] Ahmaniemi S., Vuoristo P., and Mantyla T. Mechanical and elastic properties of modified thick thermal barrier coatings. *Materials Science and Engineering A* 366 (2004) 175-182.
- [Alm08] Almeida-Bezerra M., Erthal-Santelli R., Padua-Oliveira E., Silveira-Villar L., and Amélia-Escaleira L. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta* 76 (2008) 965–977.
- [Ant02] Antunes J., Cavaleiro A., Menezes L., Simoes M., and Fernández J. Ultra-Microhardness testing Procedure UIT Vickers Indenter. *Surface and Coating Technology* 149 (2002) 27-35.
- [Ape83] Apelian D., Paliwal M., Smith R.W., and Schilling W.F. Melting and Solidification in Plasma Deposition Phenomenological Review. *International Metals Reviews* 28(5) (1983) 271-294.
- [Bej06] Bejan A., and Gobin D. Constructal theory of droplet impact geometry. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 49(15-16) (2006) 2412-2419.
- [Ben86] Bennett A. Properties of Thermal Barrier Coatings. *Materials Science and Technology* 2 (1986) 257-261.
- [Bia94] Bianchi L., Blein F., Lucchese P., Vardelle M., Vardelle A., and Fauchais P. Effect of Particle Velocity and Substrate Temperature on Alumina and Zirconia Splat Formation. in *Thermal Spray Industrial Applications* (1994) Boston, MA: ASM International, Materials Park, OH, USA.
- [Bia97] Bianchi L., Denoirjean A., Blein F., and Fauchais P. Microstructural investigation of plasma-sprayed ceramic splats. *Thin Solid Films* 299(1-2) (1997) 125-135.
- [Box51] Box G.E.P., Wilson K.B. On the experimental attainment of optimum conditions. *Journal of the Royal Statistical Society. Series B* 13 (1951) 1-45.

- [Bra91] Brandon J. R. and Taylor R. Phase Stability of Zirconia-Based Thermal Barrier Coatings Part II. Zirconia-Ceria Alloys. *Surface & Coatings Technology* 46 (1991) 91-101.
- [Bre49] Brenner A., and Senderoff S. Calculation of Stress in Electrodeposits from the Curvature of a Plated Strip, *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 42 (1949) 105-123.
- [Cao01] Cao X.Q., Vassen R., Jungen W., Schwartz S., Tietz F., and Stöver D. Thermal Stability of Lanthanum Zirconate Plasma-Sprayed Coating. *Journal of the European Ceramic Society* 84 [9] (2001) 2086–90.
- [Cao04] Cao X.Q., Vassen R., and Stöver D. Ceramic materials for thermal barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 1–10.
- [Cha98] Chakoumakos B.C., Schlom D.G., Urbanik M., and Luine J. Thermal expansion of  $\text{LaAlO}_3$  and  $(\text{La,Sr})(\text{Al,Ta})\text{O}_3$ , substrate materials for superconducting thin-film device applications. *Journal of Applied Physics* 83 (1998) 1979.
- [Chi96] Chicot D., Demarecaux P., and Lesage J. Apparent interface toughness of substrate and coating couples from indentation tests. *Thin Solid Films* 283 (1996) 151-157
- [Cox71] Cox J.B., and Weinberg F.J. Behavior of Enthalpy Probes in Fluctuating Temperature Environments. *Journal of Physics D-Applied Physics* 4(7) (1971) 877-880.
- [Dua00] Duan Z., Beall L., Schein J., Heberlein J., and Stachowicz M. Diagnostics and modeling of an argon/helium plasma spray process. *Journal of Thermal Spray Technology* 9(2) (2000) 225-234.
- [Esk04] Eskner M., and Sandstrom R. Measurement of the Elastic Modulus of a Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coating using Spherical Indentation. *Surface & Coatings Technology* 177 (2004) 165-171.
- [Fab08] Fabrichnaya O., Lakiza S., Wang Ch., Zinkevich M., and Aldinger F. Assessment of thermodynamic functions in the  $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  system. *Journal of Alloys and Compounds* 453 (2008) 271–281.

