



UNIVERSITAT
JAUME·I

TESIS DOCTORAL

Escuela de Doctorado
Programa de doctorado en Tecnologías Industriales y Materiales

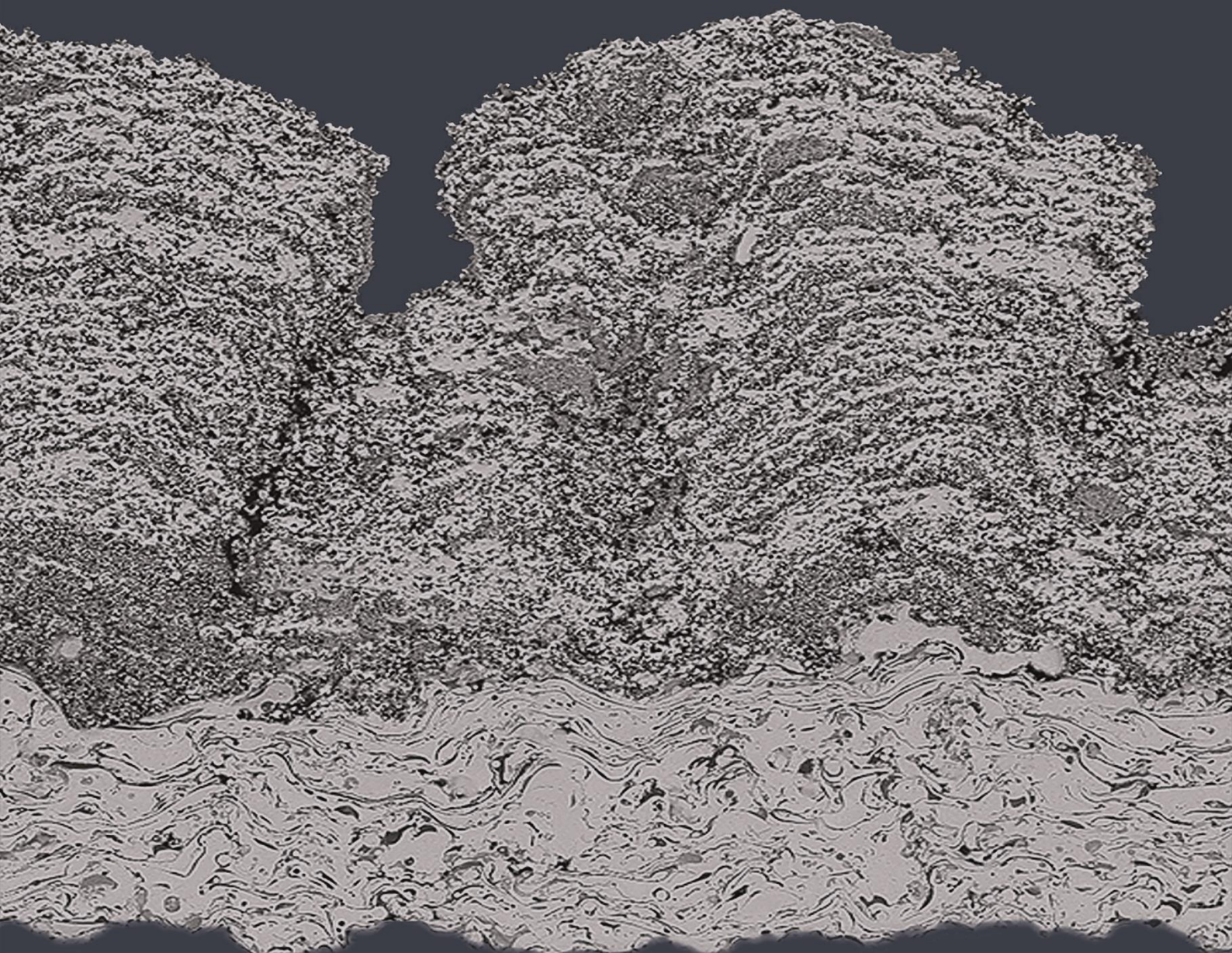
Diseño de recubrimientos porosos basados en circona mediante proyección térmica por plasma de suspensiones concentradas

Presentada por:

Víctor Carnicer Cervera

Codirigida por: Dra. M^aJosé Orts y Dr. Rodrigo Moreno

Castellón, noviembre de 2021





UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓ

Escuela de Doctorado de la Universitat Jaume I

Programa de doctorado en Tecnologías Industriales y Materiales

DISEÑO DE RECUBRIMIENTOS POROSOS BASADOS EN CIRCÓN MEDIANTE PROYECCIÓN TÉRMICA POR PLASMA DE SUSPENSIONES CONCENTRADAS

Memoria presentada por Víctor Carnicer Cervera para optar al grado de doctor por la Universitat Jaume I

Doctorando:

**VICTOR|
CARNICER
|CERVERA** Firmado digitalmente por VICTOR|CARNICER|CERVERA
Fecha: 2021.09.16 13:16:54 +01'00'

Fdo:

Víctor Carnicer Cervera

Directores:

**ORTS TARI
MARIA
JOSE -
21984098P** Firmado digitalmente por ORTS TARI MARIA JOSE - 21984098P
Fecha: 2021.09.16 16:59:38 +02'00'

Fdo:

Dra. María José Orts Tarí

Firmado por MORENO BOTELLA RODRIGO MARIA - DNI 50308708A el día 15/09/2021 con un certificado emitido por AC Sector Público

Fdo:

Dr. Rodrigo Moreno Botella

Castellón de la Plana, noviembre 2021

En la realización del presente trabajo de investigación se ha contado con diferentes tipos de financiación para la obtención de recursos, la realización de actividades formativas, cursos y estancias de investigación y la participación en diferentes congresos. Así, se ha contado con la financiación y ayudas siguientes:

- Proyecto “Nuevas barreras térmicas con funcionalidad autosellante obtenidas mediante proyección por plasma (AUTOPLASMA)”. Financiación: Convocatoria de proyectos de I+D+i “Retos a la investigación”, del programa estatal de I+D+i orientada a los retos de la sociedad, en el marco del plan estatal de investigación científica, técnica y de innovación de la convocatoria del 2015 del Ministerio de Economía y Empresa (MINECO). Código: MAT2015-67586-C3-1-R y 2-R. Duración: 01/01/2016 hasta 30/06/2019.
- Ayuda predoctoral para la formación de personal investigador de la Universitat Jaume I de Castelló (FPI-UJI). Financiación: Convocatoria de ayudas predoctorales para la formación de personal investigador en el marco del plan de Promoción a la Investigación de la Universitat Jaume I para el año 2017. Código: PREDOC/2017/5. Duración: 01/03/2018 hasta 28/02/2021
- Proyecto “Nuevos recubrimientos con propiedades aislantes basados en aerogeles proyectables por plasma (AEROPLASMA). Financiación: Convocatoria de ayudas para la realización de proyectos de investigación científica i desarrollo tecnológico, para el personal docente e investigador de la convocatoria del 2017 de la Universidad Jaume I. Código: UJI-B2017-77. Duración: 01/01/2018 hasta 31/12/2020.
- Proyecto “Piezas y recubrimientos cerámicos avanzados de elevadas prestaciones térmicas y mecánicas a partir de disoluciones y suspensiones precursoras (ACCESO)”. Financiación: Convocatoria de proyectos de I+D+i “Retos a la investigación”, del programa estatal de I+D+i orientada a los retos de la sociedad, en el marco del plan estatal de investigación científica y técnica y de innovación de la convocatoria del 2018 del Ministerio de Ciencias, Innovación y Universidades (MCIU). Código: RTI2018-099033-B-C31 y C33. Duración: 01/01/2019 hasta 31/12/2021.
- Ayudas para la realización de estancias temporales en otros centros de investigación para el personal docente e investigador dentro del plan 2018 de promoción a la investigación de la Universitat Jaume I.
- Ayudas dirigidas a estudiantes de la Escuela de Doctorado de la Universitat Jaume I para la realización de actividades de carácter formativo (convocatoria 2017).
- Bolsas de viaje de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio (SECV) para la asistencia al V Congreso Hispano-Luso y LVI Congreso de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.



Licencia CC Reconocimiento – No comercial – Compartir igual (BY-NC-SA)

*A mis padres por su apoyo y confianza,
a mis hermanos por estar siempre presentes
y a Carla por estar a mi lado*

El presente trabajo de tesis doctoral se ha realizado mediante la modalidad de compendio de publicaciones en revistas científicas indexadas de alto índice de impacto. A continuación, se detalla la relación de publicaciones recogidas en este trabajo en orden cronológico.

- V. Carnicer, C. Alcazar, E. Sánchez, R. Moreno. Aqueous suspension processing of multicomponent submicronic Y-TZP/Al₂O₃/SiC particles for suspension plasma spraying. *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 2430–2439. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2018.01.006.
- V. Carnicer, M.J. Orts, R. Moreno, E. Sánchez. Microstructure assessment of suspension plasma spraying coatings from multicomponent submicronic Y-TZP/Al₂O₃/SiC particles. *Ceram. Int.* 44 (2018) 12014–12020. doi:10.1016/j.ceramint.2018.03.186.
- V. Carnicer, M.J. Orts, R. Moreno, E. Sánchez. Influence of solids concentration on the microstructure of suspension plasma sprayed Y-TZP/Al₂O₃/SiC composite coatings. *Surf. Coatings Technol.* 371 (2019). doi:10.1016/j.surfcoat.2019.01.078.
- V. Carnicer, F. Martinez-Julian, M.J. Orts, E. Sánchez, R. Moreno. Effect of fructose-containing feedstocks on the microstructure of multicomponent coatings deposited by suspension plasma spraying. *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 3433–3441. doi: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.01.078
- V. Carnicer, M.J. Orts, R. Moreno, E. Sánchez. Engineering zirconia coating microstructures by using saccharides in aqueous suspension plasma spraying feedstocks. *Ceram. Int.* 46 (2020) 23749–23759. doi:10.1016/j.ceramint.2020.06.149.
- V. Carnicer, C. Alcázar, M.J. Orts, E. Sánchez, R. Moreno. Microfluidic rheology: A new approach to measure viscosity of ceramic suspensions at extremely high shear rates. *Open Ceram.* 5 (2021) 100052. doi:10.1016/j.oceram.2020.100052. Mención: Premio “Young Ceramists in the Spotlight 2021” de ECerS Open Access Journal (Open Ceramics).
- Borrell A, Carpio P, Salvador MD, Mataix DB, Carnicer V, Orts Tarí MJ. Modification of the Properties of Al₂O₃/TZ-3YS Thermal Barrier Coating by the Addition of Silicon Carbide Particles and Fructose. *Coatings.* 2021; 11(4):387. https://doi.org/10.3390/coatings11040387.
- V. Carnicer, E. Cañas, M.J. Orts, E. Sánchez. Feasibility of incorporating silica aerogel in atmospheric plasma spraying coatings. *Ceram. Int.* 47 (2021) 26157–26167. doi:10.1016/j.ceramint.2021.06.023.

La presente tesis cuenta con la aceptación de todos los coautores de las publicaciones presentadas y su renuncia expresa a presentarlas como parte de otra tesis doctoral, tal y como se puede observar en el capítulo 9. Anexos.

Este trabajo no hubiera sido posible sin la estimable ayuda y colaboración de las diferentes entidades, amigos y compañeros. En primer lugar, me gustaría agradecer al Instituto Universitario de Tecnología Cerámica (IUTC) de la Universitat Jaume I (UJI), a la Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (AICE) y al Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, los cuales me han facilitado todos los recursos y materiales que disponen para mi formación como doctor.

A continuación, quiero dar mi más sincero agradecimiento a mis directores de tesis la Dra. María José Orts Tarí, el Dr. Rodrigo Moreno Botella y a mi tutor, el Dr. Enrique Sánchez Vilches, que para mí ha sido como un director más. Además, quiero destacar la oportunidad que me ofrecieron para trabajar con ellos y su motivación para emprender este largo camino. Asimismo, quiero agradecerles su amabilidad, el esfuerzo personal, su excelente guía y valiosas aportaciones durante estos años, que han servido para la consecución de este trabajo.

También quiero agradecer especialmente a mis compañeros del grupo de investigación en proyección térmica del IUTC, a Eugeni Cañas por los buenos momentos y tantos ratos pasados en el laboratorio de proyección térmica y a Fernando Martínez por el trabajo en el laboratorio, charlas y anécdotas divertidas. A Sonia Sales y Ana López por su apoyo, consejos y momentos durante tantas comidas en la cantina de la Universidad. A los compañeros del departamento de reología del IUTC por los momentos en el laboratorio y todos los almuerzos vividos, y a los departamentos de caracterización físico-estructural y el área de tecnologías y ciencias de la información por su gran ayuda y paciencia conmigo. Tampoco quiero olvidarme de los compañeros que han colaborado de forma directa o indirecta del grupo de Síntesis y Procesamiento coloidal del dpto. de Cerámica del ICV, a Carmen Alcázar y María Díaz por su paciencia y enseñanzas en el laboratorio de caracterización y procesado coloidal, a Alberto Pérez por los buenos momentos pasados durante el almuerzo, y al grupo de investigación del departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales del Instituto de Tecnología de Materiales, a la Dra. María Dolores Salvador, la Dra. Amparo Borrell, al Dr. Pablo Carpio, al Dr. David Busquets y al Dr. Carlos Bloem por su inestimable ayuda y buenos momentos durante las reuniones de los proyectos coordinados. También me quiero acordar de los diferentes estudiantes a los que he tenido el placer de conocer y con quienes he compartido laboratorio, y de las buenas tardes con los amigos hechos durante mis estancias en el ICV. Indudablemente, todos ellos han contribuido a que pudiese conocer el mundo de la investigación en su totalidad y a recorrer este largo camino de la mejor forma posible.

Por último y no menos importante, me gustaría agradecer a mi familia por su apoyo incondicional y consejos durante tantos años de estudio y que culminan en la terminación de este trabajo. Concretamente, a mis padres por su cariño, apoyo y confianza por haberme dado la oportunidad de estudiar y a mis hermanos por las risas y buenos momentos vividos. También quiero agradecer a Carla por estar a mí lado, escucharme en todo momento y darme ánimos durante todos estos años.

Así pues, gracias a todos los que he tenido el placer de conocer y en algún momento habéis participado u os habéis preocupado por mí, y posiblemente he olvidado mencionar.

Muchas gracias a todos de corazón.

Los recubrimientos de barrera térmica se utilizan en los componentes metálicos de las turbinas de gas o motores de combustión para proporcionar aislamiento térmico y, junto con sistemas de refrigeración adicionales, permiten evitar la degradación y aumentar la capacidad de trabajo de dichos componentes metálicos a temperaturas similares o superiores a las de su punto de fusión. El aumento de temperatura durante la combustión permite maximizar la eficiencia energética del proceso a la vez que se disminuye el impacto medioambiental. Por este motivo, existe la necesidad de desarrollar nuevos recubrimientos de barrera térmica con mejores desempeños termomecánicos. Estos recubrimientos pueden obtenerse por diferentes técnicas, entre las que destacan las de proyección térmica por plasma atmosférico de polvos y de suspensiones, que resultan muy beneficiosas por su capacidad para fundir las partículas refractarias. La proyección de suspensiones permite utilizar partículas más finas, con lo que se consiguen recubrimientos con una microestructura laminar o columnar finamente estructurada, con una fina porosidad y homogéneamente distribuida. Sin embargo, la proyección térmica por plasma de suspensiones presenta el inconveniente de la preparación y el estricto control de las propiedades de la suspensión para obtener resultados óptimos.

