

OPTIMIZACIÓN DE FORMULACIONES DE $ZrSiO_4$ / ZrO_2 PARA CONFORMADO DE PIEZAS Y RECUBRIMIENTOS POR COLAJE Y PROYECCIÓN POR PLASMA DE SUSPENSIONES

A. Alonso¹, E. Rosado¹, E. Cañas², E. Sánchez², R. Moreno¹

¹ Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), C/Kelsen 5, 28049 Madrid, antonio.alansom@estudiante.uam.es

² Instituto Universitario de Tecnología Cerámica (IUTC), Universitat Jaume I (UJI), Av. Vicent Sos Baynat, S/N, 12006, Castellón

Resumen: Los recubrimientos para barreras térmicas (TBCs) se fabrican por técnicas de proyección térmica con polvos cerámicos, entre los que destaca la circona tetragonal estabilizada con itria (Y-TZP), debido a sus excelentes propiedades térmicas y mecánicas. La proyección por plasma de suspensiones (PPS) es una técnica novedosa para conformar estos recubrimientos empleando suspensiones como materia prima. Para reducir el coste económico de la Y-TZP y mantener/mejorar las propiedades de los TBCs, se han estudiado diferentes formulaciones de circón y circona, utilizando un polvo de circón comercial con un tamaño medio de partícula de 1.6 μm y dos polvos de Y-TZP con tamaños medios de partícula de 0.4 μm (TZ-3YS) y 0.1 μm (TZ-3YS-E). A partir de la optimización reológica de las suspensiones se conformaron piezas densas por colaje y posterior sinterización y recubrimientos por SPS, obteniéndose materiales densos y homogéneos, en especial con la utilización de TZ-3YS-E.

Palabras clave: Circón, Y-TZP, suspensiones, reología, colaje, PPS.

1.- INTRODUCCIÓN.

Una de las aplicaciones más importantes de los materiales cerámicos es la fabricación de recubrimientos resistentes al choque térmico (TBCs), aplicados en las secciones más calientes de diferentes tipos de motores como protectores contra las altas temperaturas. La técnica de proyección por plasma de suspensiones (PPS) permite fabricar estas estructuras utilizando como materia prima suspensiones de materiales cerámicos vía líquida, solucionando los problemas de formación de aglomerados y fluidez de materiales pulverulentos de tamaño de partícula fino empleados normalmente en técnicas convencionales, como la proyección por plasma atmosférico (PPA) [1]. Las suspensiones utilizadas en SPS contienen partículas micrométricas y nanométricas dispersas en una fase líquida, la cual se evapora por acción de una antorcha de plasma mientras que las partículas sinterizan formando gránulos que funden y son acelerados hacia el sustrato, sobre el que impactan y crean el recubrimiento. Estas suspensiones requieren ser homogéneas, presentar alta estabilidad coloidal y tener unas buenas propiedades reológicas, tanto una baja tixotropía como una baja viscosidad, para evitar problemas de aglomeración en la boquilla del inyector, siempre intentando maximizar el contenido en sólidos. Estas condiciones vienen determinadas por la medida de los potenciales zeta y la reología de las suspensiones [2].

La circona u óxido de circonio (ZrO_2) es el material cerámico más utilizado como materia prima en la fabricación de TBCs, siendo los policristales de circona tetragonal estabilizada con un 2.5 – 3.0 % molar de itria

(Y-TZP) la forma más común de la circona para su utilización, debido principalmente a sus excelentes propiedades mecánicas, como la alta resistencia a la flexión, su alta tenacidad a la fractura y su resistencia al desgaste en un amplio intervalo de temperaturas [3] [4]. A pesar de todas las buenas propiedades de la Y-TZP, la búsqueda de un material más abundante y barato que pueda sustituir o complementar a la propia Y-TZP es importante para reducir los costes económicos asociados a este material cerámico.