- [Fab13] Fabrichnaya O., Savinykh G., and Schreiber G. Phase relations in the  $ZrO_2$ - $La_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$  system: Experimental studies and phase modeling. *Journal of the European Ceramic Society* 33 (2013) 37–49.
- [Fan93] Fantassi S., Vardelle M., Vardelle A., and Fauchais P. Influence of the Velocity of Plasma-sprayed Particles on Splat Formation. *Journal of Thermal Spray Technology* 2(4) (1993) 379-384.
- [Fau04] Fauchais P., Fukumoto M., Vardelle A., and Vardelle M. Knowledge concerning splat formation: An invited review. *Journal of Thermal Spray Technology* 13(3) (2004) 337- 360.
- [Fau94] Fauchais P., and Vardelle M. Plasma Spraying: Present and Future, *Pure & Applied Chemistry* 66(6) (1994) 1247-1258.
- [Fau96] Fauchais P., Vardelle M., Vardelle A., Bianchi L., Leger A.C., Parameters Controlling the Generation and Properties of Plasmas Sprayed Zirconia Coatings, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 16(1) (1996) 99S-125S.
- [Fis00] Fischer-Cripp A.C. A review of analysis methods for sub-micron indentation testing. *Vacuum* 58 (2000) 569- 585.
- [Fis02] Fischer-Cripps A.C. *Nanoindentation*. Ed. Springer-Verlag. New York (2000).
- [Gad02] Gadow R., and Lischka M. Lanthanum Hexa-aluminate - Novel Thermal Barrier Coatings for Gas Turbine Applications *Materials and Process Development, Surface & Coatings Technology* 151 (2002) 392-399.
- [Gel01] Gell M., Jordan E.H., Sohn Y.H., Goberman D., Shaw L., and Xiao T.D. Development and implementation of plasma sprayed nanostructured ceramic coatings. *Surface and Coatings Technology* 146 – 147 (2001) 48–54.
- [Gha13] Ghasemin R., Shoja-Razavi R., Mozafarinia R., and Jamali H. Comparison of microstructure and mechanical properties of plasma-sprayed nanostructured and conventional yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings, *Ceramics International* 39 (2013) 8805–8813.

- [Gil91] Gill S.C., and Clyne T.W. Residual Stress Modelling and Characterization of Thermally Sprayed Ceramic Coatings. in High Performance Ceramic Films and Coatings, edited by Vincenzini, P. Elsevier (1991) 339-352.
- [Gir11] Di Girolamo G., Marra F., Blasi C., Serra E., and Valente T. Microstructure, mechanical properties and thermal shock resistance of plasma sprayed nanostructured zirconia coatings. *Ceramics International* 37 (2011) 2711–2717.
- [Gob02] Goberman D., Sohn Y.H., Shaw L., Jordan E., and Gell M. Microstructure development of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–13wt.% TiO<sub>2</sub> plasma sprayed coatings derived from nanocrystalline powder. *Acta Materialia* 50 (2002) 1141–1152.
- [Gol06] Gold J.S., Lannon J.M., Ziemer K.S., Guntu M., Tolani V.L., and Stinespring C.D. Characterization of a methyl radical source for ultrahigh vacuum thin film growth studies. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 24(4) (2006) 1044-1050.
- [Gou85] Gouesbet G. A Review on Measurements of Particle Velocities and Diameters by Laser Techniques, with Emphasis on Thermal Plasmas. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 5(2) (1985) 91-117.
- [Gre98] Green D.J. An Introduction to the Mechanical Properties of Ceramics. 1 ed. Cambridge Solid State Science Series, ed. Clarke, D.R., Suresh, S. and Ward, I. M. (1998) Cambridge University Press.
- [Gue04] Guessasma S., Trifa F.I., Montavon G., and Coddet C. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–13% weight TiO<sub>2</sub> deposit profiles as a function of the atmospheric plasma spraying processing parameters. *Materials & Design* 25(4) (2004) 307-315.
- [Guo01] Guo H.B., Xu H.B., Gong S.K., and Liu F.S. Effect of surface strengthening on high temperature oxidation and bonding strength of EB-PVD thermal barrier coating. *Rare Metal Materials Engineering* 30(4) (2001) 314-317.
- [Guo07] Guo S., and Kagawa Y. Isothermal and cycle properties of EB-PVD yttria-partially stabilized zirconia thermal barrier coatings at 1150 and 1300 °C, *Ceramics International* 33 (2007) 373–378.