El presente trabajo se centra en la obtención de recubrimientos de barrera térmica con microestructuras porosas mediante la proyección térmica por plasma de suspensiones, analizando el efecto de los parámetros de proyección, las propiedades reológicas de las suspensiones y la incorporación de componentes de refuerzo u otras fases dispersas sobre la microestructura de los recubrimientos obtenidos y sobre su conductividad térmica. Se ha puesto especial atención en la preparación y caracterización de las suspensiones, así como en maximizar su contenido en sólidos para aumentar la eficiencia del proceso de proyección. Además, se han introducido en las suspensiones diferentes materiales como sacáridos, carburo de silicio y partículas de aerogel de sílice para obtener recubrimientos con diferentes diseños microestructurales. Tras el análisis de los resultados experimentales se ha comprobado que es posible obtener recubrimientos con microestructura laminar o columnar modificando las propiedades reológicas de la suspensión que se proyecta y el tipo y concentración de aditivo empleado. Por otra parte, se ha comprobado que la eficiencia de deposición se encuentra estrechamente vinculada al contenido volumétrico en sólidos de la suspensión y que la incorporación de partículas de aerogel de sílice en las suspensiones mejora el desempeño térmico de los recubrimientos resultantes.

Tabla de contenido

| | |
|--|-------|
| FINANCIACIÓN RECIBIDA | V |
| LISTADO DE PUBLICACIONES | IX |
| AGRADECIMIENTOS | XI |
| RESUMEN | XIII |
| ÍNDICE | XV |
| ÍNDICE DE TABLAS | XVII |
| ÍNDICE DE FIGURAS | XIX |
| ABREVIATURAS | XXIII |
| CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN..... | 25 |
| 1.1 Contexto industrial | 27 |
| 1.2 Recubrimientos de barrera térmica | 29 |
| 1.2.1 Configuración de los recubrimientos de barrera térmica | 30 |
| 1.2.2 Materiales cerámicos en los recubrimientos de barrera térmica | 34 |
| 1.3 Proyección térmica | 39 |
| 1.3.1 Proyección térmica por plasma atmosférico..... | 44 |
| 1.3.2 Proyección térmica de suspensiones por plasma | 54 |
| 1.4 Procesado coloidal en las suspensiones..... | 66 |
| 1.4.1 Estabilidad de las materias primas en suspensión..... | 66 |
| 1.4.2 Comportamiento reológico de las suspensiones..... | 70 |
| 1.4.3 Parámetros que influyen en la dispersión | 73 |
| 1.4.4 Preparación de las suspensiones..... | 75 |
| CAPÍTULO 2. OBJETO DE LA TESIS..... | 79 |
| 2.1 Objetivos | 81 |
| 2.2 Plan de trabajo..... | 83 |
| CAPÍTULO 3. MATERIALES Y METODOLOGÍA | 85 |
| 3.1 Materiales empleados en las suspensiones | 87 |
| 3.1.1 Matriz de los recubrimientos | 87 |
| 3.1.2 Materiales de refuerzo | 87 |
| 3.1.3 Agentes dispersantes y modificadores de las propiedades de la suspensión | 88 |
| 3.1.4 Caracterización de los materiales en polvo..... | 88 |
| 3.2 Preparación y caracterización de suspensiones | 91 |
| 3.2.1 Preparación de las suspensiones..... | 91 |
| 3.2.2 Potencial zeta | 92 |
| 3.2.3 Estudio reológico | 93 |
| 3.2.4 Estudio de sedimentación..... | 95 |
| 3.2.5 Reconstitución de polvos para APS. | 96 |
| 3.3 Deposición de recubrimientos mediante proyección térmica por plasma | 99 |

| | | |
|---|--|-----|
| 3.3.1 | Sustrato..... | 99 |
| 3.3.2 | Preparación del sustrato..... | 100 |
| 3.3.3 | Sistema de proyección térmica..... | 100 |
| 3.3.4 | Condiciones de proyección para los diferentes materiales | 102 |
| 3.4 | Caracterización de los recubrimientos | 104 |
| 3.4.1 | Caracterización microestructural | 104 |
| 3.4.2 | Caracterización térmica | 108 |
| 3.4.3 | Caracterización mecánica | 112 |
| CAPÍTULO 4. RESULTADOS | | 115 |
| ARTÍCULO 1 | | 119 |
| ARTÍCULO 2 | | 133 |
| ARTÍCULO 3 | | 145 |
| ARTÍCULO 4 | | 157 |
| ARTÍCULO 5 | | 173 |
| ARTÍCULO 6 | | 185 |
| ARTÍCULO 7 | | 199 |
| ARTÍCULO 8 | | 215 |
| CAPÍTULO 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS | | 231 |
| 5.1 Discusión de resultados | | 233 |
| 5.1.1 | Materiales empleados en las suspensiones..... | 233 |
| 5.1.2 | Preparación y caracterización de las suspensiones..... | 233 |
| 5.1.3 | Caracterización de los recubrimientos y observación de las variables más significativas..... | 236 |
| CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES..... | | 241 |
| CAPÍTULO 7. TRABAJO FUTURO..... | | 245 |
| CAPÍTULO 8. DIFUSIÓN DE RESULTADOS..... | | 249 |
| CAPÍTULO 9. ANEXOS..... | | 257 |
| CAPÍTULO 10. REFERENCIAS | | 271 |

| | |
|---|-----|
| Tabla 1. Características más relevantes de los principales materiales empleados en los TBC. Adaptado de [14,18,19,22,31,38,40] y ampliado por el autor. | 35 |
| Tabla 2. Comparación de los principales parámetros relacionados con la inyección. Adaptado de [169]. | 60 |
| Tabla 3. Parámetros de los sistemas de preparación que influyen en la dispersión de las partículas en un medio líquido [1,93,175]. | 73 |
| Tabla 4. Parámetros operacionales que influyen en la dispersión de las partículas en un medio líquido [1,93,175]..... | 74 |
| Tabla 5. Características de los polvos comerciales de circonita estabilizada con itria (TZ-3YS) y alúmina (Al ₂ O ₃) empleados para la proyección térmica [189]..... | 87 |
| Tabla 6. Características de los diferentes polvos comerciales de refuerzo empleados en los TBC [189,190]. | 87 |
| Tabla 7. Características de las suspensiones utilizadas en el trabajo. | 92 |
| Tabla 8. Clasificación de la fluidez de los materiales pulverulentos en función del índice de Hausner y el ángulo de reposo [204]. | 98 |
| Tabla 9. Composición promedio aproximada del acero AISI 304 [207]. | 99 |
| Tabla 10. Propiedades del acero AISI 304 [207,208]..... | 99 |
| Tabla 11. Parámetros de proyección para la deposición del polvo de anclaje (Amdry 997) y de los polvos aglomerados. | 103 |
| Tabla 12. Parámetros de proyección para la deposición de suspensiones. | 104 |

| | |
|--|----|
| Figura 1 Evolución económica global en la producción de turbinas de gas, 1990 - 2016 y su previsión hasta 2032. Adaptado de Langston [10]. | 27 |
| Figura 2. Evolución global de los trabajos científicos sobre recubrimientos de barrera térmica publicados en revistas indexadas desde el 2000. Fuente Scopus. *Solo contabilizado hasta septiembre de 2021. | 28 |
| Figura 3. Países líderes en la investigación y producción académica de artículos sobre recubrimientos de barrera térmica desde el 2000 hasta septiembre de 2021. Fuente Scopus. | 28 |
| Figura 4. Esquema típico de la turbina de gas. Foto cortesía de Solar Turbines [12]. | 29 |
| Figura 5. Esquema genérico de la estructura interna de un recubrimiento de barrera térmica. Adaptado de [16,17] | 30 |
| Figura 6. Estructura de un sistema multicapa de recubrimiento de barrera térmica. | 31 |
| Figura 7. Estructuras más comunes de los recubrimientos de barrera térmica. Figura adaptada de [4,20,36]. | 34 |
| Figura 8. Representación esquemática del polimorfismo de la circonita y la disposición espacial de sus elementos. Adaptado y modificado de [74]. | 36 |
| Figura 9. Diagrama de fases del sistema $ZrO_2 - Y_2O_3$ con la temperatura [73]. | 38 |
| Figura 10. Diagrama de fases binario del sistema $ZrO_2 - Al_2O_3$ [89]. | 39 |
| Figura 11. Clasificación de las técnicas de proyección térmica, según la fuente energética empleada en el proceso. Adaptado de [3,17,93–96]. | 41 |
| Figura 12. Comparación de las principales técnicas de proyección térmica en base a la velocidad de las partículas y la temperatura de la llama [98]. | 42 |
| Figura 13. Etapas del proceso de proyección térmica para la obtención de un recubrimiento funcional. Adaptado de [17]. | 43 |
| Figura 14. Evolución del interés académico por la proyección térmica (PT) y por las técnicas de proyección por plasma (APS y SPS) desde el 2000. *Contabilizado hasta septiembre de 2021. Fuente Scopus. | 44 |
| Figura 15. Diagrama esquemático de una pistola de proyección térmica por plasma. Imagen adaptada de [112]. | 45 |
| Figura 16. Diagrama de Ishikawa sobre las diferentes variables de la proyección térmica por plasma para materias primas en polvo. Adaptado y modificado de [3,17,94,105,121,122]. | 46 |
| Figura 17. Evolución de la entalpía de los gases más empleados en la proyección térmica por plasma en función de la temperatura [17]. | 49 |
| Figura 18. Perfiles de temperatura y velocidad de la antorcha de plasma para una pistola F4-MB. Interpretación adaptada de los perfiles calculados por Pawlowski [3]. | 50 |
| Figura 19. Posibles trayectorias de las partículas y perfiles de temperatura en una antorcha de plasma. La intensidad de color en el perfil indica una mayor temperatura de la antorcha, mientras que los símbolos indican las posibles trayectorias de las partículas cuando interactúan con los gases calientes del plasma. Interpretación adaptada de [17]. | 51 |
| Figura 20. Sistemas de inyección predominantes en la proyección térmica con trayectorias de partículas orientativas: a) sistema de inyección radial, b) sistema de inyección axial. Interpretación adaptada de [143]. | 52 |

| | |
|--|-----|
| Figura 21 Diagrama de Ishikawa sobre las diferentes variables de la proyección térmica de suspensiones por plasma. | 55 |
| Figura 22. Comparación de los sistemas de inyección mecánica (a) y atomización (b) en la técnica SPS. ... | 58 |
| Figura 23. Esquema de las diferentes etapas en la proyección SPS | 59 |
| Figura 24. Efecto de la corriente del plasma sobre el cambio de trayectoria de las partículas fundidas en función de su tamaño durante la proyección SPS. Adaptado de [171]. | 63 |
| Figura 25. Posibles escenarios de deposición en la proyección SPS sobre un sustrato rugoso y una dirección de proyección idéntica. Las zonas de color gris claro u oscuro representan las gotas de material fundidas al impactar sobre el sustrato de izquierda a derecha y viceversa. Adaptado de [171]. | 64 |
| Figura 26. Formación de un recubrimiento con estructura columnar por SPS. Interpretación adaptada de [153]. | 65 |
| Figura 27. Comparación de dos microestructuras típicas de 3Y-TZP proyectadas mediante la técnica SPS: a) microestructura laminar y b) microestructura columnar compacta [44]. | 65 |
| Figura 28. Esquema de la doble capa eléctrica de una partícula en suspensión. Interpretación adaptada de [175]. | 68 |
| Figura 29. Curvas de energía potencial de interacción en función de la distancia (d) entre partículas para una suspensión no estabilizada (a), una suspensión poco estabilizada (b) y una suspensión estabilizada (c), según la teórica DLVO. Adaptado de [176] | 69 |
| Figura 30. Posibles mecanismos de estabilización polimérica en partículas: a) estabilización por depleción, b) estabilización estérica y c) estabilización electroestérica de tipo catiónico. Interpretación adaptada de [125]. | 70 |
| Figura 31. Comportamiento de los fluidos según las curvas de flujo (a) y las curvas de fluidos dependientes del tiempo (b). Interpretación adaptada de [175,179]. | 71 |
| Figura 32. Intervalos típicos de velocidad de cizalla para procesos industriales comunes. | 72 |
| Figura 33. Etapas genéricas en la preparación de una suspensión. | 76 |
| Figura 34. Parámetros que controlan la estabilidad de las suspensiones diluidas y concentradas, con sus correspondientes técnicas de medición. Adaptado de [1]. | 77 |
| Figura 35. Diagrama de los objetivos del trabajo. | 81 |
| Figura 36. Plan de trabajo seguido en la presente tesis doctoral. | 83 |
| Figura 37. Difractómetro láser Mastersizer S (Malvern, Reino Unido). | 89 |
| Figura 38. Equipo de microscopía electrónica de barrido FEG ESEM Quanta 200F. | 90 |
| Figura 39. Procedimiento de preparación de las suspensiones cerámicas. | 91 |
| Figura 40. Equipo de dispersión dinámica de luz empleado para la determinación del potencial zeta (Nanosizer NanoZSD). | 93 |
| Figura 41. Reómetro rotacional, Haake MARS. | 94 |
| Figura 42. Reómetro óptico de microfluidos por tecnología chip, Fluidicam Rheo. | 95 |
| Figura 43. Equipo de determinación de la sedimentación, TurbiScan LabExpert. | 96 |
| Figura 44. Equipo de secado por atomización Mobile Minor. | 97 |
| Figura 45. Esquema de los procedimientos empleados para la caracterización de la fluidez de los polvos aglomerados: a) índice de Hausner (HR) y b) ángulo de reposo (α RE). | 98 |
| Figura 46. Cabina granalladora, modelo MAB-6. | 100 |
| Figura 47. Pistola de proyección térmica por plasma, F4-MB. | 101 |

| | |
|---|-----|
| Figura 48. Cabina de proyección con sistema de extracción de gases y pistola de proyección térmica por plasma junto al robot IRB 1400. | 101 |
| Figura 49. Portamuestras y ciclo de proyección realizado por la pistola de plasma durante la proyección térmica: a) APS y b) SPS. | 102 |
| Figura 50. Equipo de microscopía óptica, Olympus BX53M. | 105 |
| Figura 51. Equipo de análisis topográfico de escaneo láser LEXT OLS5100. | 106 |
| Figura 52. Equipo de difracción de rayos X Bruker Theta-Theta modelo D8 Advance. | 107 |
| Figura 53. Espectrómetro de fluorescencia de rayos X, AXIOS. | 108 |
| Figura 54. Equipo de análisis ATD-TG SDTA-e de Mettler Toledo..... | 109 |
| Figura 55. Equipo de destello por lámpara de xenón para la determinación de la conductividad térmica, LFA 467 HT Hyperflash..... | 112 |
| Figura 56. Equipo de medición de la adherencia a tracción, Positest AT-100 [224]. | 114 |
| Figura 57. Metodología de preparación de suspensiones. | 234 |