El circón o silicato de circonio ($ZrSiO_4$) es un mineral compuesto por ZrO_2 y SiO_2 con una proporción aproximada del 67:33 % en peso respectivamente, con algunas trazas de otros elementos como hierro, hafnio, cerio o torio [5]. Este material posee ciertas propiedades que pueden complementar de forma positiva a la Y-TZP para la fabricación de TBCs, como por ejemplo la resistencia a la corrosión, la elevada estabilidad térmica y química, su alta temperatura de disociación y su refractariedad, siendo un material versátil también en otros campos debido a su elevada resistencia al choque térmico, como por ejemplo para la fabricación de vidriados o materiales electrocerámicos [6].

Previamente a la proyección por plasma de suspensiones se puede evaluar su comportamiento con técnicas más sencillas y baratas, permitiendo seleccionar las formulaciones que se deseen probar para proyección de forma anticipada, reduciendo así el coste que conlleva la propia proyección. La técnica más sencilla es el colaje en escayola, obteniendo piezas en verde a partir de las suspensiones preparadas [7,8]. Estas piezas, tras su correspondiente sinterizado, pueden servir como referencia para predecir las propiedades de

los materiales obtenidos por proyección de las propias suspensiones, permitiendo evaluar la viabilidad de la técnica SPS.

2.- MATERIALES Y METODOLOGÍA.

Los materiales cerámicos utilizados para la fabricación de las suspensiones son polvos comerciales de circonón y circona, cuyas microestructuras pueden observarse en la Figura 1. El circonón, suministrado por la firma Colorobbia S.A: (España) presenta un tamaño medio de partícula de 1.6 μm , una superficie específica de 7.9 m^2/g y una densidad de 4.46 g/cm^3 . La circona, suministrada por la firma Tosoh (Japón), se encuentra en fase tetragonal estabilizada parcialmente con un 3 % molar de itria. Concretamente, se han utilizado dos polvos con distribuciones de tamaño de partícula diferentes, una con tamaño medio de partícula de 0.4 μm (TZ-3YS) y otra de 100 nm (TZ-3YS-E), teniendo ambas una superficie específica de 6.7 m^2/g y una densidad de 6.05 g/cm^3 . El defloculante utilizado para conseguir la estabilización de las suspensiones es una sal amónica de ácido poliacrílico (Duramax D3005, Rohm and Hass, EE.UU.), suministrado como disolución acuosa con un contenido en materia activa del 35 % en peso. A partir de estos materiales y utilizando agua desionizada como fase continua, se han preparado suspensiones al 30 % en volumen de sólidos con proporciones al 90:10 y 80:20 %vol. de circonón y circona, tanto para la TZ-3YS como para la TZ-3YS-E. En todos los casos se ha adicionado la cantidad de defloculante necesaria para alcanzar la máxima dispersión de cada polvo.

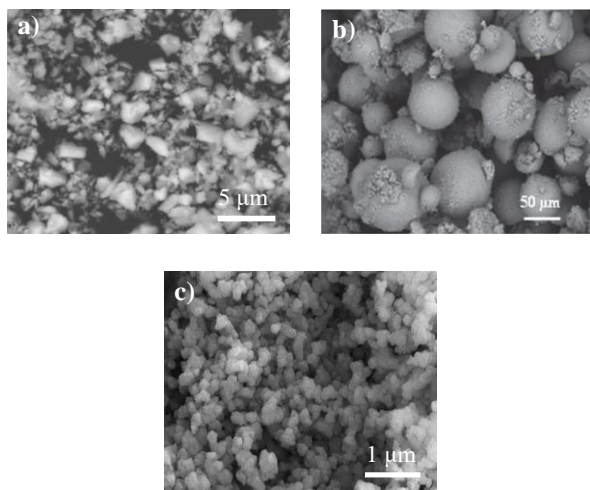


Figura 1. Micrografías de los polvos comerciales utilizados como materias primas: circonón (a), circona TZ-3YS (b) y circona TZ-3YS-E (c).