- [Ham96] Hamacha R., Fauchais P., and Nardou F., Influence of Dopant on the Thermal Properties of Two Plasma-sprayed Zirconia Coatings 1. Relationship Between Powder Characteristics and Coating Properties. *Journal of Thermal Spray Technology* 5(4) (1996) 431-438
- [Has01] Hass D.D., Slifka A.J., and Wadley H.N.G. Low Thermal conductivity Vapor Deposited Zirconia Microstructures. *Acta Materialia* 49(6) (2001) 973-983.
- [Hei96] Heimann R.B. *Plasma-Spray Coating Principles and applications*. Weinheim, Germany: VCH Verlagsgesellschaft (1996).
- [Her87] Herman H., and Shankar N.R. Survivability of Thermal Barrier Coatings, *Materials Science & Engineering* 88 (1987) 69-74.
- [Hob88] Hobbs M.K. and Reiter H. Residual Stresses in ZrO<sub>2</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings. *Surface & Coatings Technology* 34 (1988) 33-42.
- [Hof91] Hoffman T. Real-Time Imaging for Process-Control. *Advanced Materials & Processes* 140(3) (1991) 37-42.
- [Jia00] Jiang X.Y., Matejicek J., Kulkarni A., Herman H., Sampath S., Gilmore D.L., and Neiser R.A. *Process Maps for Plasma Spray Part II: Deposition and Properties in Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research* (2000) Montreal, Quebec, Canada: ASM International, Materials Park, OH, USA.
- [Jia01] Jiang X.Y., Sampath S., and Herman H., Grain morphology of molybdenum splats plasma-sprayed on glass substrates. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 299(1-2) (2001) 235-240.
- [Kho97] Khor K.A., and Yang J. Transformability of t-ZrO<sub>2</sub> and lattice parameters in plasma sprayed rare-earth oxides stabilized zirconia coatings. *Scripta Materialia* 37(9) (1997) 1279-1286.
- [Kim00] Kimmel J., Mutasim Z., and Brentnall W. Effects of Alloy Composition on the Performance of Ytria Stabilized Zirconia-Thermal Barrier Coatings. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power - Transactions of the ASME* 122 (2000) 393-400.

- [Kim99] Kim C.H., Jang J.W., Cho S.Y., Kim I.T., and Hong K.S. Ferroelastic twins in  $\text{LaAlO}_3$  polycrystals. *Physica B* 262 (1999) 438-443.
- [Kin91] Kingswell R., Scott K.T., and Sorensen, B. Measurement of Residual Stress in Plasma Sprayed Ceramic Coatings. in 2nd Plasma-Technik-Symposium, edited by Blum-Sandmeier, S., Eschnauer, H., Huber, P., and Nicoll, A.R. *Plasma Technik* (1991) p. 377-388.
- [Kin93] R. Kingswell, K.T. Scott, L.L. Wassell, Optimizing the vacuum plasma spray deposition of metal, ceramic and cermet coatings using designed experiments. *Journal of Thermal Spray Technology* 2(2) (1993) 179– 186.
- [Kle98] Klemens P.G., and Gell M. Thermal conductivity of thermal barrier coatings, *Materials Science and Engineering: A* 245(1) (1998) 143–149.
- [Kul03] Kulkarni A., Vaidya A., Goland A., Sampath S., and Herman H. Processing Effects on Porosity-Property Correlations in Plasma Sprayed Yttria-Stabilized Zirconia Coatings. *Materials Science and Engineering A* 359 (2003) 100-111.
- [Kur87] Kuroda S., Kukushima T., and Kitahara S. In situ Measurement of Coating Thickness during Thermal Spraying using an Optical Displacement Transducer. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 5 (1987) 82-87.
- [Kur88] Kuroda S., Kukushima T., and Kitahara S. Simultaneous Measurement of Coating Thickness and Deposition Stress During Thermal Spraying. *Thin Solid Films* 164 (1988) 157-163.
- [Kur90] Kuroda S., Fukushima T., and Kitahara S. Generation Mechanisms of Residual-Stresses in Plasma-Sprayed Coatings, *Vacuum*, 1990, 41(224), p. 1297-1299.
- [Kur91] Kuroda S., and Clyne T.W. The Origin and Quantification of the Quenching Stress Associated with Splat Cooling during Spray Deposition. in 2nd Plasma Technik Symposium. edited by Eschenauer, H., Huber, P., Nicoll, A.R., and Sandmeier, S., Lucerne, Switzerland: *Plasma Technik* (1991) 273-284.