| | |
|-----------------------|---|
| APS | Proyección térmica por plasma atmosférico (<i>atmospheric plasma spraying</i>) |
| AS | Proyección por arco eléctrico (<i>wire arc spraying</i>) |
| ATD | Análisis térmico diferencial (<i>differential thermal analysis</i>) |
| BC | Anclaje metálico (<i>bond coat</i>) |
| CHT | Choque térmico |
| CMOS | Semiconductor de óxido metálico complementario |
| CR | Corrosión |
| CS | Proyección cinética en frío (<i>cold kinetic spraying</i>) |
| CSM | Medición en continuo de la rigidez (<i>continuous stiffness measurement</i>) |
| CT | Conductividad térmica (<i>thermal conductivity</i>) |
| CTE | Coefficiente de expansión térmica (<i>coefficient of thermal expansion</i>) |
| Dpto. | Departamento |
| DTP | Distribución de tamaños de partícula (<i>particle size distribution</i>) |
| DG | Proyección por detonación (<i>detonation gun</i>) |
| DLVO | Teoría Derjaguin-Landau y Verwey-Overbeek |
| DRX | Difracción de rayos X (<i>X-ray diffraction</i>) |
| DSC | Calorimetría diferencia de barrido (<i>differential scanning calorimetry</i>) |
| DTE | Desestabilización térmica |
| EBPVD | Deposición física de vapor por haz de electrones (<i>electron-beam physical vapor deposition</i>) |
| EDX | Dispersión de energías de rayos X (<i>energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>) |
| ET | Estabilidad térmica |
| FRX | Fluorescencia de rayos X (<i>X-ray fluorescence</i>) |
| FS | Proyección por llama (<i>flame spraying</i>) |
| FSZ | Circona completamente estabilizada (<i>fully stabilized zirconia</i>) |
| H | Dureza (<i>hardness</i>) |
| HVOF | Proyección térmica de alta velocidad con oxifuel (<i>high velocity oxy-fuel spraying</i>) |
| IA | Análisis de imagen (<i>image analysis</i>) |
| ICDD | Centro internacional de datos de difracción (<i>International Centre for Diffraction Data</i>) |
| IEP | Punto isoeléctrico (<i>isoelectric point</i>) |
| K_{IC} | Tenacidad (<i>fracture toughness</i>) |
| LFA | Análisis térmico por destello láser (<i>laser flash analysis</i>) |
| LPSP | Proyección térmica por plasma de baja presión (<i>low-pressure plasma spray</i>) |
| OM | Microscopía óptica (<i>optical microscopy</i>) |
| PF | Punto de fusión (<i>melting point</i>) |

| | |
|--------------|---|
| PS | Proyección térmica por plasma (<i>plasma spraying</i>) |
| PSZ | Circona parcialmente estabilizada (<i>partially stabilized zirconia</i>) |
| PT | Proyección térmica (<i>thermal spray</i>) |
| SEM | Microscopia electrónica de barrido (<i>scanning electron microscopy</i>) |
| SN | Sinterización |
| SLPM | Litros estándar por minuto (<i>standard litres per minute</i>) |
| SOFC | Pilas de combustible de óxido sólido (<i>solid oxide fuel cell</i>) |
| SPS | Proyección térmica por plasma de suspensiones (<i>suspension plasma spraying</i>) |
| SPPS | Proyección térmica por plasma de soluciones precursoras (<i>solution precursor plasma spraying</i>) |
| TBC | Recubrimiento de barrera térmica (<i>thermal barrier coating</i>) |
| TC | Capa superior cerámica (<i>top coat</i>) |
| TG | Análisis termogravimétrico (<i>thermogravimetric analysis</i>) |
| TGO | Capa de óxido crecido térmicamente (<i>thermally growth oxide</i>) |
| TSI | Índice de estabilidad de Turbiscan (<i>Turbiscan stability index</i>) |
| TZP | Circona tetragonal policristalina (<i>tetragonal zirconia polycrystal</i>) |
| VPS | Proyección térmica de plasma al vacío (<i>vacuum plasma spraying</i>) |
| Y-TZP | Circona tetragonal policristalina con itria (<i>yttria tetragonal zirconia polycrystal</i>) |
| ZPC | Punto de carga cero (<i>zero point of charge</i>) |

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Contexto industrial

En las últimas décadas, la ingeniería de superficies ha desarrollado numerosas técnicas y materiales para mejorar los procesos tecnológicos de una gran variedad de industrias, así como para beneficiar, de forma directa e indirecta, el día a día de las personas [1]. Un claro ejemplo de la evolución tecnológica de la ingeniería de superficies se encuentra en el sector de los recubrimientos cerámicos avanzados o de elevadas prestaciones, con el desarrollo de nuevos recubrimientos de barrera térmica. Estos recubrimientos se utilizan para reducir las temperaturas en la superficie de los componentes de superaleación metálica y poder evitar su fusión en aplicaciones que exigen elevadas temperaturas, mejorando la eficiencia del proceso y alargando la vida útil de los componentes del motor [2–5]. Los recubrimientos de barrera térmica se están extendiendo ampliamente en aplicaciones industriales, como la generación de energía eléctrica con turbinas de gas o vapor, los turborreactores aéreos o marinos y los motores industriales de gas o diésel, entre otros [4–9].

Un ejemplo de la importancia de los recubrimientos avanzados resistentes a elevadas temperaturas es el sector industrial de la fabricación de turbinas de gas, cuyo valor global de producción en 2017 fue de 84 mil millones de dólares y con una previsión de alcanzar los 100 mil millones de dólares en 2032 [10]. En la Figura 1, se observa la evolución económica de la producción para la industria de las turbinas de gas, comprobándose el mayor impacto económico que supone la fabricación de turbinas para aviación (comercial y militar) en comparación con las turbinas de gas con fines de generación eléctrica.

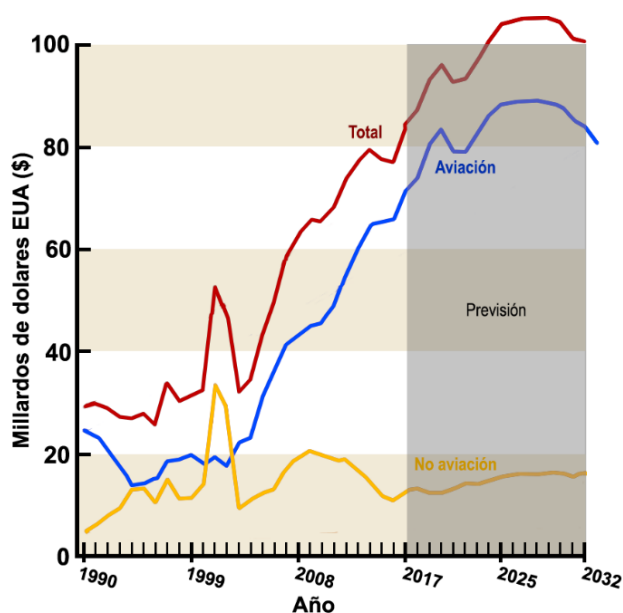


Figura 1 Evolución económica global en la producción de turbinas de gas, 1990 - 2016 y su previsión hasta 2032. Adaptado de Langston [10].

El crecimiento económico global en la producción de turbinas de gas se encuentra relacionado con el creciente interés científico en el desarrollo de nuevos recubrimientos cerámicos que permitan aumentar la eficacia y seguridad en las turbinas. De acuerdo con la revisión bibliográfica realizada (Scopus), en la Figura 2 se muestra el creciente interés por los recubrimientos de barrera térmica, que ha seguido una evolución, que parece haberse estabilizado en los últimos años, tal como se mostraba en la Figura 1.

En la Figura 3, se presenta el ranking de los países en investigación y publicaciones de artículos científicos sobre recubrimientos de barrera térmica. Las tres primeras posiciones corresponden a China, Estados Unidos y Alemania, mientras que España se sitúa en la posición número 16.

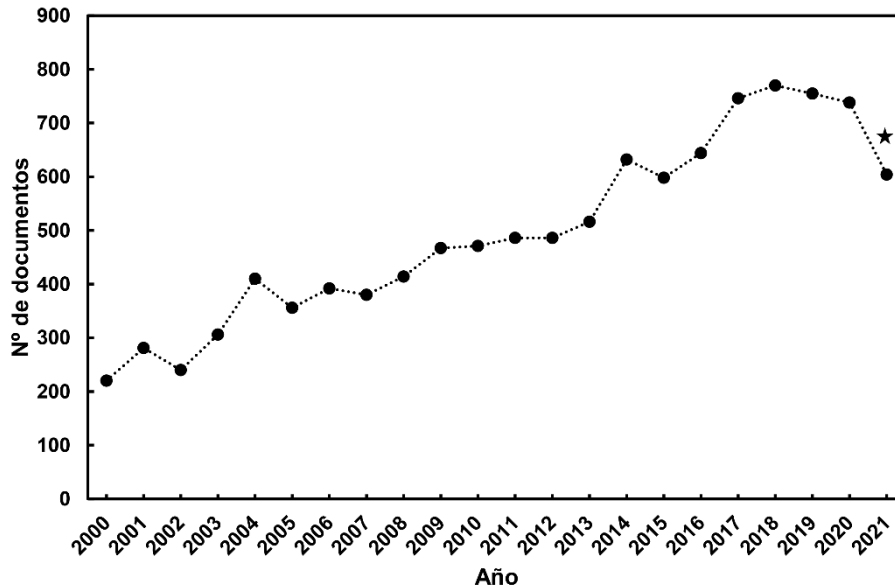


Figura 2. Evolución global de los trabajos científicos sobre recubrimientos de barrera térmica publicados en revistas indexadas desde el 2000. Fuente Scopus. *Solo contabilizado hasta septiembre de 2021.

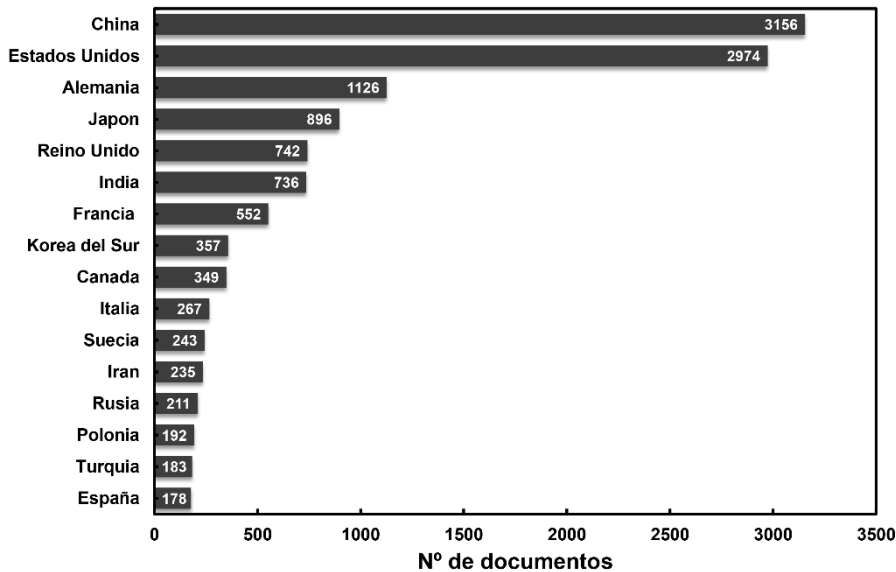


Figura 3. Países líderes en la investigación y producción académica de artículos sobre recubrimientos de barrera térmica desde el 2000 hasta septiembre de 2021. Fuente Scopus.

Las turbinas de gas se consideran turbomáquinas motoras de combustión interna compuestas por una sección fría (de admisión de aire) y una sección caliente (unidad de combustión interna), que desempeña un papel crucial en algunos sectores clave como la propulsión aérea o la producción de energía eléctrica. Por ello, es imprescindible entender el ciclo de trabajo de las turbinas de gas y los beneficios que pueden aportar los recubrimientos cerámicos para maximizar la eficiencia del proceso. El ciclo comienza en la sección fría, que se encarga de incorporar el aire a la máquina y comprimirlo antes de que pase a la sección caliente, donde el aire comprimido se mezcla con el combustible y se enciende para obtener un gas

caliente en expansión que impulsa los álabes de la turbina y genera energía mecánica [11]. En este sistema, la sección caliente es la encargada de convertir la energía primaria asociada a un combustible fósil (generalmente gas) en energía mecánica, desprendiendo en el proceso energía térmica (gases calientes), tal y como se puede observar en la Figura 4.

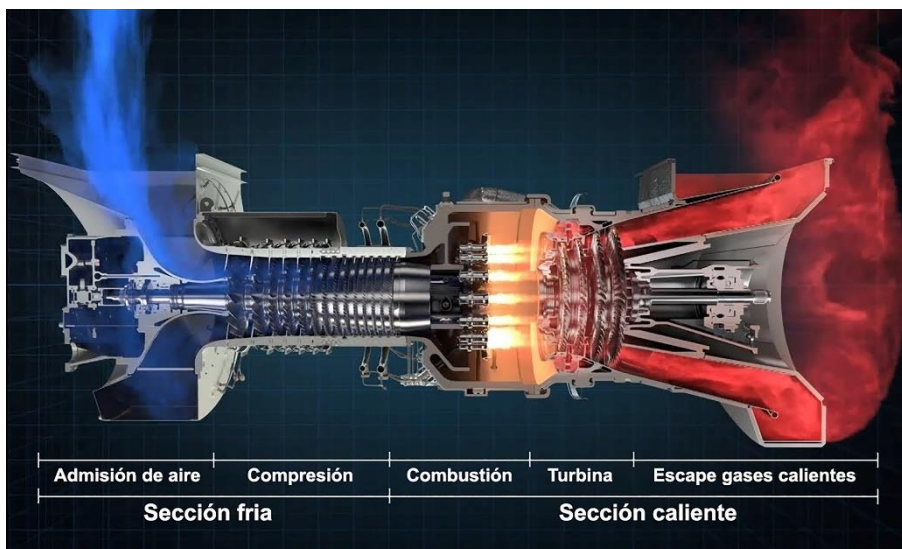


Figura 4. Esquema típico de la turbina de gas. Foto cortesía de Solar Turbines [12].

La eficiencia de las turbinas de gas se encuentra estrechamente relacionada con la presión y temperatura de los gases que entran en la sección de la turbina, lo cual provoca la necesidad de alcanzar mayores temperaturas en la cámara de combustión [4,5]. Desde hace años, la tendencia es aumentar la temperatura de combustión para maximizar la eficiencia y potencia de las turbinas de gas [5,13,14]. Sin embargo, aumentar la temperatura máxima del proceso conlleva una mayor exigencia y fatiga de los componentes de superaleación que conforman la sección caliente de la turbina, lo cual se traduce en la aparición de roturas, tensiones, oxidaciones, fatigas o incluso la propia fusión de los componentes metálicos [4,15]. Tales inconvenientes llevan a la necesidad de abordar y estudiar el diseño de nuevos materiales, procesos y recubrimientos que mejoren la capacidad de aislamiento y permitan soportar las extremas exigencias de trabajo en la zona caliente de la turbina.

1.2 Recubrimientos de barrera térmica

Los recubrimientos de barrera térmica, (*thermal barrier coatings*, TBC) son recubrimientos cerámicos refractarios con excelentes propiedades aislantes que se depositan sobre sustratos metálicos para protegerlos de las extremas condiciones de trabajo, aumentando su durabilidad. En la Figura 5 se muestra la estructura típica de un TBC, que se forma por la acumulación repetitiva del material pulverizado sobre la superficie del sustrato metálico, generando una estructura compuesta de diferentes elementos. Los elementos presentes en cualquier TBC son: el sustrato metálico con una modificación superficial (rugosidad), la capa de anclaje intermetálica y las partículas fundidas dirigidas hacia el sustrato que provocan salpicaduras (*splats*), las partículas oxidadas por las temperaturas del proceso de deposición,

las partículas no fundidas o resolidificadas, es decir, que no han fundido o han fundido pero se han enfriado antes de impactar con el sustrato y, por último, poros (porosidad).