Se ha realizado un estudio reológico de las diferentes suspensiones preparadas, registrando las distintas curvas de flujo mediante un reómetro MARS (HAAKE, Thermo Scientific, Alemania) con sensor DC60/2°, a una temperatura constante de 25 °C y una velocidad de cizalla controlada (de 0 s^{-1} a 1000 s^{-1} en 300 s manteniendo la máxima velocidad de cizalla durante 60 s y, de 1000 s^{-1} a 0 s^{-1} en 300 s). La optimización de las suspensiones se ha llevado a cabo mediante sonicación

por ultrasonidos hasta la máxima mejora de sus propiedades reológicas utilizando una sonda de ultrasonidos (UP400S, dr. Hielscher, Alemania) para dicho proceso.

Por un lado, las suspensiones optimizadas tras la sonicación se han utilizado para la fabricación de piezas sólidas compactas a través del colaje en moldes permeables de forma cilíndrica, permitiendo así la eliminación del agua por capilaridad y produciendo la contracción de las piezas. Con esta técnica de conformado coloidal se consiguen piezas en verde listas para ser sometidas a un proceso de sinterización isothermal, el cual se realiza a distintas temperaturas para determinar la temperatura óptima para alcanzar la mayor densidad del material.

Además, la morfología y estructura de las piezas densificadas se observó mediante microscópica electrónica de barrido (MEB), utilizando un microscopio electrónico de emisión de campo MEB-EC Hitachi S-4700 type-I (Japón). Las densidades relativas se han obtenido por inmersión en agua, considerando los valores de 4.62 g/cm^3 y 4.78 g/cm^3 como los valores de densidad teórica para los materiales con relaciones en volumen de circonón/ circona de 90:10 y 80:20, respectivamente.

Por otro lado, se han realizado ensayos de proyección por SPS empleando las suspensiones con TZ-3YS preparadas a un contenido en sólidos del 10 %vol. como material de aporte para SPS, utilizando una antorcha de plasma monocátodo (F4-MB, Oerlikon Metco, Suiza) acoplada a un robot industrial (IRB 1400, ABB, Suiza), con el objetivo de evaluar la microestructura del recubrimiento obtenido y determinar la viabilidad del uso de estas suspensiones en esta técnica de proyección. Para la deposición de los recubrimientos, se ha empleado una serie de condiciones de proyección estándar [2].

3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

El estudio del comportamiento reológico de las suspensiones preparadas se realizó a partir de las curvas de flujo representadas en la Figura 2, donde constan los resultados obtenidos a 0 minutos de aplicación de ultrasonidos, es decir, recién preparadas, y tras un minuto de sonicación, cuando se consigue en todos los casos la máxima mejora de sus propiedades reológicas. Esta optimización permite obtener suspensiones estables con tixotropías apenas apreciables en comparación a las iniciales y unos menores esfuerzos de cizalla que corresponden con una disminución de la viscosidad del fluido. Desde un punto de vista económico, la aplicación de solo un minuto de sonicación implica una importante reducción de costes en caso de que se llegue a aplicar a nivel industrial, donde el consumo de electricidad para procesos de sonicación puede llegar a ser muy costoso.

Comparando las suspensiones a cero minutos de sonicación con un 90 %vol. de circonón con las de un 80 %vol. se puede observar la dependencia de la cantidad de circona con el mayor o menor grado de tixotropía,

indicando cómo un incremento en la cantidad de circona puede producir un aumento en la tixotropía, la cual se puede reducir en estos casos con un minuto de sonicación. Por otra parte, se pueden observar esfuerzos de cizalla muy parecidos en todos los casos, incluso en las suspensiones con diferente tipo de circona, indicando que las viscosidades de las suspensiones vienen determinadas principalmente por el circón.