- [Kur91] Kuroda S., and Clyne T.W. The Quenching Stress in Thermally Sprayed Coatings. *Thin Solid Films* 200 (1991) 49-66.
- [Kur92] Kuroda S., Fukushima T., and Kitahara S. Significance of the Quenching Stress in the Cohesion and Adhesion of Thermally Sprayed Coatings. in 13th Int. Conf. Thermal Spraying. edited by Berndt, C.C., Orlando, Florida, USA: ASM, Metals Park, Ohio, (1992) 903-909.
- [Lag96] Leger A.C., Vardelle M., Vardelle A., Fauchais P., Sampath S., Berndt C., and Herman H. Plasma Sprayed Zirconia: Relationship Between Particle Parameters, Splat Formation and Deposit Generation-Part I: Impact and Solidification. in *Thermal Spray: Practical Solution for Engineering Problems* (1996) Cincinnati, OH: ASM International, Materials Park, OH, USA.
- [Lan01] Langhahr P.A, Oberacker R., and Hoffmann M.J. Long-Term Behaviour and Application Limits of Plasma-Sprayed Zirconia Thermal Barrier Coatings. *Journal of the American Ceramic Society* 84(6) (2001) 1301-1208.
- [Lan99] Lance M.J., Haynes J.A., Ferber M.K., and Cannon W.R. Effects of deposition temperature and thermal cycling on residual stress state in zirconia-based thermal barrier coatings. *Journal of Thermal Spray Technology* 9(1) (1999) 68-72.
- [Lee02] Lee E.Y., Sohn Y., Jha S.K., Holmes J.W., and Sisson, R.D. Jr. Phase transformations of plasma sprayed zirconia-ceria thermal barrier coatings. *Journal of the American Ceramic Society* 85(8) (2002) 2065-2071.
- [Leh03] Lehmann H., Pitzer D., Pracht G., Vassen R., and Stöver D. Thermal Conductivity and Thermal Expansion Coefficients of the Lanthanum Rare-Earth-Element Zirconate System. *Journal of the American Ceramic Society* 86 [8] (2003) 1338-44.
- [Lei97] Leigh S.H, Lin C.K, and Berndt C.C. Elastic response of thermal spray deposits under indentation tests. *Journal of the American Ceramic Society* 80(8) (1997) 2093-2099.
- [Lev04] Levi C.G. Emerging materials and processes for thermal barrier systems. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 8 (2004) 77-91.

- [Li003] Li J.F., Liao H., Normand B., Cordier C., Maurin G., Foct J., and Coddet C. Uniform Design Method for Optimization of Process Parameters of Plasma Sprayed TiN Coatings. *Surface and Coatings Technology* 176(1) (2003) 1-13
- [Li005] Li J.F., Liao H.L., Ding C.X., Coddet C. Optimizing the plasma spray process parameters of yttria stabilized zirconia coatings using a uniform design of experiments. *Journal of Materials Processing Technology* 160 (2005) 34–42.
- [Li006] Li J.Y., Dai H., Li Q., Zhong X.H., and Cao X.Q. Improvement of Fracture Toughness Lanthanum Zirconate. *Cailiao Gongcheng/Journal of Materials Engineering*, 5 (2006) 51-56+62
- [Li006] Li L., Vaidya A., Sampath S., Xiong, and L.L. Zheng, Particle characterization and splat formation of plasma sprayed zirconia. *Journal of Thermal Spray Technology* 15(1) (2006) 97-105.
- [Li008] Li J.Y., Dai H., Zhong X.H., Zhang Y.F., Ma X.F., Meng J., and Cao X.Q. Lanthanum zirconate ceramic toughened by BaTiO<sub>3</sub> secondary phase. *Journal of Alloys and Compounds* 452 (2008) 406–409.
- [Lin05] Lin Z.W., Ko C.M., Li B.A., Zhang B., and Pal S. Multiphase transport model for relativistic heavy ion collisions. *Physical Review C* 72(6) (2005).
- [Liu04] Liu X.Q., and X.M. Chen. Dielectric and mechanical characteristics of lanthanum aluminate ceramics with strontium niobate addition. *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 1999–2004
- [Lou86] Loubet J., Georges J., and Meille G. Vickers Indentation Curves of elastoplastic Materials. In: Blau P J., Lawn B.R. (Eds.), *Microindentation Techniques in Materials science and Engineering* ASTM STP 889, American Society for testing and Materials, Philadelphia, PA (1986) 72-89.
- [Lug01] Lugscheider E., Bobzin K., Barwulf S., and Eitzkorn A. Mechanical properties of EB-PVD-thermal barrier coatings by nanoindentation. *Surface & Coatings Technology* 138(1) (2001) 9-13.