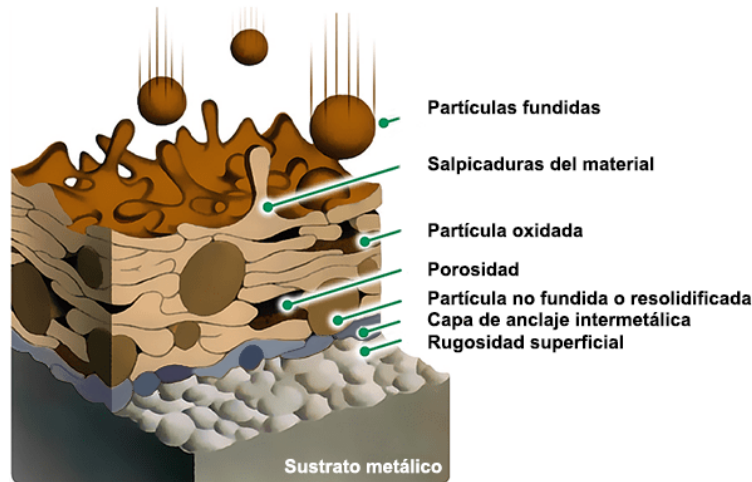


Figura 5. Esquema genérico de la estructura interna de un recubrimiento de barrera térmica. Adaptado de [16,17]

La utilización de TBC es altamente beneficiosa porque reducen la temperatura superficial de los componentes metálicos (hasta en 573 K), permitiendo que las turbinas/motores trabajen a temperaturas de gas elevadas, superiores a 1573 K, con la consecuente mejora del rendimiento energético del proceso [4,5,18,19]. Además, los TBC tienen una función secundaria porque protegen al sustrato de la erosión y corrosión química de las partículas ambientales [6,20,21]. Sin embargo, desarrollar TBC altamente eficientes sigue siendo un problema por la aparición prematura de delaminaciones o roturas parciales durante el servicio, las cuales exponen el metal protegido a las extremas condiciones de trabajo (temperatura, corrosión y erosión) provocando la pérdida de rendimiento y el fallo catastrófico de todo el sistema. Algunos de los mecanismos que provocan la delaminación en los TBC son las tensiones provocadas por la diferencia entre los coeficientes de dilatación térmica de los materiales, la oxidación del metal y los cambios composicionales/microestructurales en el propio sistema TBC, producidos por tiempos de exposición elevados a alta temperatura. Estos problemas se originan debido a la diferencia entre las propiedades físicas, térmicas y mecánicas de la capa cerámica y del sustrato metálico sobre el que se depositan.

1.2.1 Configuración de los recubrimientos de barrera térmica

1.2.1.1 Estructura simple

Los recubrimientos de barrera térmica consisten principalmente en un sistema multicapa compuesto por cuatro capas apiladas y claramente diferenciadas: el soporte metálico a proteger (sustrato metálico), la capa de anclaje intermetálica, la capa protectora de óxido crecido térmicamente y la capa puramente cerámica, tal y como se observa en la Figura 6. Esta característica estructura en multicapa, junto con las extremas condiciones de trabajo a las que van a ser sometidos, hace que los TBC sean sistemas altamente complejos en los que se produce la interacción de los siguientes fenómenos: difusión, oxidación,

transformaciones de fase, deformación elástica, deformación plástica, dilatación térmica, conducción térmica, fractura, fatiga y sinterización [4].



Figura 6. Estructura de un sistema multicapa de recubrimiento de barrera térmica.

Sustrato

El sustrato es el soporte metálico que se utiliza para la mecanización y conformado de las piezas empleadas en las turbinas, motores, etc. Actualmente, los materiales más empleados se basan en superaleaciones metálicas de níquel o cobalto junto con otros elementos para producir fundidos mono y policristalinos, los cuales presentan un desempeño superior frente a las altas temperaturas y a los agentes corrosivos en caliente [5]. Además, en la cara interna se añaden sistemas de refrigeración que permiten aumentar la resistencia a las altas temperaturas durante el tiempo de operación [4].

Capa de anclaje

La capa de anclaje (*bond coat*, BC) es un recubrimiento intermetálico con un espesor alrededor de 100 μm , situada entre el sustrato metálico y el recubrimiento cerámico, y cuya composición sigue el esquema MCrAlY (aleación de cromo, aluminio e itrio), y otro metal que puede ser níquel o cobalto, entre otros elementos [4,15,22–24]. El BC se deposita térmicamente mediante las técnicas de proyección térmica por plasma atmosférico (*atmospheric plasma spraying*, APS), proyección térmica de plasma al vacío (*vacuum plasma spraying*, VPS) o similares. La función principal de esta capa es hacer de transición entre las propiedades del sustrato metálico y el recubrimiento cerámico [15,22–27]. De este modo, la capa de anclaje ejerce una serie de funciones que permiten optimizar el sistema de los TBC, como son:

- Minimizar las tensiones producidas en la interfaz entre el soporte y el recubrimiento superior debido a la diferencia de composición entre las capas metálica y cerámica. Así, se permite minimizar las diferencias entre sus coeficientes de expansión térmica (CTE) y mantener la integridad del sistema en ciclos térmicos de calentamiento/enfriamiento.

- Mejorar la adhesión entre el recubrimiento cerámico y el sustrato metálico.
- Proteger al sustrato de la corrosión y oxidación mediante la formación a elevada temperatura de una capa secundaria de óxido.

Capa de óxido crecido térmicamente

La capa de óxido crecido térmicamente (*thermally growth oxide*, TGO) es un micro recubrimiento denso y continuo (entre 0,1 y 10 μm) que se desarrolla a partir de la oxidación de la capa de anclaje durante el tiempo de operación a elevada temperatura de la TBC [4,15]. La oxidación del BC se produce porque la capa superior cerámica es permeable debido a la porosidad y/o microgrietas del recubrimiento y por la alta difusividad iónica de los materiales que la conforman (principalmente ZrO_2), lo que permite que el oxígeno se difunda con facilidad [26,28].

La capa de TGO tiene un papel fundamental en el rendimiento y la durabilidad de los TBC, porque un crecimiento excesivo de la TGO origina e incrementa las tensiones producidas por las diferencias de expansión térmica de las distintas capas [25]. Así, esta capa puede inducir al desarrollo de grietas y la delaminación del recubrimiento en la interfaz entre el BC-TGO o entre el TGO y la capa superior o *top coat* (TC) [29]. Sin embargo, un crecimiento rápido, uniforme y controlado de una capa delgada de TGO tiene importantes beneficios para el sistema de la TBC porque reduce la permeación del oxígeno hacia la capa de anclaje, obstaculiza la formación de óxidos mixtos de las capas metálicas (oxidación térmica) y mejora la adherencia de la capa cerámica al BC, con el consecuente alargamiento de la vida útil del sistema TBC [5,15,26,30].

Cabe señalar que la composición ideal de la capa TGO sería un recubrimiento compuesto exclusivamente por alúmina debido a su excelente integridad mecánica y gradual crecimiento a elevada temperatura [5]. Ahora bien, el hecho de que la capa BC esté compuesta por varios elementos, provoca la formación de espinelas de níquel u óxidos mixtos con la consecuente aparición de defectos microestructurales y heterogeneidades [26,30], que aumentan las tensiones y actúan como iniciadores del crecimiento de las grietas.

Capa superior cerámica

La capa superior (TC) es un recubrimiento cerámico con un espesor intermedio entre 100 – 400 μm y una porosidad alrededor del 15%. El TC está directamente en contacto con los gases calientes y se encarga de aportar al sistema sus propiedades de aislamiento térmico y durabilidad durante el ciclo de trabajo a elevada temperatura [4,5,14]. Esta capa se deposita térmicamente en superficies de morfología simple y compleja (superficies curvadas) mediante diferentes técnicas de deposición de recubrimientos, siendo las más habituales, la técnica APS, la proyección térmica por plasma de suspensiones (*suspension plasma spraying*, SPS) y la proyección térmica por plasma de soluciones precursoras, (*solution precursor plasma spraying*, SPPS).

El TC presenta unas particularidades específicas para desempeñar su objetivo de aislante térmico, que se detallan a continuación:

- Elevada temperatura de fusión y baja conductividad térmica para evitar la transferencia de calor hacia el interior del sistema TBC [31,32]. Generalmente, las claves de una baja conductividad térmica son el material elegido (composición) y la microestructura del recubrimiento (porosidad). Un aumento del espesor de los recubrimientos también favorece dicho efecto, a expensas de aumentar la probabilidad de producir tensiones o laminaciones en los TBC.
- Resistencia a la corrosión a elevada temperatura para minimizar el deterioro del sistema TBC y el cambio en la microestructura del recubrimiento cerámico [6,20,21].
- Un coeficiente de expansión térmica (CTE) elevado y similar al de las capas metálicas inferiores, para evitar el agrietamiento por desajustes de expansión de las diferentes capas del sistema TBC [31].
- Fases con elevada estabilidad entre la temperatura ambiente y la de trabajo para evitar fallos en el recubrimiento y cambios volumétricos del material, con la consecuente pérdida de las propiedades térmicas [31].
- Elevada robustez mecánica para resistir la erosión por objetos externos (partículas de polvo, cenizas...) y buena adherencia para favorecer la sujeción en el sistema TBC [33–35].
- Alta reproducibilidad del diseño y composición del TBC para favorecer su escalado industrial.

1.2.1.2 Estructuras complejas en los TBC

La estructura de los TBC puede aumentar su complejidad mediante la modificación o incorporación de sistemas más elaborados (multicapa) para mejorar las propiedades y buscar características específicas en los recubrimientos, como la resistencia a determinados agentes corrosivos, erosivos o escenarios concretos de operación [20,36,37].

De este modo, en la Figura 7 se esquematizan las principales estructuras de los TBC. Los TBC convencionales están constituidos por una capa cerámica depositada sobre la capa de anclaje que recubre al sustrato, pero este sistema se modifica mediante la superposición de otras capas cerámicas para lograr mejores prestaciones termomecánicas, obteniéndose los TBC optimizados, multicapa o graduales. En los TBC optimizados se deposita una segunda capa cerámica (capa superior B) que mitigue los déficits de la capa inferior A, lográndose un sistema con mayor durabilidad y desempeño operacional. Este tipo de TBC presenta una mayor complejidad para la producción y deposición que el convencional, pero es mucho más sencillo que los TBC multicapa o gradual. Los TBC multicapa se obtienen depositando más de dos capas cerámicas, aunque resulta necesario solventar los problemas de acoplamiento y dilatación térmica de las diferentes capas por la distinta naturaleza de las materias primas empleadas. Con el objetivo de disminuir la falta de acoplamiento y minimizar las dilataciones térmicas para evitar la delaminación entre las capas cerámicas de los TBC optimizados o multicapa, se han diseñado sistemas más complejos de manufacturar,

pero con mejor rendimiento operativo. Estos sistemas consisten en la superposición de capas con cambios graduales de composición entre las capas extremas, tal como se puede observar en la Figura 7. En estos recubrimientos con función gradiente el cambio composicional se hace mediante una transición sucesiva de capas intermedias minimizando las diferencias entre sus coeficientes de dilatación térmica, de forma que se mejora la adherencia y se reducen las tensiones. Sin embargo, la producción de estos sistemas es más compleja y requiere mayores tiempos de deposición, con el consecuente incremento de costes. Además, en cualquiera de las estructuras anteriores pueden aparecer complicaciones si se utilizan diferentes técnicas de deposición para un mismo TBC o se buscan diseños morfológicos concretos, como las estructuras columnares que se tratarán más adelante.

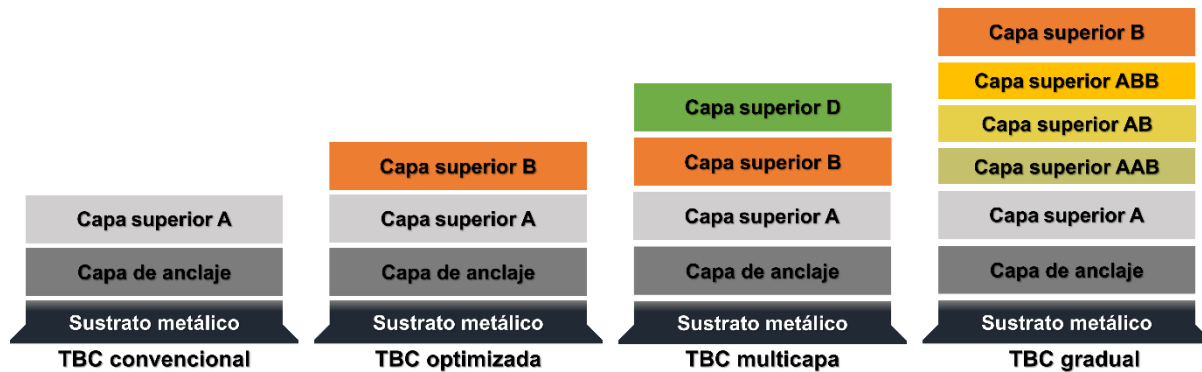


Figura 7. Estructuras más comunes de los recubrimientos de barrera térmica. Figura adaptada de [4,20,36].

1.2.2 Materiales cerámicos en los recubrimientos de barrera térmica

Se han estudiado diferentes materiales cerámicos para desarrollar recubrimientos de barrera térmica, desde los vidriados cerámicos en la década de 1950, la circona dopada con calcio en la década de 1960, a la circona estabilizada con itria en décadas posteriores, siendo esta última con la que se logró una mejora significativa y se posicionó como material de referencia para los TBC [19,38,39].

Durante las últimas décadas, los óxidos cerámicos han sido los materiales característicos de los TBC para evitar la fusión de los componentes metálicos y mejorar su rendimiento frente a los esfuerzos mecánicos, químicos y térmicos en condiciones de funcionamiento extremas. Para dicho fin, las investigaciones se han centrado en la búsqueda y desarrollo de nuevos materiales específicos con características adecuadas para lograr soportar los requerimientos técnicos a los que se someterá la capa cerámica [14,19,31,32,38]. No obstante, la disponibilidad de materiales que se pueden utilizar como TBC está condicionada por los requisitos que debe cumplir la capa cerámica (descritos anteriormente), para conformar una barrera térmica. Ante esta limitación, el desarrollo de nuevos materiales se ha centrado en explorar mejores formas de estabilizar la circona (CaO/MgO, CeO₂, Y₂O₃ y tierras raras), buscar nuevas composiciones basadas en mezclas de óxidos (alúmina, dióxido de titanio, circon), y desarrollar estructuras complejas (pirocloros, perovskitas, hexaaluminatos) pero siempre en presencia de circona [14,32,38]. No obstante, también se han propuesto diseños de estructuras complejas (Figura 7) para aunar las ventajas de los materiales con las proporcionadas por la propia arquitectura (multicapa, gradientes, mayores espesores, ...). En la Tabla

1 se detallan los materiales cerámicos de principal interés para la industria de las barreras térmicas, de acuerdo con la bibliografía consultada [14,19,31,38].

