

Estudio mediante técnicas interferométricas de las propiedades tribológicas de recubrimientos de ZrO_2 obtenidos por proyección térmica

J.M. Guilemany*, S. Armada* y J.M. Miguel*

Resumen

Las barreras térmicas poseen unas propiedades mecánicas y tribológicas limitadas. Los tratamientos térmicos de sinterizado pueden utilizarse como una posible solución para su mejora. En el presente trabajo se evalúa la evolución de diversas propiedades tribológicas y mecánicas, a diferentes tiempos de sinterización, a temperatura de 1.000 °C. Se observa que el sinterizado produce un aumento de la resistencia al desgaste, de la dureza y del módulo de Young. A partir de los ensayos *ball-on-disk*, realizados utilizando un par friccionante de ZrO_2 y de acero, se han estudiado los mecanismos de desgaste dominantes para cada uno de los pares friccionantes. Se ha observado que la delaminación entre partículas y la fractura frágil durante el proceso de desgaste son los mecanismos principales que controlan el proceso. Los caminos de desgaste estudiados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) e interferometría de barrido de luz blanca (SWLI) han permitido cuantificar el desgaste en cada uno de los casos. A fin de poder estudiar los recubrimientos de ZrO_2 mediante SEM y SWLI ha sido necesario realizar una metalización con oro para así aumentar la conductividad eléctrica y reflectividad de las muestras.

Palabras clave

Barreras térmicas. Proyección térmica. Propiedades tribológicas. Interferometría. Sinterizado.

Study of the tribological properties of ZrO_2 obtained by thermal spraying using the interferometric microscopy

Abstract

Thermal barrier coatings have a limited mechanical and tribological properties. The sintering thermal treatments can be used to improve these properties. In the present paper the evolution of some mechanical and tribological properties with different time of sintering at 1000 °C is evaluated. It was observed that the sintering thermal treatment produce an increase of the wear resistance, the hardness and the Young modulus. The Ball on disk tests were done using a sliding pair of ZrO_2 and steel and the main wear mechanisms for each case were studied. It was observed that the intersplat delamination and the brittle fracture where the main wear mechanisms during sliding process. The wear tracks were studied with scanning electron microscopy (SEM) and scanning white light interferometry (SWLI) so as to quantify the wear for each case. It was necessary to do a gold sputtering to increase the electric conductivity and reflection of the ZrO_2 samples for their study by SEM and SWLI respectively.

Keywords

Thermal barrier coatings. Thermal spraying. Tribological properties. Interferometry. Sintering.

1. INTRODUCCIÓN

Las barreras térmicas (TBC) están formadas por una capa de anclaje metálica y una capa superior cerámica^[1]. La capa de anclaje debe evitar la oxidación interna del sustrato debido a la formación de

una capa protectora (normalmente Cr_2O_3 o Al_2O_3) y mejorar la adherencia de la capa cerámica. La capa cerámica tiene como objetivo principal aislar térmicamente el sustrato para poder alcanzar mayores temperaturas de trabajo y reducir el consumo de combustible. Las barreras térmicas se obtienen

(*) Centro de Proyección Térmica (CPT). Ingeniería de Materiales. Dept. de Ingeniería Química y Metalurgia. Universitat de Barcelona. C/ Martí i Franqués, 1. E-08028 Barcelona (España).

normalmente por proyección de plasma, donde el polvo es introducido en la llama de plasma que le aporta una energía cinética y térmica óptima. Esta técnica da lugar a un recubrimiento con alta porosidad en la capa cerámica. La porosidad en el cerámico reduce sus propiedades mecánicas, pero es necesaria porque las TBC deben soportar choques térmicos y la exposición a altas temperaturas. Los poros y las microgrietas relajan las tensiones y aumentan la vida de estos recubrimientos.

La ZrO_2 es ampliamente utilizada como capa cerámica debido a su excelente comportamiento a altas temperaturas (baja difusividad y alto coeficiente de expansión térmica). Las propiedades mecánicas de la ZrO_2 son pobres debido a la presencia de alta porosidad. Para mejorar las propiedades mecánicas se han realizado diversos tratamientos térmicos de sinterizado, evaluándose los volúmenes perdidos tras los ensayos de erosión y fricción.

La interferometría de luz blanca (SWLI)^[2] es una sofisticada técnica que ha permitido evaluar el volumen perdido tras los ensayos de fricción. Esta microscopía tiene una resolución lateral similar a la de un microscopio óptico, pero cuenta con una resolución vertical de aproximadamente 1 nm. Así ha sido posible medir la profundidad del camino de desgaste y el volumen perdido con alta fiabilidad.