- [Mad76] Madejski J. Solidification of Droplets on a Cold Surface. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 19(9) (1976) 1009-1013.
- [Mai81] Maier R.D., Scheuermann C.M., and Andrews C.W. Degradation of Two Layer Thermal Barrier Coating under Thermal Cycling. *American Ceramic Society Bulletin* 60(5) (1981) 555-560.
- [Mal03] Malzbender J., and Steinbrech R.W. Determination of the Stress-Dependent Stiffness of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings Using Depth-Sensitive Indentation. *Journal of Materials Research* 18(8) (2003) 1975-1984.
- [Mas91] Masters K. *Spray Drying Handbook*. 5th ed. Wiley: New York. (1991).
- [Mat89] Matejka D., and Benko B. *Plasma Spraying of Metallic and Ceramic Materials*. (1989) John Wiley & Sons. 280.
- [Mer07] Mercer C., Williams J.R., Clarke D.R., and Evans A.G. On a ferroelastic mechanism governing the toughness of metastable tetragonal-prime (t') yttria-stabilized zirconia. *Proceedings of the Royal Society A* (2007) 463, 1393–1408.
- [Mez06] Meza J.M., Chaves C.A., Velez J. Indentation Techniques: Mechanical Properties Measurement of Ceramics. *Dyna revista de la facultad nacional de minas* 149 [73] (2006) 81-93.
- [Moo00] Moon J., Choi H., and Lee C. Cooling rate effects on the phase transformation of ZrO<sub>2</sub> base thermal barrier coatings coated by APS, *Journal of Ceramic Processing Research* 1(1) (2000) 69-73.
- [New82] Newey D., Wilkins M.A., and Pollock H.M. An ultra-low load penetration hardness tester. *Journal of Physics E: Scientific Instruments* 15 (1982) 119-122.
- [Nic99] Nicholls J.R., Deakin M.J., and Rickerby, D.S. A Comparison between the Erosion Behaviour of Thermal Spray and Electron Beam Physical Vapour Deposition Thermal Barrier Coatings. *Wear* 235 (1999) 352-361.

- [Oli04] Oliver W.C., Pharr G.M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of the Materials Research* 19 (2004) 3-20.
- [Oli92] Oliver W.C., and Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of the Materials Research* 7 [6] (1992) 1564-1583.
- [Paw92] Pawlowski L., and Fauchais P., Thermal Transport Properties of Thermally Sprayed Coatings. *International Materials Reviews* 37(6) (1992) 271-289.
- [Pfe88] Pfender, E., Fundamental Studies Associated with the Plasma Spray, *Surface & Coatings Technology* 34 (1988) 1-16.
- [Pfe98] Pfender E. C.C.H. Plasma spray jets and plasma particulate interactions: modeling and experiment. Coddest C. (Ed.), *Proc. of ITSC 98*, ASM International (1998) 315-327.
- [Por79] Porter D.L. and Heuer A.H., Microstructural Development in MgO Partially Stabilized Zirconia (Mg-PSZ). *Journal of the American Ceramic Society* 62 (1979) 298-305.
- [Pro06] Prochazka Z., Khor K.A., and Cizek J. Influence of input parameters on splat formation and coating thermal diffusivity in plasma spraying. *Advanced Engineering Materials* 8(7) (2006) 645-650.
- [Rah07] Rahaman M.N. *Ceramic Processing and Sintering*. Editorial Marcel Dekker (2007) 49-53,100-101, 108-110.
- [Rah96] Rahmane M., Soucy G., and Boulos M.I. Diffusion phenomena of a cold gas in a thermal plasma stream. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 16(1) (1996) S169-S189.
- [Ram10] Ramachandran C.S., Balasubramanian V., and Ananthapadmanabhan P.V. Multiobjective Optimization of Atmospheric Plasma Spray Process Parameters to Deposit Ytria-Stabilized Zirconia Coatings Using Response Surface Methodology. *Journal of Thermal Spray Technology* 20(3) (2010) 590-607