Tabla 1. Características más relevantes de los principales materiales empleados en los TBC. Adaptado de [14, 18, 19,22,31,38,40] y ampliado por el autor.

| Materiales | Ventajas | Inconvenientes | Referencias |
|--|---|---|-------------|
| ZrO ₂ + 3-6 mol% Y ₂ O ₃ (ZrO ₂ + #Y ₂ O ₃) | Alto PF (2973K) | Elevada ρ (a T >1473 K) | [41–47] |
| | Elevado CTE | Transformaciones de fase | |
| | Baja λ | Posible CR | |
| | Resistencia al CHT | Alta difusividad de O ₂ | |
| ZrO ₂ + CeO ₂ (<ZrO ₂ + #Y ₂ O ₃) | Elevado CTE | Precipitación de CeO ₂ (<1373K) | [48–50] |
| | Baja λ | Sublimación de CeO ₂ | |
| | Resistencia al CHT | Elevada ρ | |
| | Resistencia a la CR | Baja H | |
| Alúmina | Resistencia a la CR | Transformación de fase (1273K) | [51–53] |
| | Elevada H | Elevada λ | |
| | Baja difusividad de O ₂ | Muy baja CTE | |
| Mullita | Resistencia a la CR | Cristalización (1023-1273K) | [54,55] |
| | Baja λ | Muy bajo CTE CT (> a (ZrO ₂ + #Y ₂ O ₃)) | |
| Pirocloros (A ₂ B ₂ O ₇) | Buena ET (< 2273K) | Bajo CTE (≈ 9.4·10 ⁻⁶ K ⁻¹ a 1273K) | [56–62] |
| | Baja λ (≤ (ZrO ₂ + #Y ₂ O ₃)) | Baja K _{IC} | |
| | Baja ρ y CR | DTE en deposición | |
| Zircón | Buena ET (< 2273K) | Bajo CTE (≈ 9.4·10 ⁻⁶ K ⁻¹ a 1273K) | [63,64] |
| | Disponibilidad | Descomposición en ZrO ₂ y SiO ₂ | |
| | Resistencia a la CR | Muy bajo CTE | |
| | Resistencia al CHT | λ variable (< x > (ZrO ₂ + #Y ₂ O ₃)) | |
| Perovskita (ABO ₃) | Económicos | Bajo CTE | [65,66] |
| | Disponibilidad | Transformaciones de fase | |
| | Resistencia a la CR | DTE en deposición | |
| Hexaaluminatos | Resistencia al CHT | Alta λ | [67–69] |
| | Buena ET (< 2073K) | Cristalización (1023 – 1673K) | |
| | Alto PF y CTE | λ variable (< x > (ZrO ₂ + #Y ₂ O ₃)) | |
| | Baja ρ | Bajo CTE | |

Las características de los principales materiales se han comparado respecto a la composición estándar en los TBC “ZrO₂ + 3 – 6 mol% Y₂O₃”, abreviado como ZrO₂ + # Y₂O₃. CHT: choque térmico, λ: conductividad térmica, CTE: coeficiente de expansión térmica, CR: corrosión, H: dureza, DTE: desestabilización térmica, ET: estabilidad térmica, PF: punto de fusión, ρ: densificación y K_{IC}: tenacidad.

1.2.2.1 Circona estabilizada con itria

El óxido de circonio o circona (ZrO_2) es un óxido cerámico refractario con un comportamiento conocido y detallado en la bibliografía [70–76], que presenta un polimorfismo de tres estructuras cristalinas (Figura 8), como son la monoclinica (m- ZrO_2) estable hasta 1443 K, la tetragonal (t- ZrO_2) estable hasta 2643 K y la cúbica (c- ZrO_2) estable hasta 2953 K, donde se produce la fusión del material. Sin embargo, cuando la circona se somete a un ciclo térmico, la transformación cristalina entre las fases tetragonal y monoclinica difiere entre el calentamiento y el enfriamiento, produciéndose a menor temperatura durante el enfriamiento.

El polimorfismo de la circona la convierte en un óxido muy versátil porque desarrolla diferentes propiedades mecánicas, térmica o eléctricas. De este modo, la circona tetragonal policristalina con itria (Y-TZP) ha sido durante décadas el material de referencia en la producción de TBC porque ofrece unas buenas propiedades (Tabla 1) y un excelente rendimiento termomecánico en aplicaciones que se desarrollan a elevadas temperaturas, tal y como se detalla en numerosos trabajos [38,39]. También es muy frecuente su uso en la fabricación de implantes y prótesis dentales [77–79]. Además, es un óxido que puede ser conformado por una gran variedad de técnicas, permitiendo obtener piezas y recubrimientos de un espesor grueso [79–81], lo que aumenta su interés industrial. Sin embargo, la estructura cristalina cúbica desarrolla una alta conductividad iónica que confiere unas buenas propiedades eléctricas, que permite desarrollar pilas de combustible [82,83].

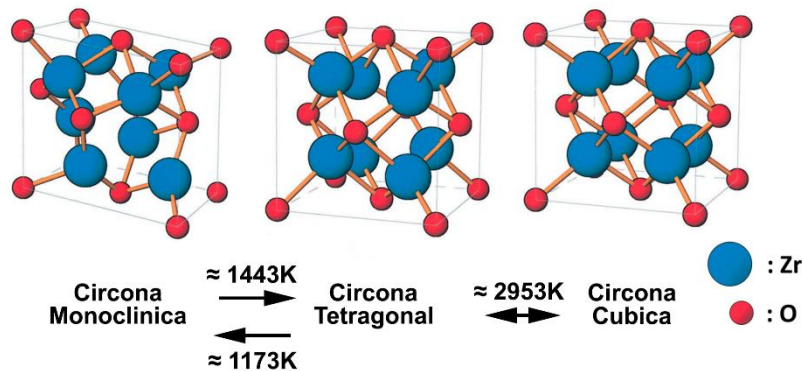


Figura 8. Representación esquemática del polimorfismo de la circona y la disposición espacial de sus elementos. Adaptado y modificado de [74].

El control de las diferentes estructuras cristalinas y sus transformaciones es muy importante para el procesado y las propiedades mecánicas finales de los recubrimientos de circona. Por ello, la adición de agentes estabilizantes, como el óxido de itrio (Y_2O_3), que es el más empleado, resulta esencial para minimizar las transformaciones del ZrO_2 con la temperatura, ya que generan tensiones y cambios volumétricos en el material que pueden provocar el agrietamiento y la delaminación prematura del TBC. De los posibles cambios estructurales en la circona tetragonal policristalina estabilizada con Y_2O_3 (Y-TZP), la transformación de la fase tetragonal a la monoclinica es la más crítica porque implica una reordenación atómica de la estructura cristalina (transformación martensítica) generando un cambio volumétrico alrededor del 4% y una deformación por cizalla alrededor del 7% durante el enfriamiento desde elevada temperatura a temperatura ambiente [71,72,84]. La concentración del agente de dopado más empleado

en los TBC oscila entre un 3 y 4 mol% de Y_2O_3 (equivalente al 5,2 y 7% en peso de Y_2O_3) porque permite obtener una fase tetragonal metaestable con una resistencia a la transformación hasta los 1673 K, mientras que con una adición del 8 mol% de Y_2O_3 se consigue estabilizar fase cúbica, que presenta una mayor conductividad iónica, lo que resulta muy interesante para la fabricación de las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC). No obstante, un tiempo prolongado de operación de la circonita a temperaturas superiores a 1473 K puede provocar una prematura transformación en la estructura cúbica y tetragonal [85,86]. Además, este intervalo de concentración de Y_2O_3 confiere la máxima resistencia a la fatiga térmica, en comparación con otras concentraciones y otros agentes de dopado [39].

Para poder estabilizar a temperatura ambiente las fases de alta temperatura (tetragonal y cúbica), la circonita se dopa con diferentes óxidos, con el fin de generar una solución sólida sustitucional o intersticial, dependiendo del tamaño del catión, para disminuir la tensión en la estructura cristalina y favorecer la transformación de la circonita hacia las estructuras cristalina tetragonal y cúbica a temperatura ambiente [73,76,87]. Los agentes de dopado más empleados son Y_2O_3 , CeO_2 , CaO , MgO ... Dependiendo del contenido de agente de dopado y la temperatura se pueden obtener diferentes tipos de circonita, como la circonita parcialmente estabilizada (PSZ), la circonita tetragonal policristalina (TZP) o la circonita completamente estabilizada (FSZ), que requiere elevadas cantidades de dopante.

En la Figura 9 se muestra el diagrama de fases para el sistema $ZrO_2 - Y_2O_3$. Se puede observar que es muy importante agregar a la circonita una cantidad alrededor del 3 mol% de Y_2O_3 , o superior para obtener una fase tetragonal no transformable (T') y evitar la fase monoclinica responsable de provocar tensiones y cambios volumétricos en la estructura cristalina. Con menores cantidades de dopante (< 3 mol% de Y_2O_3) se obtiene la fase tetragonal transformable (T). La adición de mayores cantidades de agente de dopado permite estabilizar completamente la fase cúbica a alta temperatura, con el inconveniente de que se aumenta el coste del material y se perjudican algunas propiedades mecánicas que afectan negativamente al tiempo de vida útil del recubrimiento [73].

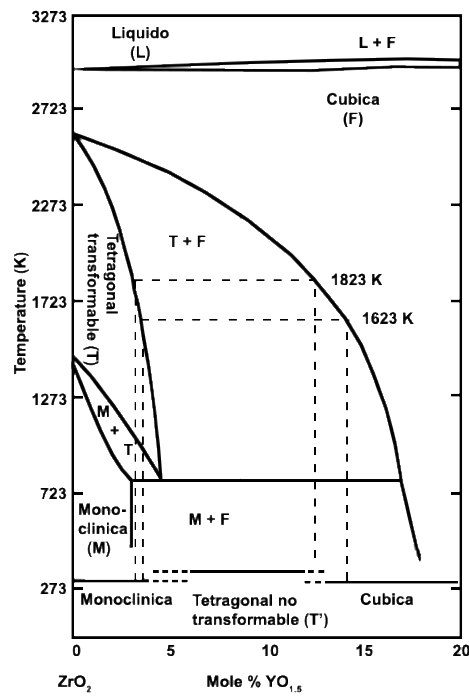


Figura 9. Diagrama de fases del sistema $ZrO_2 - Y_2O_3$ con la temperatura [73].

1.2.2.2 Mezcla de circona estabilizada con itria (Y-TZP) y Al_2O_3

La alúmina es otro de los materiales que se pueden utilizar en los sistemas de barrera térmica por su buenas propiedades contra la corrosión y elevada dureza, aun cuando presenta problemas por su baja CTE y elevada conductividad térmica, en comparación con la circona [51–53,88]. Sin embargo, el sistema binario formado por la mezcla ZrO_2/Al_2O_3 en una proporción másica de 59,6/40,4 tiene un punto eutéctico a una temperatura de 2133 K, la cual es muy inferior a las temperaturas de fusión de ambos materiales. En la Figura 10 se puede observar que ambos óxidos tienen una miscibilidad completa en estado líquido, mientras que los límites de solubilidad de ambos óxidos son muy bajos [89].

Los recubrimientos obtenidos con esta mezcla eutéctica han mostrado un desempeño superior en la resistencia a la erosión, una mayor tenacidad y una elevada dureza, mientras que la conductividad térmica se mantiene inferior a la de la Al_2O_3 [90,91]. Sin embargo, las propiedades termomecánicas de este tipo de recubrimientos resultan muy sensibles a la relación entre la fase amorfa y cristalina en el recubrimiento, lo que provoca en ocasiones la necesidad de aplicar un postratamiento térmico [90,92].

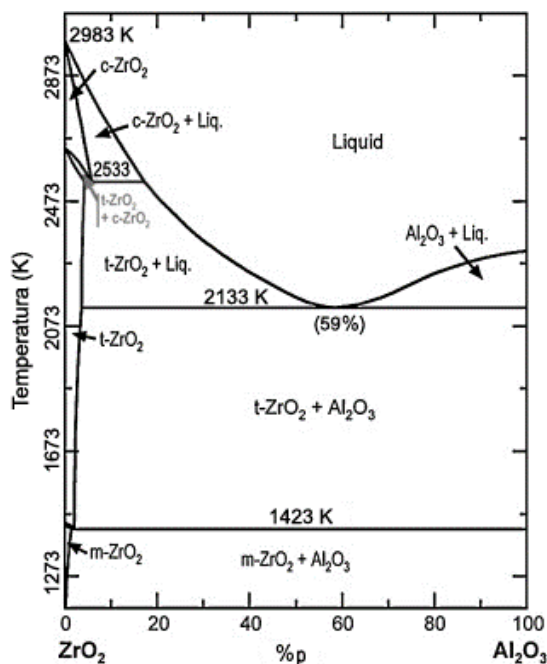


Figura 10. Diagrama de fases binario del sistema $ZrO_2 - Al_2O_3$ [89].

1.3 Proyección térmica

La proyección térmica es un conjunto de técnicas empleadas en ingeniería de superficies para aplicar recubrimientos finos de óxidos cerámicos, metales, mezclas de cerámica y metal (cermet) y polímeros sobre la superficie de un sustrato, con el objetivo de modificar o aportar nuevas propiedades (resistencia a la abrasión, resistencia a la corrosión, aislamiento térmico o eléctrico, mejor apariencia estética...) [3,17,93,94]. En general, la proyección térmica utiliza una fuente energética de calor para fundir las partículas del material de partida y la energía cinética de dichas partículas para proyectarlas y hacerlas impactar sobre una superficie limpia y preparada previamente, donde se solidifican las partículas fundidas, obteniéndose un recubrimiento con una microestructura densa o relativamente densa. Sin embargo, en algunas ocasiones, se emplea únicamente la energía cinética para alcanzar una velocidad supersónica que deforme las partículas de materia prima antes de impactarlas en la superficie a recubrir; tal es el caso de la proyección fría [3,17,93–96].

Las técnicas de proyección térmica se clasifican generalmente en tres grandes familias atendiendo a la tipología y características de la fuente de energía utilizada para fundir la materia prima, ya que, dependiendo de ésta, se obtienen recubrimientos con diferentes microestructuras y propiedades. Adicionalmente, se emplean otros criterios y las técnicas de proyección se pueden clasificar según el tipo de pistola de proyección, la atmósfera empleada, el oxidante de la combustión, entre otros... [3,17,93–97]. En la Figura 11 se representa una clasificación esquemática de las técnicas de proyección según su fuente energética. De acuerdo con esta clasificación, a continuación se describen brevemente las más empleadas en la producción de recubrimientos.

- El primer grupo de técnicas basan su fuente de energía en la combustión de gases o líquidos en una cámara de combustión. En este grupo se encuentran:

i) la proyección por llama (*flame spraying*, FS) cuando la combustión se realiza en la misma cámara donde se inyecta el material a proyectar.

ii) la proyección térmica de alta velocidad con oxifuel (*high velocity oxy-fuel spraying*, HVOF) y la proyección por detonación (*detonation gun*, DG). Estas técnicas emplean una precámara de combustión presurizada para forzar el mezclado y aumentar la presión de los gases, con el consecuente aumento de la temperatura y velocidad de la llama. La diferencia entre las técnicas HVOF y DG reside en el momento de inyectar el material a fundir, ya que, en la técnica HVOF el contacto de los gases y el material se realiza fuera de la precámara de combustión, mientras que en la técnica DG se produce en el interior.