El uso de SWLI para evaluar el daño producido sobre muestras cerámicas tiene problemas debido a la baja reflectividad de estas muestras y es por lo que se realizó un metalizado con oro sobre los recubrimientos^[3 y 4] para así poder alcanzar la reflectividad suficiente que permitía analizar el desgaste producido.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las barreras térmicas obtenidas consisten en una capa de anclaje de Ni20 % Cr (150 μm) y un recubrimiento de ZrO_2 estabilizada con 8 % en peso de Y_2O_3 como capa cerámica (200 μm). La distribución del tamaño de partícula de los polvos de partida se midió con un difractor láser (Microtrac modelo X100/SRA 150) en medio dispersivo de agua destilada. El tamaño de partícula medio para el polvo de NiCr es de 28 μm y de 31 μm para el ZrO_2 . Los recubrimientos se han obtenido con una pistola de proyección de plasma atmosférico F4 y un equipo Plasma-Technik A-3000S en el CPT (Centro de Proyección Térmica) de la Universidad de Barcelona.

Las muestras, después de la proyección térmica, fueron sinterizadas en un horno a diferentes tiem-

pos (6, 9, 12, 18 h) a una temperatura constante de 1.000 °C. La sección transversal de los recubrimientos se ha estudiado mediante un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM-5310) a 20 kV.

La medida de las microdurezas se realizó mediante un microdurómetro Matzusawa MXT-OX a 100 g. La medida del módulo de Young de los recubrimientos se realizó por microindentación con cargas de 300 g.

Los ensayos de fricción se realizaron con un sistema *ball-on-disk* (BoD) según la norma ASTM G99-90. Se utilizó una bola de ZrO_2 de 10 mm de diámetro y una bola de acero martensítico de 11 mm de diámetro. Las condiciones del experimento se mantuvieron constantes, siendo la temperatura y la humedad relativa de 20 °C y Hr=15-20 %. El diámetro de huellas fue de 16 mm, velocidad de deslizamiento de 0,11 ms^{-1} , carga $F=15$ N y rugosidad $Ra=0,2$ μm . Durante el ensayo se midió el coeficiente de fricción, a partir de la utilización de los últimos 200 m de deslizamiento, así como la energía disipada, calculada a partir del área comprendida bajo la curva de la representación gráfica entre el coeficiente de fricción vs distancia de deslizamiento. La medida del volumen perdido así como la profundidad y anchura del camino de desgastese realizó mediante SWLI (Zygo NewView 100).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El valor del coeficiente de fricción para el recubrimiento de ZrO_2 con bola de acero es de 0,574, mientras que la energía disipada de 9,20 kJ. El coeficiente de fricción con bola de ZrO_2 es de 0,767 frente a un valor de energía disipada de 11,60 kJ. En las figuras 1 y 2 se muestran las curvas de coeficiente de fricción.

Los parámetros de desgaste cuantificados mediante las imágenes 3D de la interferometría de barrido de luz blanca muestran que existe una alta rugosidad en los caminos de desgaste debido al comportamiento frágil de este recubrimiento (Fig. 3).

En el caso del par friccionante de acero el desgaste es bajo. La figura 3 muestra pequeñas zonas desgastadas donde existe una eliminación del recubrimiento como consecuencia de la fractura aislada causada por fenómenos de fatiga que ocurren con facilidad en este sistema debido a su alta fragilidad. No se observa un mecanismo claro de abrasión ya que la dureza de la bola de acero (585 Vickers) no es significativamente superior a la del

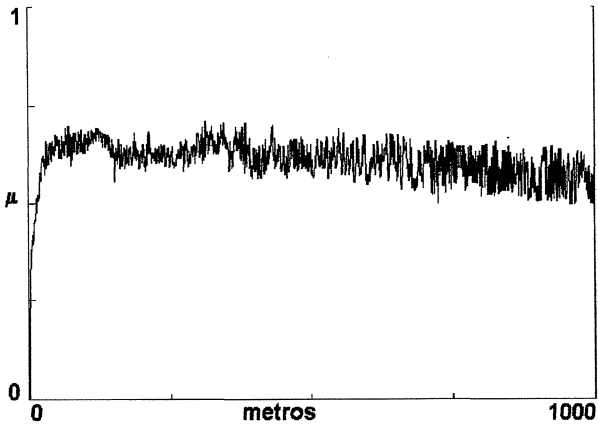


Figura 1. Coeficiente de fricción del recubrimiento recubrimiento ento de ZrO_2 con una bola de acero.