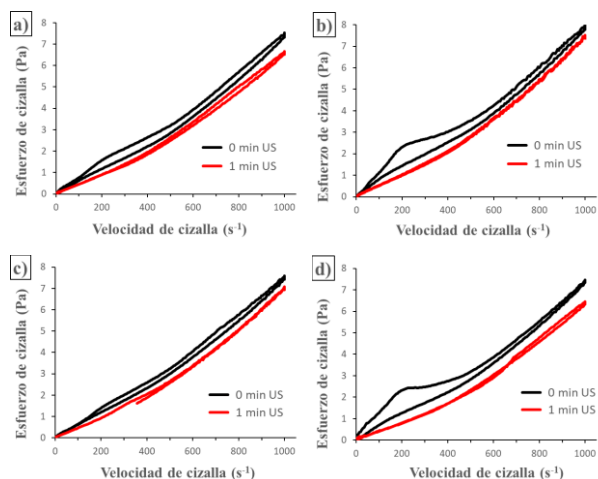


Figura 2. Curvas de flujo de las suspensiones al 30 % vol. de sólidos con proporciones en volumen de circón y TZ-3YS-E al 90:10 (a) y 80:20 (b) respectivamente y de circón y TZ-3YS al 90:10 (c) y 80:20 (d) respectivamente, a 0 y 1 minuto de aplicación de ultrasonidos en todos los casos.

Las densidades obtenidas tras la fabricación de las piezas y su posterior sinterización se representan en la Figura 3.

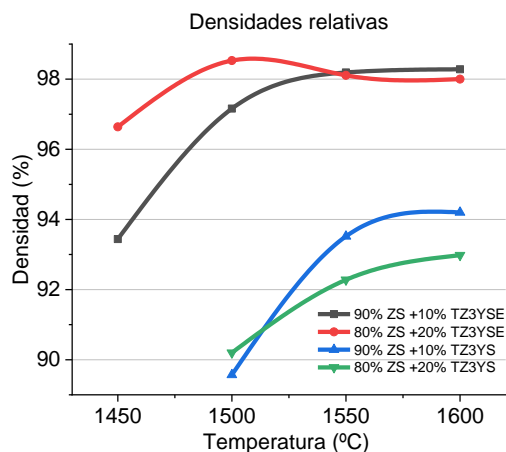


Figura 3. Densidades relativas en función de las densidades teóricas de las piezas conformadas a diferentes temperaturas de sinterización. (ZS: circón)

Las piezas que contienen TZ-3YS-E alcanzan una temperatura óptima de sinterización de entre 1500 y 1550 °C, donde se consiguen unos máximos de densidad en torno al 98 %, mientras que la temperatura óptima de sinterización de las piezas que contienen TZ-3YS se encuentra entre 1550 y 1600 °C, alcanzando densidades del 94 % para la formulación al 90:10 y del 93 % para la formulación al 80:20. Estas densidades indican que,

para una misma temperatura, las piezas fabricadas a partir de las suspensiones con circón y TZ-3YS-E permiten obtener materiales más densos en comparación a los obtenidos a partir de circón y TZ-3YS, además de obtener una densidad bastante aceptable para estos materiales.

Las microestructuras obtenidas para los diferentes materiales se pueden observar mediante las micrografías tomadas por MEB de las distintas piezas sinterizadas en cada caso (aquellas sinterizadas a 1600°C para composiciones con TZ-3YS y a 1500°C de las piezas con TZ-3YS-E), mostrándose todas ellas en la Figura 4.