- El segundo grupo son las técnicas que utilizan directa o indirectamente una descarga eléctrica para generar una fuente energética. En el primer caso se encuentra la técnica de proyección por arco eléctrico (*wire arc spraying*, AS) donde la descarga eléctrica se genera entre dos barras metálicas del material a depositar, por una diferencia de potencial eléctrico, provocando la propia fusión de las barras metálicas en partículas fundidas que impactarán contra el sustrato. En el segundo caso se encuentra la técnica de proyección térmica de plasma (*plasma spraying*, PS) donde la descarga eléctrica se utiliza para ionizar una mezcla gaseosa y generar una antorcha de plasma que se encargará de fundir las partículas.
- El tercer grupo engloba las fuentes de energía puramente cinéticas como la técnica de proyección cinética en frío (*cold kinetic spraying*, CS). Esta técnica utiliza la compresión de una corriente gaseosa y la fuerza a atravesar una boquilla de tipo convergente-divergente para expandir el gas, alcanzando velocidades supersónicas.

No obstante, una descripción más detallada de las diferentes técnicas de proyección térmica se puede encontrar en textos especializados [3,17,93,94]. Es importante recalcar que cada técnica tiene sus propios nichos de actuación y solamente en determinadas ocasiones se pueden superponer las técnicas para la obtención de un mismo recubrimiento, ya que existen limitaciones de rendimiento, inversión, operación, procesabilidad del material y propiedades finales de los recubrimientos.

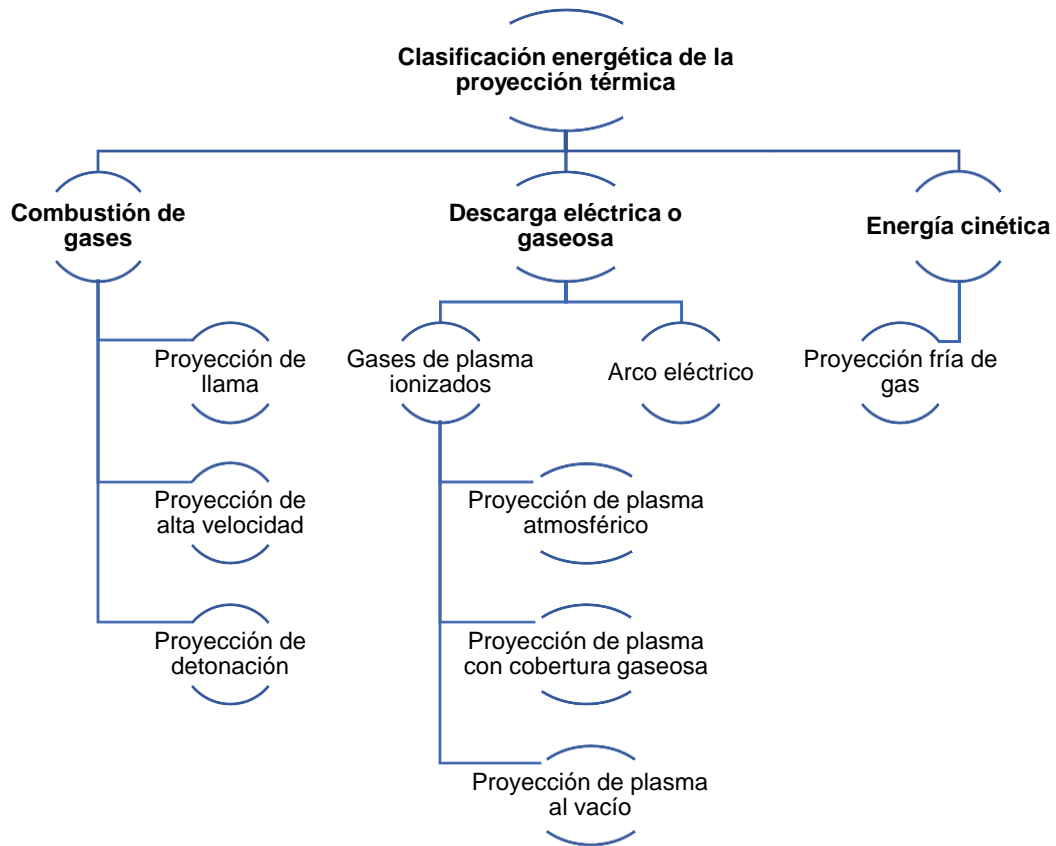


Figura 11. Clasificación de las técnicas de proyección térmica, según la fuente energética empleada en el proceso. Adaptado de [3,17,93–96].

En la Figura 12 se comparan las diferentes técnicas en función de la temperatura de la antorcha y la velocidad alcanzada por las partículas. De este modo, la técnica de HVOF resulta adecuada para pulverizar polvos metálicos de alta dureza (WC-Co) por la elevada velocidad de las partículas y baja temperatura. La proyección en frío resulta útil para depositar polímeros o algunos polvos metálicos, mientras que la técnica de proyección por plasma es adecuada para la deposición de materiales cerámicos y refractarios por las elevadas temperaturas y moderada velocidad de las partículas.

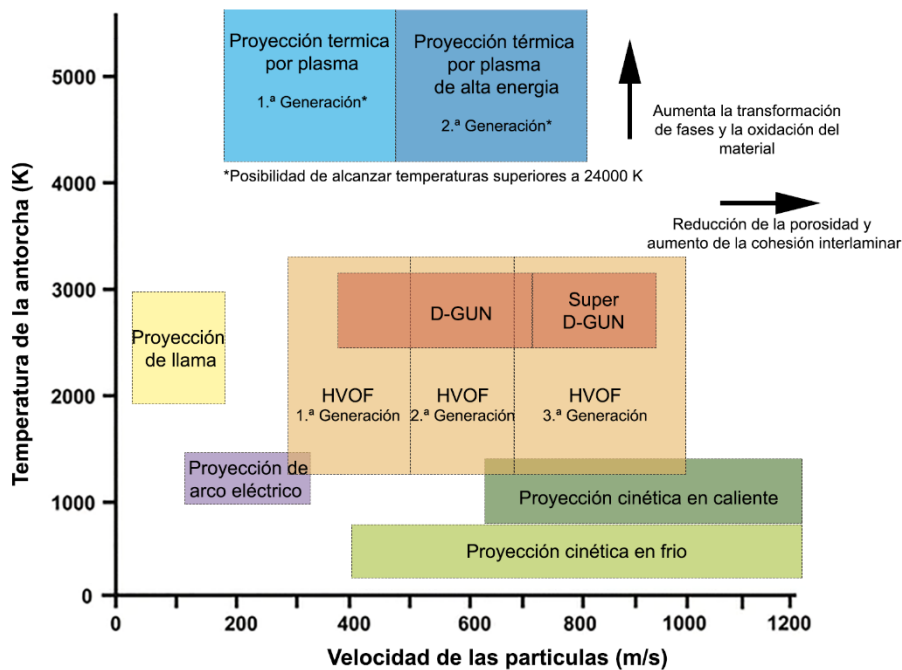


Figura 12. Comparación de las principales técnicas de proyección térmica en base a la velocidad de las partículas y la temperatura de la llama [98].

Una particularidad de todas las técnicas de proyección es que siguen el mismo proceso para la obtención de un recubrimiento funcional [3,17], pudiéndose definir tres etapas claramente diferenciadas. La Figura 13 muestra un diagrama de flujo con las diferentes etapas del proceso de proyección térmica, que se describen a continuación.

- **Etapas de preproyección.** La etapa de preproyección se puede subdividir a su vez en dos subetapas correspondientes a la preparación del material empleado para la formación del recubrimiento y la adecuación del soporte metálico, donde se depositará el recubrimiento. La preparación de los materiales es una etapa crítica [1,3,17,99] porque existe una gran variedad de métodos de actuación y rutas de síntesis para la obtención del material a depositar (polvos, barras, ...). Dependiendo del procesado y la técnica elegida se consiguen materiales con características diferentes que afectan directamente al producto final. Además, en las técnicas que emplean suspensiones y soluciones para proyectar sobre sustratos, el correcto procesado coloidal de estos materiales es fundamental para la obtención de un recubrimiento adecuado.

Por otra parte, la preparación del sustrato es clave, ya que de su adecuación depende la correcta deposición del material, la adherencia del recubrimiento y su morfología, la microestructura resultante y la durabilidad del recubrimiento [3,17,100]. Además, las técnicas de proyección térmica reproducen con bastante precisión la morfología del sustrato [101], por lo que una superficie defectuosa afectará negativamente al recubrimiento final. En la adecuación del soporte, generalmente metálico, es necesario aplicar una limpieza previa con disolventes orgánicos y baño de ultrasonidos, para eliminar posibles restos de aceites o grasas procedente del mecanizado o la manipulación del soporte [100,102,103]. Posteriormente, se realiza la activación de la superficie para favorecer la adhesión de las partículas fundidas, que consiste en un tratamiento superficial

homogéneo del sustrato por medio de técnicas de abrasión o láser. Las técnicas de abrasión, posiblemente las más empleadas por su facilidad de utilización y bajo coste, se basan en impactar abrasivos cerámicos (corindón, carburo de silicio, ...) o metálicos (partículas de acero...) a elevada velocidad contra la superficie del sustrato, mientras que las técnicas láser emplean un haz láser para generar en la superficie una textura controlada [3,17,100–102]. Sin embargo, en la mayoría de las ocasiones la activación de la superficie es insuficiente por sí misma para minimizar las tensiones térmicas y garantizar la integridad del recubrimiento durante el tiempo de servicio. Por ello, resulta primordial aplicar una capa intermedia llamada capa de anclaje, anteriormente descrita, cuya finalidad es evitar el cambio brusco de propiedades entre el sustrato y el material a depositar para garantizar una máxima vida de operación del recubrimiento [15,22,23,25–27].

- **Etapa de proyección.** Una vez se han preparado los materiales a proyectar y el sustrato, se procede a conformar el recubrimiento mediante alguna técnica de proyección. En esta etapa, resulta esencial comprender los requerimientos de cada técnica para optimizar los recursos (ver Figura 13) y obtener un recubrimiento final idóneo con las máximas prestaciones y el mínimo impacto económico [80,81,96,104,105].
- **Etapa de postproyección.** En algunas ocasiones, después de la etapa de proyección es necesario realizar un postratamiento para adecuar las propiedades del recubrimiento a su uso final. Algunas de las técnicas más empleadas son el tratamiento láser [100,106], el desgaste superficial mediante agentes mecánicos [107], el tratamiento térmico [108], la impregnación con otros agentes [109], etc.

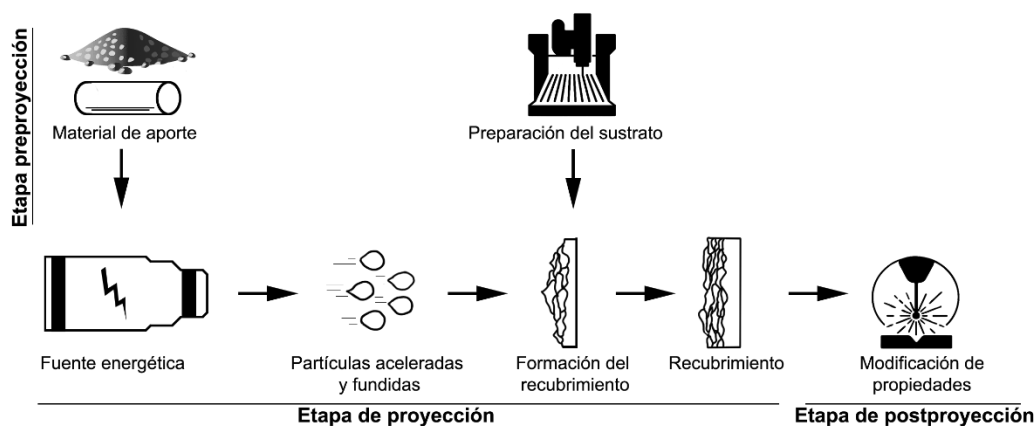


Figura 13. Etapas del proceso de proyección térmica para la obtención de un recubrimiento funcional. Adaptado de [17].

En esta tesis se ha centrado la atención en las técnicas de proyección térmica por plasma, concretamente en las técnicas de proyección térmica por plasma atmosférico (*atmospheric plasma spraying, APS*) y la proyección térmica de suspensiones por plasma (*suspension plasma spraying, SPS*), ya que, por las elevadas temperaturas que alcanzan, son las técnicas de proyección térmica más empleadas para la deposición de recubrimientos de barrera térmica. Ambas técnicas se detallarán posteriormente con mayor detenimiento y rigor.

En la Figura 14 se puede observar el creciente interés experimentado por las técnicas de proyección por plasma (APS y SPS) respecto a la familia de técnicas de la proyección térmica (PT) del 2000 al 2021. El interés por dichas técnicas ha estado en constante crecimiento desde el año 2000, tal y como se puede observar en la Figura 14. De forma similar, la misma tendencia se aprecia con las técnicas de proyección por plasma APS y SPS, siendo la primera la que recibe una mayor atención por estar más asentada en la industria y por presentar un procesado más sencillo, mientras que la segunda, es una técnica reciente y con un procesamiento más complejo. Es de resaltar que de todos los artículos publicados que están relacionados con la proyección térmica, la mitad tratan la proyección por plasma: APS y SPS.

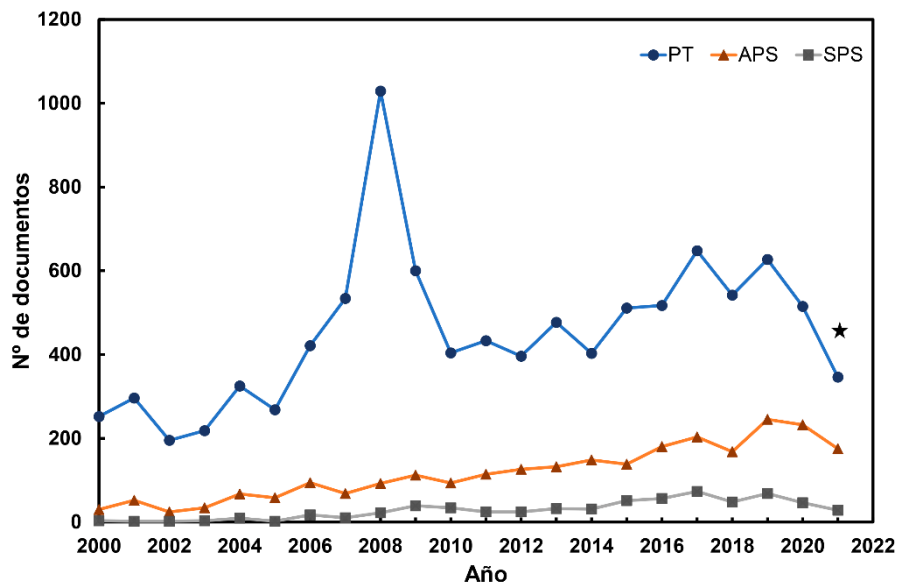


Figura 14. Evolución del interés académico por la proyección térmica (PT) y por las técnicas de proyección por plasma (APS y SPS) desde el 2000. *Contabilizado hasta septiembre de 2021. Fuente Scopus.

1.3.1 Proyección térmica por plasma atmosférico

La proyección térmica por plasma (PS) consiste en depositar un material pulverulento que atraviesa una antorcha de plasma, a una temperatura alrededor de 15000 K, a una velocidad proxima a 800 m·s⁻¹. La elevada temperatura del plasma funde cualquier material y las partículas fundidas se aceleran contra el sustrato [3,17,93]. La antorcha de plasma se genera en el interior de una pistola de plasma, siendo las más habituales las de corriente continua, que constan, como mínimo, de un cátodo termoiónico y un ánodo de anillo refrigerado por agua [110].