Figure 1. Friction coeficient of a ZrO_2 coating with a ball of steel.

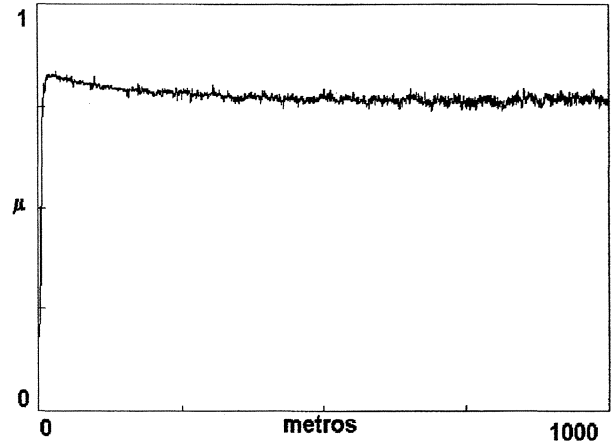


Figura 2. Coeficiente de fricción del recubrimiento de ZrO_2 con una bola de ZrO_2 .

Figure 2. Friction coeficient of a ZrO_2 coating with a ball of ZrO_2 .

recubrimiento (440 Vickers). El estudio realizado permite concluir que no existen fenómenos importantes de adhesión entre el recubrimiento y la bola de acero y, en consecuencia, este mecanismo de desgaste no es fundamental lo que conlleva a que

se produjera, una baja cantidad de desgaste en el recubrimiento. La razón de la baja adhesión entre acero y recubrimiento se debe a la incapacidad de formar microsoldaduras debido a la baja solubilidad de estos dos materiales.