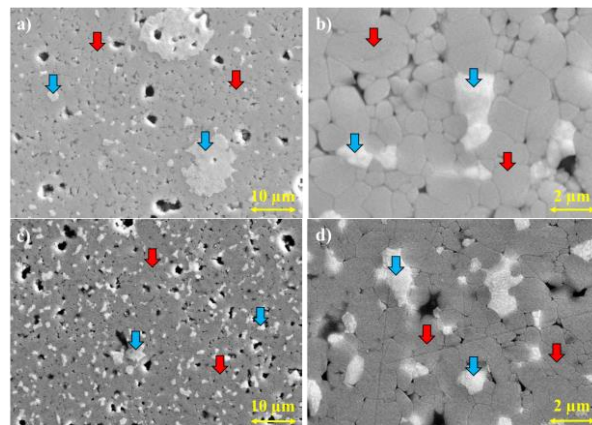


Figura 4. Micrografías de las estructuras de las piezas sinterizadas a 1600 °C de circón y TZ-3YS (a y b) y a 1500 °C de circón y TZ-3YS-E (c y d) con proporciones al 80:20 % vol. respectivamente en ambos casos.

La microestructura de las piezas que contienen TZ-3YS permite observar con claridad los bordes de grano del circón (flechas rojas) de color grisáceo, dando lugar a poros formados entre estos granos. La circona (flechas azules), de color blanco y en menor cantidad, ocupa alguno de los poros formados por los granos del circón pero, como puede observarse en las micrografías a menores aumentos (Figura 4, a y c), la presencia de aglomerados indica su mala dispersión en la microestructura, resultando en una menor densidad del material. En la microestructura de las piezas que contienen TZ-3YS-E no se diferencian con claridad los bordes de grano del circón (flechas rojas), ni los poros formados entre dichos granos, ya que en este caso la circona (flechas azules) se encuentra mucho más dispersa que en el caso anterior (no hay aglomerados), ocupando los posibles poros formados por los granos del circón. En ambos casos se pueden observar poros de gran tamaño, formados posiblemente por arranque de los granos de circona durante el proceso de pulido, necesario para la preparación de la muestra. Estos resultados pueden indicar unas mejores prestaciones, tanto térmicas, como mecánicas de los materiales que contienen TZ-3YS-E con respecto a los que contienen TZ-3YS.

Asimismo, el recubrimiento obtenido por PPS de una de las suspensiones preparadas (80:20 % vol.) se muestra en la Figura 5. En ella se observa la microestructura conocida como “de dos zonas”, en la que hay presencia

de regiones de partículas infundidas o resolidificadas rodeadas de una matriz de material fundido. Como se puede comprobar en la bibliografía sobre recubrimientos por SPS, esta microestructura es común en la deposición de suspensiones cerámicas con partículas de tamaño superior a 1 micra como es el caso del circón, mayoritario en estas formulaciones. Se obtienen espesores de entre 40 y 45 micrómetros firmemente adheridos a la capa de anclaje, que podría aumentarse incrementando el número de pasadas de la antorcha.

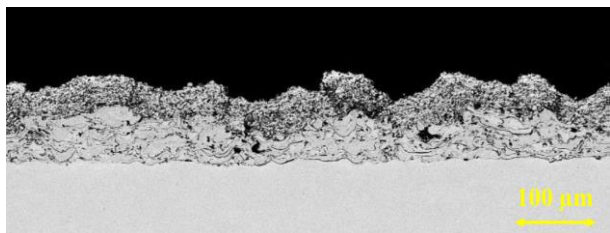


Figura 5. Micrografía del recubrimiento obtenido por proyección por plasma de la suspensión con proporción al 80:20 % vol. de circón y TZ-3YS respectivamente.

La microestructura del recubrimiento se observa con más detalle en la Figura 6, donde se pueden diferenciar zonas grisáceas correspondientes al circón (flechas verdes), fases blanquecinas, tanto de la TZ-3YS de partida como de la circona que resulta de la descomposición parcial del circón (flechas rojas) y, granos oscuros que indican la presencia de sílice amorfa (flechas azules), resultante también de dicha descomposición.