- [Ram12] Ramachandran C.S., Balasubramanian V., and Ananthapadmanabhan P.V. Synthesis, spheroidization and spray deposition of lanthanum zirconate using thermal plasma process. *Surface and Coatings Technology* 206(13) (2012) 3017-3035
- [Ric00] Richerson D.W., and Bonnie J.D. *The magic of ceramics*. American Ceramic Society (2000).
- [Saf77] Safai S., and Herman H. Microstructural Investigation of Plasma-Sprayed Aluminum Coatings. *Thin Solid Films* 45(2) (1977) 295-307.
- [Sah04] Saha P.K., Behera S.K., Pratihari S.K., and Bhattacharyya S. Low temperature synthesis of microwave dielectric  $\text{LaAlO}_3$  nanoparticles: effect of chloride on phase evolution and morphology. *Ceramics International* 30 (2004) 1231–1235
- [Sam89] Sampath S., and Herman H. Microstructural Development of Plasma Sprayed Coatings. in 12th International Conference on Thermal Spray. Edited by Berndt, C.C. The Welding Institute, Cambridge, U.K. (1989) 761-766.
- [Sam96] Sampath S., and Herman H. Rapid solidification and microstructure development during plasma spray deposition. *Journal of Thermal Spray Technology* 5(4) (1996) 445-456.
- [Sam99] Sampath S., Jiang X., Matejicek J., Leger A., and Vardelle A. Substrate temperature effects on splat formation, microstructure development and properties of plasma sprayed coatings Part I: Case study for partially stabilized zirconia. *Materials Science and Engineering: A* 272(1) (1999) 181-188.
- [Sch01] Schlichting K.W., Padture N.P., and Klemens P.G. Thermal Conductivity of Dense and Porous Ytria-stabilized Zirconia. *Journal of Materials Science* 36 (2001) 3003-3010.
- [Sch07] Schaedler T.A., Leckie R.M., Krämer S., Evans A.G. and Levi C.G. Toughening of Nontransformable  $t'$ -YSZ by Addition of Titania. *Journal of the American Ceramic Society* 90(12) (2007) 3896–3901.

[Sch07] Schaedler T.A., Leckie R.M., Krämer S., Evans A.G., and Levi C.G. Toughening of Nontransformable t'-YSZ by Addition of Titania. *Journal of the American Ceramic Society* 90 [12] (2007) 3896–3901.

[Sch98] Schwingel D., Taylor R., Haubold T., Wirgen J., and Gaulco C. Mechanical and Thermophysical properties of thick PYSZ Thermal Barrier Coatings: Correlation with Microstructure and Spraying Parameters. *Surface & Coatings Technology* 108-109 (1998) 99-106.

[Sch98] Schwingel D., Taylor R., Haubold T., Wirgen J., and Gaulco C. Mechanical and Thermophysical properties of thick PYSZ Thermal Barrier Coatings: Correlation with Microstructure and Spraying Parameters. *Surface & Coatings Technology* 108-109 (1998) 99-106.

[Shi10] K. Shinoda, Y. Tan, and S. Sampath, Powder Loading Effects of Yttria-Stabilized Zirconia in Atmospheric dc Plasma Spraying. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 30(6) (2010) 761-778.

[Shi10] Shinoda K. and Murakami H. Splat Morphology of Yttria-Stabilized Zirconia Droplet Deposited Via Hybrid Plasma Spraying. *Journal of Thermal Spray Technology* 19(3) (2010) 602-610.

[Shi12] Shinoda K., Colmenares-Angulo J., Valarezo A., and Sampath S. Effect of Deposition Rate on the Stress Evolution of Plasma-Sprayed Yttria-Stabilized Zirconia. *Journal of Thermal Spray Technology* 21(6) (2012) 1224-1233

[Sie99] Siebert, S., Funke, C., Vassen, R., and Stover, D., Changes in Porosity and Young's Modulus due to Sintering of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings, *Journal of Materials Processing Technology* 93 (1999) 217-223.

[Smi89] Smith R. W., Wei D., and Apelian D. Thermal Plasma Materials Processing Applications and Opportunities. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 9 (1989) 135S-165S.

[Sou95] Soucy G., Jurewicz J.W., and Boulos M.I. Parametric Study of the Decomposition of  $\text{NH}_3$  for an Induction Plasma Reactor Design. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 15(4) (1995) 693-710.

[Sto09] Stoney G.G. The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis. *Proceedings of the Royal Society of London A* 82 (1909) 172-175.

[Sto99] Stover D., and Funke C. Directions of the Development of Thermal Barrier Coatings in Energy Applications. *Journal of Materials Processing Technology* 93 (1999) 195-202

[Tab51] Tabor D. *The hardness of Metal* Clarendon. Press. Oxford. (1951).

[Tab86] Tabor D. Indentation hardness and its measurement: some cautionary comments. In: P.J. Blau and B.R. Lawn, Editors, "Microindentation techniques in materials science and engineering" ASTM STP 889, ASTM Press, Philadelphia (1986) pp. 129–159.