En la Figura 15 se puede observar una vista transversal de una pistola de proyección térmica por plasma. Existe una gran diversidad de diseños de pistolas de plasma, aunque su principio de funcionamiento es común y se basa en la generación de un arco eléctrico entre dos electrodos [111]. Tras generar una descarga eléctrica continua de alta frecuencia entre el ánodo (de cobre) y el cátodo (de tungsteno toriado) se fuerza a fluir una corriente gaseosa, de composición variable, a través del arco eléctrico para ionizar el gas. Esta corriente gaseosa generalmente suele ser argón o mezclas de este gas con hidrógeno, helio y, en ocasiones, nitrógeno. Una vez ionizado el gas se produce su expansión, lo que, junto a la aceleración producida por la boquilla de la pistola de proyección, genera una antorcha de plasma. Debido a las

elevadas temperaturas que se producen en la ionización de la corriente gaseosa es imprescindible disponer de un sistema de refrigeración en los electrodos para evitar su fusión. Una vez generada la antorcha, se inyecta el material pulverulento, de unas pocas decenas de micras, en el centro de la antorcha de plasma, donde se produce la fusión de las partículas que impactan sobre el sustrato, formando el recubrimiento.

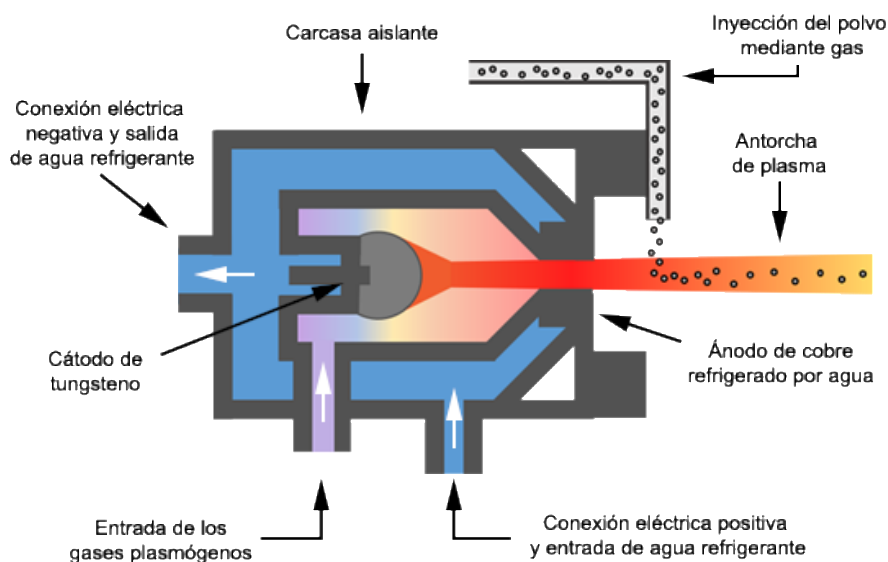


Figura 15. Diagrama esquemático de una pistola de proyección térmica por plasma. Imagen adaptada de [112].

La PS es una de las técnicas más utilizadas en la producción de recubrimientos de diferente índole porque permite utilizar una gran variedad de materiales y con puntos de fusión muy elevados, tales como materiales cerámicos (circona, alúmina, titania, biovidrios, hidroxiapatita), metálicos (molibdeno y níquel), materiales de tipo cermet (carburo de wolframio con cobalto), carburos y boruros (carburos de silicio y boruro de circonio), entre otros. Por ello, esta técnica es altamente empleada en la producción de recubrimientos resistentes al desgaste, recubrimientos bioactivos, recubrimientos para pilas de combustible... pero, sobre todo, para la producción de recubrimientos de barrera térmica [17,93]. Además, en función de la atmósfera circundante, hay diferentes variantes de esta técnica tales como la proyección térmica por plasma atmosférico (APS), la proyección térmica por plasma de baja presión (LPPS) y la proyección térmica por plasma al vacío (VPS).

1.3.1.1 Optimización del proceso de proyección térmica por plasma atmosférico

La obtención de un recubrimiento con propiedades y características adecuadas para un fin específico necesita de una optimización del proceso de proyección térmica. Sin embargo, controlar totalmente dicho proceso es altamente complejo, ya que, cuenta con más de 50 variables, relacionadas entre ellas y que afectan a la calidad del recubrimiento. Por ello, lo habitual es optimizar las variables más relevantes, manteniendo el resto constantes. Esta optimización se suele hacer con un diseño de experimentos, en el que se modifican determinadas variables y se analizan sus efectos sobre alguna de las propiedades del recubrimiento, tales como espesor, adherencia, porosidad, comportamiento térmico, etc. Para este tipo de

experimentos se suelen utilizar herramientas de monitorización en tiempo real para comprobar la velocidad y temperatura de las partículas durante el proceso de deposición [113–120] y definir su influencia sobre las propiedades estudiadas.

Como se muestra en la Figura 16, las diferentes variables de la APS se pueden englobar en seis grandes categorías: los parámetros de la pistola de plasma, las propiedades del material, las características de la corriente de plasma, la configuración del sustrato, los parámetros del sistema de inyección y los parámetros externos. A continuación, se detallarán los parámetros más significativos dentro de cada categoría.

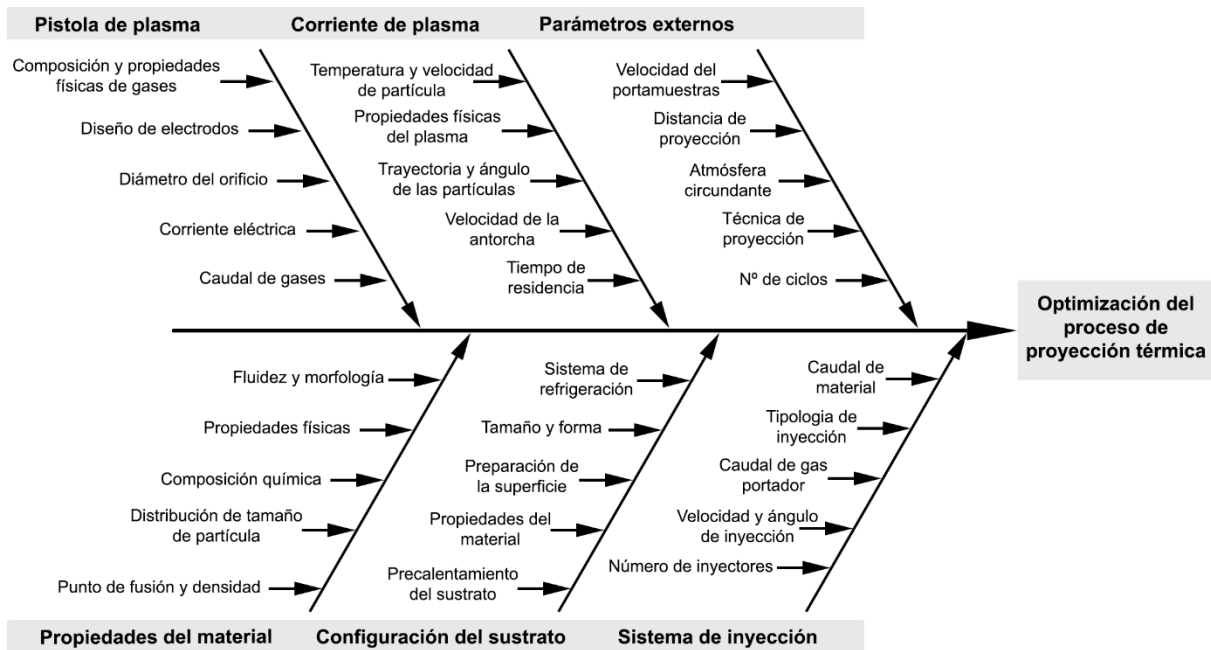


Figura 16. Diagrama de Ishikawa sobre las diferentes variables de la proyección térmica por plasma para materias primas en polvo. Adaptado y modificado de [3,17,94,105,121,122].

Parámetros relativos al material a depositar

La calidad del material a depositar afecta directamente al recubrimiento final, por lo que, todas las características del polvo tendrán un impacto significativo sobre el recubrimiento final [17]. De este modo, la elección del método de obtención de los polvos como la síntesis química (sol-gel, precipitación, hidrotermal, etc) y los métodos de beneficiado de materias primas naturales o sintéticas (molienda, atomización, mezclado, granulación, etc) afectarán a las características y propiedades intrínsecas de los polvos resultantes, siendo imprescindible elegir el método que mejor se adecúe a nuestros requisitos [1,17,123–125]. De entre las características de los materiales cabe destacar que la densidad de las partículas afecta a su capacidad para penetrar en el chorro de plasma. Así, en una mezcla de partículas, las de menor densidad serán arrastradas por la superficie de la corriente de plasma, mientras que las partículas de mayor densidad conseguirán alcanzar el centro de la corriente de plasma, obteniendo un mayor grado de fusión. La distribución de tamaños de partícula es, posiblemente, el parámetro más importante, una vez seleccionado el material a depositar. Si la distribución es heterogénea, la fusión de las partículas en la antorcha de plasma también lo será porque las partículas de menor tamaño fundirán con mayor rapidez que las partículas más grandes. Otra variable a considerar es la morfología de las partículas

que, junto con la distribución de tamaños de partícula, afecta directamente a la fluidez del polvo (su transporte hasta la antorcha de plasma) y su capacidad para ser arrastrado por el gas portador al interior de la corriente de plasma. En la práctica se ha establecido, de forma experimental, en materiales pulverulentos, un intervalo de tamaños de 10 – 100 μm para una correcta fluidez [17,105].

En la última década, se ha demostrado que los materiales nanoparticulados desarrollan mejores propiedades mecánicas, estructurales, eléctricas... por su mayor superficie específica, que sus equivalentes con tamaños de micrómetros o superiores. Los recubrimientos de barrera térmica, obtenidos utilizando nanopartículas presentan menor conductividad térmica, mayor resistencia al choque térmico (CHT), mejores propiedades mecánicas, etc [126–129]. No obstante, la proyección de nanopartículas no es a priori viable debido a su baja fluidez. Además, al ser arrastradas por el gas portador hasta la pistola de plasma, se favorece la sublimación de las partículas y disminuye enormemente la capacidad para penetrar en el interior de la corriente de plasma, lo cual afecta negativamente a la eficiencia de deposición del material. Sin embargo, algunos trabajos describen la proyección de nanopartículas con la técnica APS, utilizando una etapa adicional en el procesado del material a depositar. Así, se ha ensayado la aglomeración [130], granulación [131] y secado por atomización de una suspensión de nanopartículas [103,132]. Este último proceso de secado por atomización es el más empleado para proyectar polvos nanométricos y consiste en la formación de partículas reconstituidas o aglomerados (gránulos) por el rápido secado de una suspensión de nanopartículas al interactuar con una corriente de gas caliente. Además, estas partículas reconstituidas mantienen las características propias de las partículas iniciales y no presentan problemas de fluidez debido a su mayor tamaño [105,133–137].

Parámetros relativos a la pistola de plasma

En la pistola de plasma se genera un plasma estable con temperatura y velocidad de gases adecuados para el tratamiento de las partículas a depositar. Sin embargo, e inevitablemente, en el proceso aparecen gradientes de temperatura y velocidad a lo largo de la antorcha de plasma. Uno de los problemas más habituales en la proyección térmica, y que agravan los gradientes de temperatura y velocidad en la antorcha, son las fluctuaciones de la antorcha de plasma (en energía, velocidad y temperatura), las cuales tienen un efecto negativo en la potencia desarrollada, por ende, en el calentamiento y velocidad de las partículas [105]. Mostaghimi [110] comprobó, en una pistola de plasma SG-100, que las fluctuaciones de voltaje en la corriente de plasma aumentaban significativamente con el desgaste de los electrodos y que dichas fluctuaciones afectaban a la temperatura y velocidad de las partículas inyectadas con diferencias importantes de 400 K y 200 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, respectivamente. Sin embargo, estos problemas se pueden solucionar reemplazando los electrodos desgastados, modificando el diseño de la fuente de alimentación y variando la composición de los gases y la intensidad de la corriente.

Las variables que más afectan a la antorcha de plasma son la potencia empleada para su génesis y la entalpía de la corriente gaseosa, que están relacionadas. La potencia es la energía eléctrica empleada en el proceso, mientras que la entalpía del plasma es el cociente entre la potencia y el caudal másico de los gases del plasma. Así, aumentar la entalpía del plasma resulta beneficioso porque permite incrementar la

capacidad calorífica específica y la velocidad de los gases calientes de la antorcha de plasma, con los consiguientes aumentos de temperatura y velocidad de las partículas. Por contra, una excesiva potencia puede degradar el soporte al recibir este más energía en forma de calor, acortar la vida útil de los electrodos e incluso provocar la vaporización de las partículas más finas.

El diseño de la pistola de plasma juega un papel fundamental en la potencia que es capaz de generar la antorcha de plasma. La potencia estándar en las antorchas de plasma convencionales, suele ser inferior a 60 kW en los modelos mono cátodo y ánodo, como los modelos SG100 (Praxair, Indianápolis, USA) o F4 (Oerlikon Metco, Praga, República Checa), aunque en la actualidad, existen modelos que desarrollan mayores potencias e incluso rebasan los 200 kW, como el diseño de mono cátodo y múltiples ánodos en cascada de la pistola Delta Gun (GTV, Luckenbach, Alemania), el diseño de tres cátodos y ánodos en cascada de la pistola TriplexPro-210 (Oerlikon Metco, Praga, República Checa), el diseño de tres cátodos y tres ánodos en cascada de la pistola Axial III (Northwest Mettech, Surrey, Canadá), o el diseño de ánodos en movimiento y vapor de agua para estabilizar e incrementar la entalpía del chorro de plasma de la pistola WSP-500 (IPP-ASCR, Praga, República Checa) [110,138,139]. Otro tipo de diseños se basan en la utilización de cátodos de grafito que generan una potencia de 70 kW a corrientes muy bajas y con CO₂ permitiendo alargar la vida útil de dichos electrodos. Por último, existen pistolas que incorporan campos magnéticos que permiten minimizar el movimiento del arco eléctrico en la superficie del ánodo [110]. La búsqueda de nuevos diseños de pistolas va encaminada a alcanzar mayores potencias del plasma junto con arcos eléctricos de mayor longitud y estabilidad para minimizar las fluctuaciones de la corriente de plasma, lo que se traduce en una mejor eficiencia en la transmisión de la energía a las partículas, una mayor eficiencia de deposición y, en definitiva, una mayor producción y calidad de recubrimientos, aunque presentan el inconveniente de tener un mayor coste.