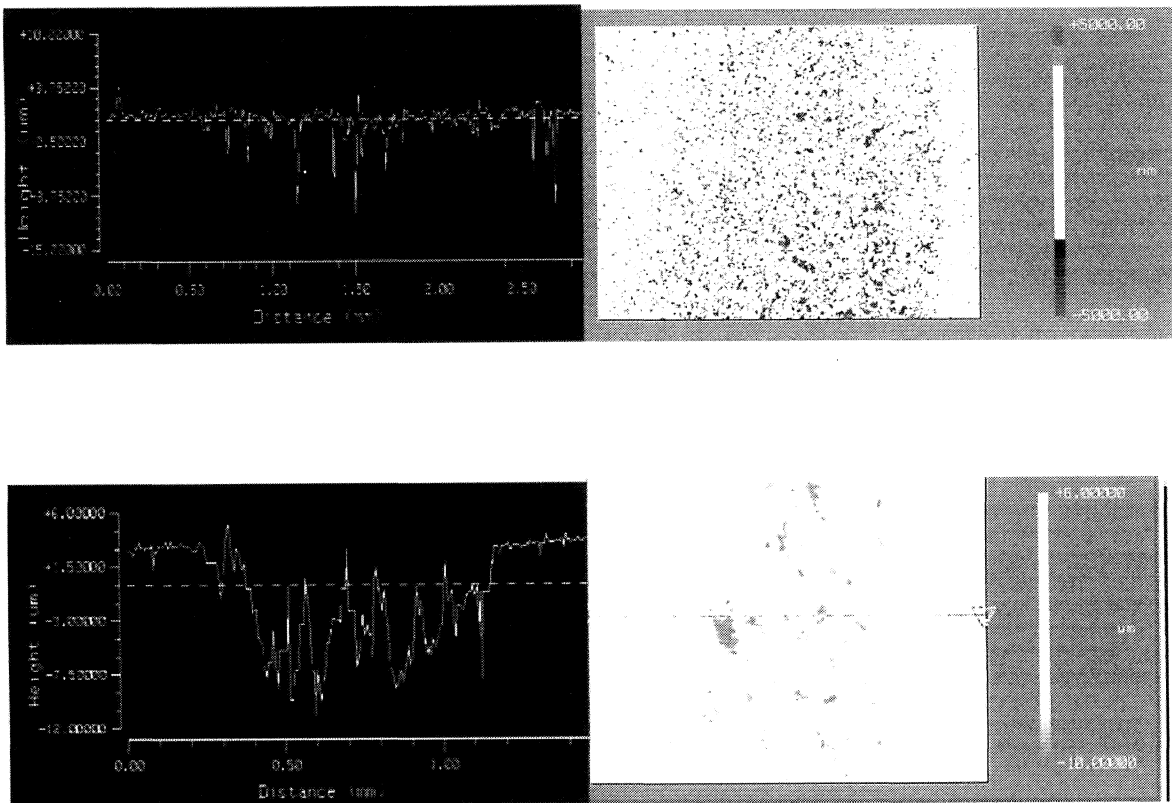


Figura 3. Perfiles del camino de desgaste obtenidos mediante SWLI para la muestra sin tratamiento térmico con una bola de acero (imagen superior) y de ZrO_2 (imagen inferior).

Figure 3. Wear track profiles obtained by SWLI of an as sprayed sample with a ball of steel (upper image) and a ball of ZrO_2 (lower image).

Por el contrario, cuando el par friccionante es la bola de ZrO_2 , se observa una morfología del camino de desgaste totalmente diferente dando lugar a una mayor rugosidad. La mayor dureza de esta bola (1.300 Vickers) produce una alta abrasión sobre el recubrimiento pero, además, se produce un desgaste por delaminación sobre el recubrimiento. La superficie del recubrimiento desgastado se muestra en la figura 4, donde se observa una morfología de desgaste frágil. El mecanismo de desgaste por delaminación se produce en recubrimientos de alta porosidad o con baja cohesión como es el caso de los TBCs con una porosidad de alrededor del 13 %, donde es factible la propagación de grietas a través de los límites de partícula^[5]. La figura 5 muestra el detritus donde se puede ver, aparte de gran cantidad de partículas de tamaño muy fino producidas por fenómenos de abrasión, grandes láminas de un tamaño de alrededor de 100 μm como consecuencia de la delaminación entre partículas.

El tratamiento térmico de sinterización provoca un aumento de la dureza sobre las muestras así como un aumento del módulo de Young (Tabla I). La explicación frente a estas tendencias se atribuye al efecto de sellado que se produce en los poros y en las grietas a causa de la difusión que tiene lugar a esta temperatura. Los valores obtenidos en todos los casos son menores que los del material conformado por medio de procesos de compactación y sinterización, que tiene una microdureza de 1.300 Vickers y un módulo de Young de 220 GPa^[6]. Esto se debe a que los tratamientos térmicos no logran eliminar totalmente la porosidad y las grietas.

La tabla II muestra los datos correspondientes al ensayo de fricción realizado con una bola de

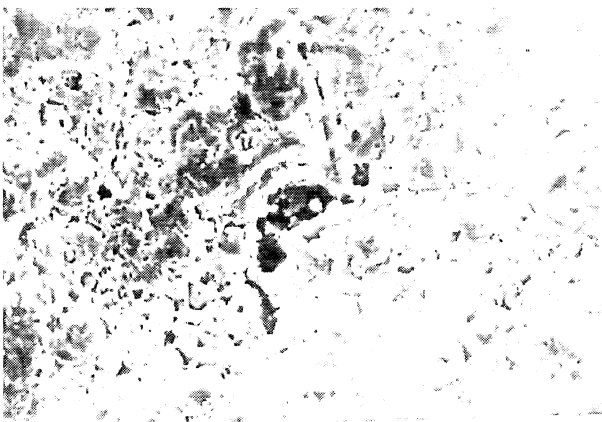


Figura 4. Morfología de la zona desgastada por la bola de ZrO_2 . Se muestra la rotura frágil que tiene lugar.

Figure 4. Morphology of the wear area by the ball of ZrO_2 . It is observed brittle fracture.

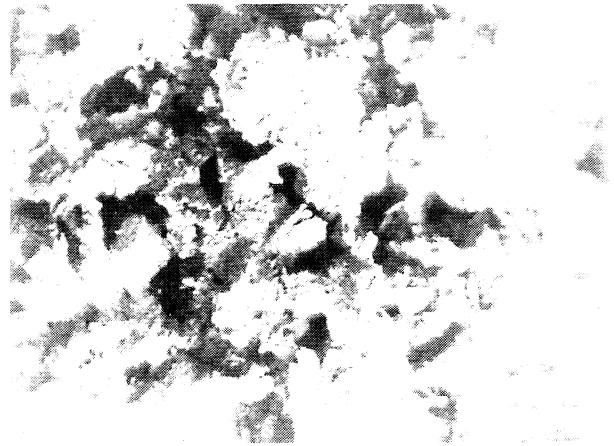


Figura 5. Análisis del detritus. Está constituido, principalmente, por láminas.