[Tal03] Tall P.D., Coupeau C., and Rabier J. Indentation-induced twinning in  $\text{LaAlO}_3$  single crystals: An atomic force microscopy study. *Scripta Materialia* 49 (2003) 903–908.

[Tan12] Tan Y., Srinivasan V., Nakamura T., Sampath S., Bertrand P and Bertrand G. Optimizing Compliance and Thermal Conductivity of Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings via Controlled Powders and Processing Strategies. *Journal of Thermal Spray Technology* 21(5) (2012) 950–962.

[Tay99] Taylor R.E., Wang X., and Xu X. Thermophysical properties of thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology* 120–121 (1999) 89–95.

[Tei99] Teixeira V., Andritschky M., Fischer W., Buchkremer H.P. and Stöver D. Effects of deposition temperature and thermal cycling on residual stress state in zirconia-based thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology* 120–121 (1999) 103–111.

[Tho01] Thompson J.A. and Clyne T.W. The Effect of Heat Treatment on the Stiffness of Zirconia Top Coats in Plasma-Sprayed TBCs. *Acta Materialia* 49(9) (2001) 1565-1575.

- [Tor84] Toraya H., Yoshimura M., and Somiya S. Calibration Curve for Quantitative Analysis of the Monoclinic-Tetragonal ZrO<sub>2</sub> System by X-Ray Diffraction. *Journal of American Ceramic Society* 67(6) (1984) 119-121
- [Vai01] Vaidya A., Bancke G., Sampath S., and H., Herman. Influence of Process Variables on the Plasma Sprayed Coatings: An Integrated Study. in *Thermal Spray 2001 :New Surfaces for a New Millenium*. 2001, edited by Bernd C.C., K.K.A., Lugscheider E.F., Materials Park, Ohio, USA: ASM International.
- [Van75] Van V. *Materiales para ingeniería*. Ed. C.E.C.S.A. México (1975) 261-289.
- [Var01] Vardelle M., Fauchais P., Vardelle A., Li K.I., Dussoubs B., and Themelis N.J. Controlling particle injection in plasma spraying. *Journal of Thermal Spray Technology* 10 (2001) 267-284
- [Var92] Vardelle A., Vardelle M., and Fauchais P. Diagnostics for Particulate Vaporization and Interactions with Surfaces. *Pure and Applied Chemistry* 64(5) (1992) 637-644.
- [Var94] Vardelle M., Vardelle A., Leger A.C., and Fauchais P. Dynamics of Splat Formation and Solidification in Thermal Spraying Process. in *Thermal Spray Industrial Applications* (1994) Boston, MA: ASM International, Materials Park, OH, USA.
- [Var95] Vardelle M., Vardelle A., Leger A.C., Fauchais P., and Gobin D. Influence of Particle Parameters at Impact on Splat Formation and Solidification in Plasma Spraying Processes. *Journal of Thermal Spray Technology* 4(1) (1995) 50-58.
- [Var97] Vardelle A., Themelis N.J., Dussoubs B., Vardelle M., and Fauchais P. Transport and chemical rate phenomena in plasma sprays. *High Temperature Material Processes* 1(3) (1997) 295-313.
- [Var98] Vardelle A., Fauchais P., Dussoubs B., and Themelis N.J. Heat generation and particle injection in a thermal plasma torch. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 18(4) (1998.) 551-574.

- [Vas00] R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu, and D. Stöver. Zirconates as New Materials for Thermal Barrier Coatings. *Journal of the European Ceramic Society* 83 [8] (2000) 2023–28.
- [Vas01] Vasquez, D.L., Kucuk, A., Lima, R. S., Senturk, U., and Berndt, C. C. Elastic modulus measurements of air plasma sprayed yttria partially stabilized zirconia coatings using laser ultrasonics and indentation techniques. in *Thermal Spray 2001:New Surfaces for a New Millenium*. Edited by Berndt, C.C., Khor, K.A., and Lugscheider, E.F., Ohio, USA: ASM International (2001) 1045-1050.
- [Vaß04] Vaßen R., Traeger F., and Stöver D. New Thermal Barrier Coatings Based on Pyrochlore/YSZ Double-Layer Systems. *International Journal of Applied Ceramic Technology* 1 [4] (2004) 351-61
- [Vaß10] Vaßen R., Jarligo M.O., Steinke T., Mack D.E., and Stöver D. Overview on advanced thermal barrier coatings. *Surface & Coatings Technology* 205 (2010) 938–942
- [Wal98] Wallace J.S., and Ilavsky J. Elastic Modulus Measurements in Plasma Sprayed Deposits. *Journal of Thermal Spray Technology* 7(4) (1998) 521-526.
- [Wan12] Wang L., Wang Y., Sun X.G., He J.Q., Pan Z.Y., and Wang C.H. Thermal shock behavior of 8YSZ and double-ceramic-layer  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$  thermal barrier coatings fabricated by atmospheric plasma spraying. *Ceramics International* 38 (2012) 3595–3606.
- [Wil01] Wilden J., Wank A. Application study on Ceria Based Thermal Barrier Coatings. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 32 (2001) 654-659.
- [Wri96] Wright R.N., Fincke J.R., Swank W.D., and Haggard D.C. Particle Velocity and Temperature Influences on Microstructure of Plasma Sprayed Nickel. in *Thermal Spray: Practical Solution For Engineering Problems* (1996) Cincinnati, OH: ASM International, Materials Park, OH, USA.
- [Xin08] Xing Y.Z., Li Y., Li C.J., Li C.X., and Yang G.J. Influence of Substrate Temperature on Microcracks Formation in Plasma-Sprayed Yttria-Stabilized Zirconia Splats. *Key Engineering Materials* 373-374 (2008) 69-72.