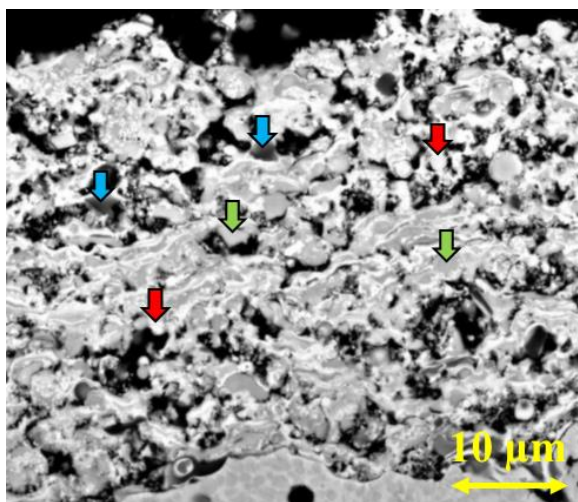


Figura 6. Micrografía a mayor aumento del recubrimiento con proporciones al 80:20 % peso de circón y TZ-3YS respectivamente.

4.- CONCLUSIONES.

Se han optimizado las propiedades reológicas de suspensiones de mezclas circón-circona preparadas a un contenido total en sólidos del 30 % en volumen, con la aplicación de 1 min de ultrasonidos.

Las densidades finales obtenidas en las piezas coladas y sinterizadas son mayores para los materiales compuestos de circón y TZ-3YS-E, alcanzando densidades relativas en torno al 98 % entre 1500 y 1550°C en ambas formulaciones (90:10 y 80:20). Estas densidades son muy superiores a las obtenidas cuando se utiliza el otro tipo de circona (TZ-3YS). Las microestructuras observadas al microscopio corroboran estos resultados, obteniendo una microestructura para el material que contiene TZ-3YS-E mucho más homogéneo, donde la circona está bien dispersa, sin aglomerados y con baja porosidad.

Los recubrimientos producidos mediante PPS demuestran que la utilización de estas mezclas es viable para la técnica, obteniendo materiales con microestructuras homogéneas y con buena adherencia, similares a los obtenidos tradicionalmente para recubrimientos de Y-TZP.

Estos resultados implican que, a falta de una caracterización térmica de las muestras (pieza y recubrimiento), el material propuesto para la sustitución o, en este caso, la complementación a la Y-TZP, es aceptable y puede suponer una mejora de propiedades con respecto a materiales únicamente de Y-TZP, abaratando los costes de fabricación.

5. AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos RTI2018-099033-B-C31 y C33 (MCIU/AEI/FEDER, UE).

6.- REFERENCIAS.

- [1] W. Fan, Y. Bai, "Review of suspensions and solution precursor plasma sprayed thermal barrier coatings", *Ceram. Int.* 42 (2016) 14299-14312.
- [2] E. Cañas Recacha, "Deposición de recubrimientos bioactivos mediante proyección térmica por plasma a partir de distintos materiales de aporte, (Tesis Doctoral)", Escuela de doctorado de la Universitat Jaume I. Universitat Jaume I Castellón de la Plana. Enero 2021.
- [3] X. Q. Cao, R. Vassen, D. Stoeber, "Ceramic materials for thermal barrier coatings", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24 (2004) 1-10.
- [4] A. J. Villavieja, "Circona estabilizada con itria: Obtención y caracterización (Tesis Doctoral)", Escuela técnica superior de ingeniería industrial. Universidad de Málaga. Octubre 2015.
- [5] P. Chráska, K. Neufuss, H. Herman, "Plasma Spraying of Zircon", *J. Thermal Spray Technol.* 6(4), (1997), 445-448.
- [6] A. Kaiser, M. Lobert, R. Telle, "Thermal stability of zircon (ZrSiO₄)", *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 2199-2211.
- [7] R. Moreno, J.S. Moya, J. Requena, "Slip casting of zircon", *J. Mater. Sci. Lett.* 5 (1986) 127-128.
- [8] G. Suárez, S. Acevedo, N.M. Rendtorff, L.B. Garrido, E.F. Aglietti, "Colloidal processing, sintering and mechanical properties of zircon (ZrSiO₄)", *Ceram. Int.* 41 (2015) 1015-1021.