Figure 5. Debris analysis. It is mainly composed by lamellas.

ZrO_2 para evaluar el efecto de la sinterización de las TBCs de ZrO_2 sobre parámetros de desgaste, tales como el coeficiente de fricción, la energía disipada, el volumen perdido y la profundidad y anchura de los caminos de desgaste. Puede observarse que el sinterizado produce una mejora en todos los parámetros de desgaste (profundidad, anchura del camino y volumen perdido), pero no existe variación significativa en el coeficiente de fricción ni en la energía disipada.

4. CONCLUSIONES

- El uso de la microscopía interferométrica en los recubrimientos de ZrO_2 ha sido posible como consecuencia de realizar un metalizado con oro sobre su superficie libre.
- La microscopía interferométrica permite obtener valores precisos de desgaste que permiten una mejor comprensión de los mecanismos de desgaste que han tenido lugar.

Tabla I. Evolución de la dureza y del módulo de Young con el tiempo de sinterizado

Table I. Evolution of the hardness and Young modulus with the sintering time

Tiempo de sinterizado a 1.000 °C	Microdureza (HVN _{0,1})	Módulo de Young (GPa)
Sin tratamiento	440	76
3 h	531	149
6 h	800	No se realizó
18 h	930	205

Tabla II. Datos de desgaste

Table II. Wear data

Tiempo de sinterizado (h)	Vol. perdido (mm ³)	Profundidad camino (μm)	Anchura del camino (mm)	Coefficiente de fricción	Energía disipada (kJ)
0	0,171	11,1	0,91	0,767	11,60
6	0,135	8,2	0,82	0,767	11,65
9	0,126	7,9	0,81	0,750	11,50
12	0,113	7,4	0,80	0,780	11,60
18	0,109	7,2	0,79	0,755	11,54

- El desgaste de los recubrimientos de ZrO₂ con un par friccionante de acero es, relativamente, bajo debido a la ausencia de los mecanismos de adhesión y abrasión.
- Las bajas propiedades mecánicas de la zirconia pueden ser mejoradas tras un tratamiento de sinterizado que produce un aumento de la dureza así como de la resistencia al desgaste.
- El coeficiente de fricción no experimentó variación en función de los tratamientos térmicos realizados.
- El estudio microestructural del camino de desgaste y del detritus producido durante la fricción del recubrimiento con una bola de ZrO₂ indica la existencia de dos mecanismos de desgaste principales: fractura frágil del recubrimiento y delaminación entre partículas.
- Existe una relación entre el endurecimiento del recubrimiento y la evolución del volumen perdido por el recubrimiento, siendo éste menor cuando aumenta la dureza.

Agradecimientos

Con el soporte del Comisionado para Universidades e Investigación de la Generalitat de Catalunya 1999SGR00051.

S. Armada quiere agradecer a la Generalitat de Catalunya la concesión de una beca de finalización de tesis doctoral TDOC en el marco del II Plan de Investigación 1997-2000.

J.M. Miguel quiere agradecer a la Universidad de Barcelona la concesión de la beca de formación d'investigadors del programa propi UB.

REFERENCIAS

- [1] R.L. JONES, *Thermal barrier coatings*. Metallurgical and ceramic protective coatings, Edited by K.H. Stern, Published by Chapman&Hall, London, 1996, pp.194-235.
- [2] J.M. GUILMANY, J.M. DE PACO, J.R. MIGUEL y J.A. CALERO, *Proc. 15th International Thermal Spray Conference*, Christian Coddet (Eds.), ASM International, Nice, France, 1998, pp.741-746.
- [3] S. ARMADA. Tesis doctoral, Departamento de Ingeniería y Metalurgia, Universitat de Barcelona, 2001.
- [4] J.M. GUILMANY, S. ARMADA y J.M. MIGUEL, *Thermal Spray Technol.* (Pendiente de publicación).
- [5] K. FURUKUBO, S. OKI y S. GOHDA, *Relationship between wear and microstructures of ceramic spray coatings*, *Proc. Int. Thermal Spray Conference & Exposition*, ASM International, Orlando (Florida), EE.UU., 1992, pp. 705-709.
- [6] S.M. HSY y M.C. SHEN, *Wear* 200 (1996) 154-175.