[Xio05] Xiong H.B., Zheng L.L., Li L., and Vaidya A. Melting and oxidation behavior of in-flight particles in plasma spray process. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 48 (2005) 5121–5133.

[Zho07] Zhou H., Li F., He B., Wang J., and Sun B.D. Nanostructured yttria stabilized zirconia coatings deposited by air plasma spraying. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 17(2) (2007) 389-393

[Zhu00] Zhu D.M., and Miller R.A. Thermal Conductivity and Elastic Modulus Evolution of Thermal Barrier Coatings under High Heat Flux Conditions. *Journal of Thermal Spray Technology* 9 (2000) 175-180.

[Zha13] Zhang X.C., Watanabe M., and Kuroda S. Effects of Processing Conditions on the Mechanical Properties and Deformation Behaviors of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings: Evaluation of Residual Stresses and Mechanical Properties of Thermal Barrier Coatings on the Basis of In Situ Curvature Measurement Under a Wide Range of Spray Parameters. *Acta Materialia* 61(4) (2013) 1037-1047.



## CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

Copia del Acta, inscrita a fojas cincuenta y cinco del Libro Nonagésimo Noveno, del Examen Final presentado por el C. David Lozano Mandujano para obtener el grado de Doctor en Ciencias en la especialidad de Materiales.

En la Ciudad de Santiago de Querétaro, Querétaro, a los nueve días del mes de mayo del año dos mil catorce, se reunieron en la Unidad Querétaro del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, los señores: doctor Luis Gerardo Trápaga Martínez, Director de la Unidad, doctor José Martín Yáñez Limón, doctor J. Gabriel Luna Bárcenas y doctor Juan Muñoz Saldaña, todos ellos investigadores titulares de la mencionada Unidad; y, como sinodales invitados por el Centro, el doctor Carlos Agustín Poblano Salas, Investigador Titular del Centro de Tecnología Avanzada (CIATEQ); y el doctor Juan Zárate Medina, Profesor Investigador del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, a fin de efectuar el Examen Final que para obtener el grado de Doctor en Ciencias sustentó el C. David Lozano Mandujano.

El C. David Lozano Mandujano presentó la tesis titulada: "Fabricación de recubrimientos para barreras térmicas de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , depositados mediante APS y caracterización de sus propiedades mecánicas y estructurales", que fue desarrollada bajo la dirección del doctor Juan Muñoz Saldaña y del doctor Carlos Agustín Poblano Salas.

Con fundamento en los resultados de este examen, el Jurado dictaminó que el C. David Lozano Mandujano aprobó el Examen Final para obtener el grado de Doctor en Ciencias en la especialidad de Materiales.

  
Luis Gerardo Trápaga Martínez

  
José Martín Yáñez Limón

  
J. Gabriel Luna Bárcenas

  
Juan Muñoz Saldaña

  
Carlos Agustín Poblano Salas

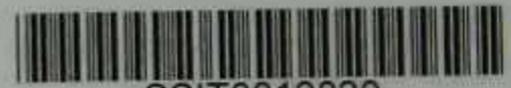
  
Juan Zárate Medina

El Director General del Centro certifica que las firmas que anteceden son auténticas.

  
José Pablo René Asomoza y Palacio



CINVESTAV - IPN  
Biblioteca Central



SSIT0012820