La composición de los gases plasmógenos es otro de los parámetros de gran importancia porque afecta directamente a la entalpía y conductividad térmica de la antorcha de plasma y, por tanto, a la transmisión de calor, así como a la velocidad de las partículas a través de la antorcha de plasma [3,105,111,140,141]. A este respecto, Boulos [140] observó que la adición de hidrógeno en la corriente gaseosa provocaba un aumento de la temperatura y conductividad térmica. Fauchais et al [142] corroboraron lo observado por Boulos, especificando que si el caudal de hidrógeno en la corriente gaseosa era elevado, aumentaban las oscilaciones del arco eléctrico y, por tanto, la aparición de fluctuaciones en la antorcha de plasma. En la Figura 17 se representan los valores de densidad energética o entalpía de los gases más comunes empleados en la proyección térmica. Se observa que los gases monoatómicos presentan menores entalpías porque sólo se ionizan, mientras que los gases diatómicos tienen mayores entalpías, ya que, previamente a la ionización se produce una disociación de las moléculas, que provoca una mayor liberación de energía. Sin embargo, existe una excepción con el helio, que presenta una elevada energía de ionización y entalpía [3,17]. Aparte de la composición, el caudal de gases plasmógenos afecta directamente a la velocidad y densidad de la antorcha de plasma y, en consecuencia, aumenta la velocidad de las partículas en el interior del plasma (disminuyendo el tiempo de residencia), dificultando la penetración de las partículas en la corriente de plasma.

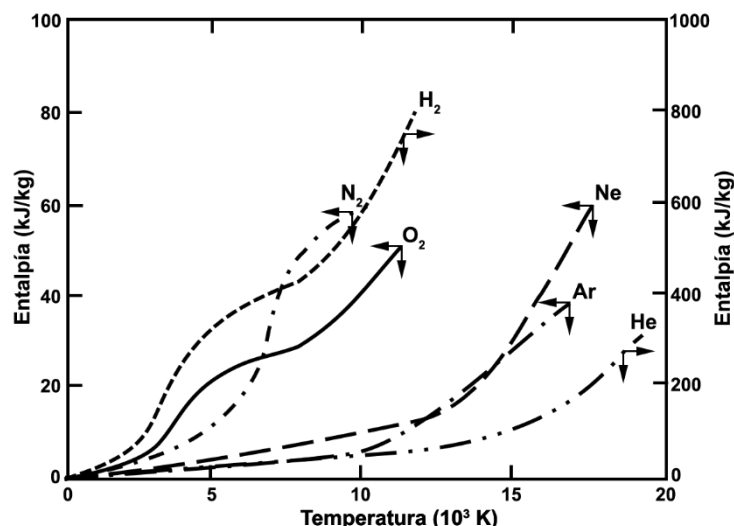


Figura 17. Evolución de la entalpía de los gases más empleados en la proyección térmica por plasma en función de la temperatura [17].

Parámetros relativos a la corriente o antorcha de plasma

Los parámetros de la corriente de plasma se encuentran estrechamente vinculados con los parámetros de la pistola de plasma y el sistema de inyección y afectan al comportamiento de las partículas en el interior del plasma.

Las propiedades físicas más relevantes son la conductividad térmica y la viscosidad de la corriente de plasma [3,17], que son propias de los gases elegidos y afectan enormemente a la capacidad del plasma para calentar e inducir energía cinética a las partículas. Así, una mayor viscosidad de la antorcha dificultará la penetración de las partículas en el interior de la corriente, disminuyendo el tiempo de residencia de las partículas, mientras que una buena conductividad térmica favorecerá la capacidad de la corriente para transmitir el calor a las partículas. En la Figura 18 se representan los gradientes de velocidad y temperatura en una antorcha de plasma convencional con una corriente gaseosa de argón e hidrógeno [3]. Se aprecia que la máxima velocidad y temperatura se ubican en una pequeña zona muy próxima al orificio de la pistola (a menos de 10 mm), denominada punto caliente. A unos pocos milímetros del punto caliente se produce una rápida disminución de la energía térmica y cinética de la antorcha, y, además, se dificulta la inyección de las partículas porque la viscosidad del plasma aumenta, al ser inversamente proporcional a la temperatura [17]. Es muy importante mantener estable la antorcha de plasma para poder inyectar las partículas en el punto caliente de forma correcta y evitar fluctuaciones, maximizando la transferencia de calor y energía cinética.

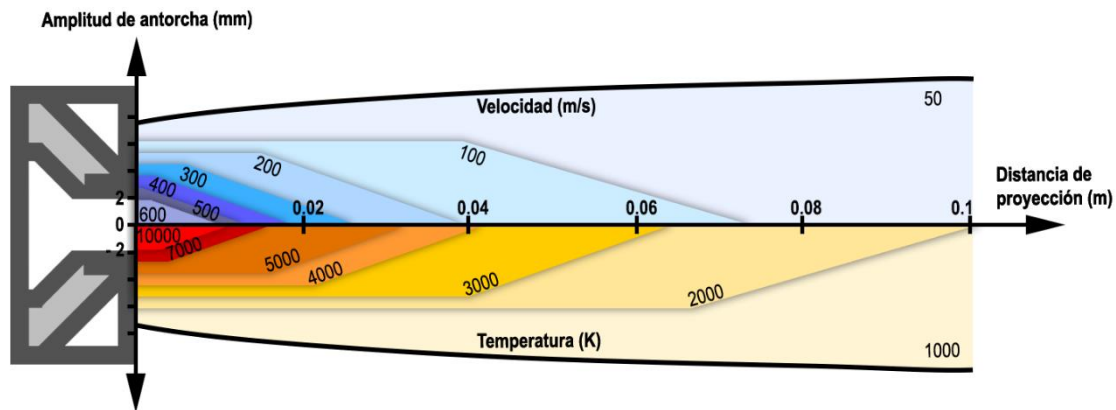


Figura 18. Perfiles de temperatura y velocidad de la antorcha de plasma para una pistola F4-MB. Interpretación adaptada de los perfiles calculados por Pawlowski [3].

La trayectoria de las partículas en el interior de la antorcha de plasma es clave para maximizar el tiempo de residencia de las partículas a una temperatura adecuada. La trayectoria de las partículas está determinada por el sistema de inyección, las propiedades del material, la pistola de plasma y la propia corriente de plasma. En la Figura 19 se esquematizan las posibles trayectorias que una partícula puede experimentar al penetrar en el chorro de plasma y, que afectarán al tiempo de permanencia, la velocidad y la temperatura de las partículas durante la proyección. De este modo, existen cuatro trayectorias claramente diferenciadas [17,105]:

- La trayectoria periférica, donde las partículas presentan muy baja capacidad de penetración, lo que provoca que no alcancen la suficiente temperatura para fundir y adquieran una baja velocidad de impacto. En el caso extremo, las partículas nunca consiguen entrar en el chorro de plasma.
- La trayectoria óptima, que es la resultante de una penetración de las partículas hasta las inmediaciones de la zona de máxima temperatura del plasma, desarrollando posteriormente una trayectoria rectilínea hacia el recubrimiento. En este tipo de trayectoria, el tiempo de permanencia en las zonas de alta temperatura es moderado, por lo que hay una correcta difusión del calor hacia el interior de las partículas, lo que hace que éstas fundan y puedan mantener dicho estado hasta zonas muy cercanas al sustrato sin llegar a sublimarse.
- La trayectoria central, que presenta una buena penetración de las partículas hasta la zona de máxima temperatura para posteriormente desarrollar una trayectoria rectilínea hacia el sustrato. En este tipo de trayectoria, las partículas reciben la máxima temperatura del plasma durante el mayor tiempo posible y puede producirse la sublimación de éstas.
- La trayectoria forzada, donde las partículas adquieren una fuerza de penetración excesiva y atraviesan el chorro de plasma, fundiéndose y posteriormente resolidificando antes de impactar con el sustrato. En el caso extremo, las partículas se desvían en exceso y no impactan con el sustrato.

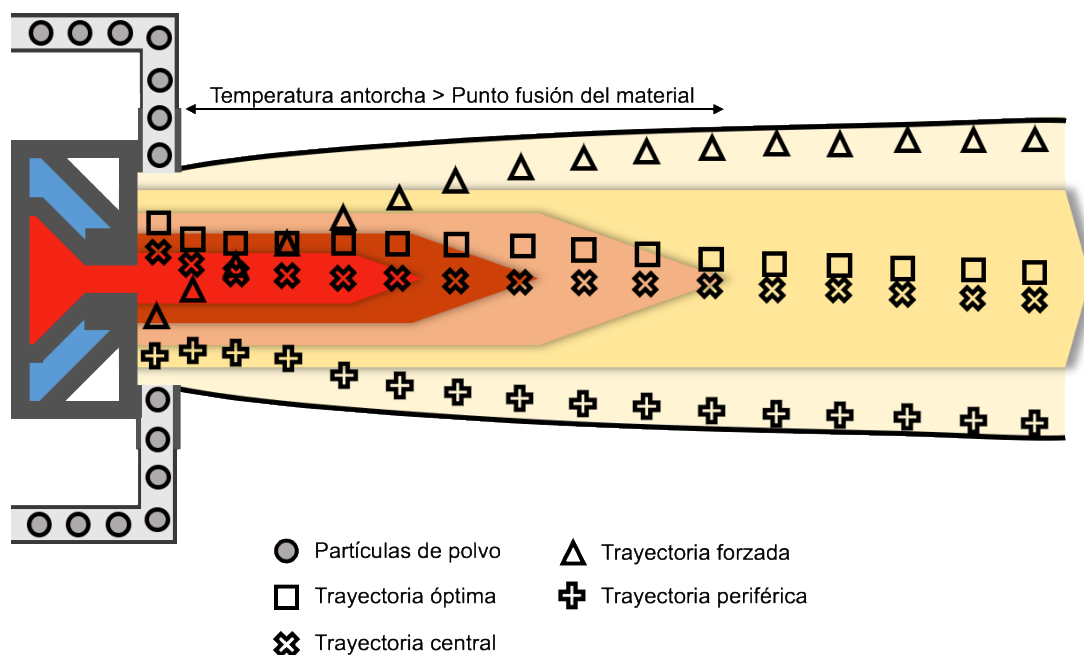


Figura 19. Posibles trayectorias de las partículas y perfiles de temperatura en una antorcha de plasma. La intensidad de color en el perfil indica una mayor temperatura de la antorcha, mientras que los símbolos indican las posibles trayectorias de las partículas cuando interactúan con los gases calientes del plasma. Interpretación adaptada de [17].

Parámetros relativos al sistema de inyección

Los parámetros de inyección tienen una influencia significativa en el recubrimiento final porque afectan directamente a la localización, distribución y permanencia de las partículas en el interior de la antorcha de plasma y, por tanto, al estado de las partículas antes de impactar en el sustrato. De entre ellos, el sistema de inyección del polvo, el ángulo de inyección y el caudal de polvo son los más importantes, puesto que definen el comportamiento de las partículas en la antorcha del plasma. En la Figura 20, se esquematizan los sistemas de inyección radial y axial en la proyección térmica. En ambos sistemas se utiliza un gas portador (generalmente argón, por su mayor densidad) para arrastrar las partículas de polvo desde la tolva hasta la antorcha de plasma y asegurar su penetración en ésta. El impulso que adquieren las partículas junto con el ángulo de incidencia, determina las trayectorias de las partículas en el interior de la antorcha. El caudal óptimo de gas portador es el que permite que las partículas de polvo sean fácilmente arrastrables sin provocar perturbaciones en la antorcha, ni trayectorias periféricas o forzadas en el interior de la antorcha.

En el sistema radial (Figura 20a) la inyección del polvo se realiza fuera de la pistola de plasma de forma perpendicular a la antorcha de plasma. El caudal de gas, la posición, el ángulo y la geometría del inyector tienen una relevancia extrema porque de ellos depende que las partículas sean capaces de penetrar hasta el interior de la antorcha. Sin embargo, este sistema presenta el inconveniente de tener una menor eficiencia en la transferencia de calor hacia las partículas puesto que les confiere un calentamiento y velocidad heterogéneos, debido a que la inyección se realiza lejos de la zona de máxima temperatura de la antorcha. En consecuencia, las partículas impactan en el sustrato con diferentes grados de fusión. Además, si no se ajustan cuidadosamente los parámetros de inyección, las partículas más finas pueden

no llegar a introducirse en la corriente gaseosa del plasma y las más gruesas pueden atravesarla completamente, sin llegar a fundirse. Para evitar esos problemas de falta de fusión se intenta maximizar el tiempo de residencia de las partículas en el interior del chorro de plasma utilizando ángulos de inyección ligeramente menores de 90° , para que las partículas penetren y alcancen con mayor facilidad el punto más caliente de la antorcha de plasma, o aumentando la entalpía de la antorcha de plasma mediante la adición de hidrógeno a la mezcla de gases plasmógenos. [142].

En el sistema axial (Figura 20b), por el contrario, la inyección del polvo se realiza desde el interior de la pistola de forma paralela a la antorcha de plasma. Concretamente, a través de los electrodos. Este tipo de inyección presenta la ventaja de mantener las partículas más concentradas, permitiendo una mayor interacción con la corriente de plasma, lo que favorece que se calienten de forma homogénea. Así pues, se maximiza la temperatura que alcanzan las partículas y su tiempo de permanencia en la corriente de plasma, por lo que la incidencia de partículas sin fundir, que impactan sobre el sustrato, es menor. Además, se puede trabajar a distancias de proyección mayores, debido a la trayectoria mayoritariamente rectilínea de las partículas y a su mejor interacción con el plasma. Sin embargo, este sistema presenta algún inconveniente, como la obstrucción interna de la boquilla o pistola [143].

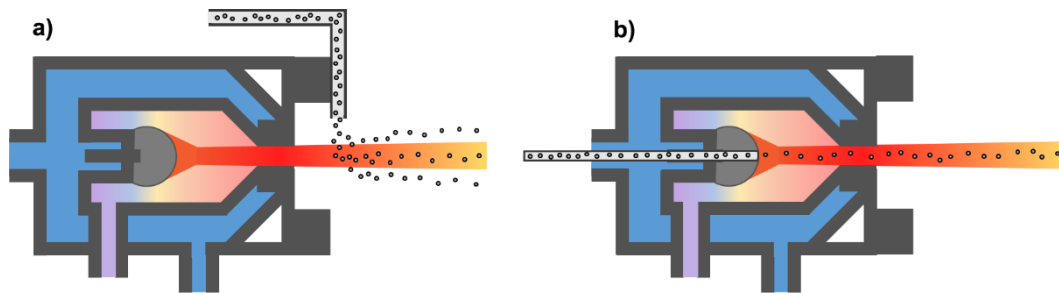


Figura 20. Sistemas de inyección predominantes en la proyección térmica con trayectorias de partículas orientativas: a) sistema de inyección radial, b) sistema de inyección axial. Interpretación adaptada de [143].

Otros parámetros a tener en cuenta durante la inyección son el caudal de polvo y la geometría del inyector. El empleo de caudales elevados incrementa la producción de recubrimiento. Sin embargo, un caudal elevado puede provocar colisiones entre las partículas disminuyendo su energía cinética y capacidad para penetrar la antorcha de plasma. Para un determinado caudal, el diámetro interno del inyector influye en la dirección y dispersión de las partículas en la antorcha. De este modo, incrementar el diámetro del inyector favorece la pérdida de velocidad de las partículas y su dispersión, modificando las trayectorias de las partículas al contactar con la antorcha. Además, en el sistema radial, aparece una variable importante que es la distancia del inyector y que afecta en gran medida a la capacidad de penetración de las partículas. Así, una distancia de inyección muy corta favorece la penetración, pero puede provocar el sobrecalentamiento y la fusión u obstrucción del inyector, mientras que una distancia elevada puede provocar la dispersión del polvo y una baja capacidad de las partículas para alcanzar el seno de la antorcha de plasma.

Parámetros relativos a la configuración del sustrato

La preparación adecuada del sustrato es fundamental para fomentar la adherencia de las partículas fundidas y obtener un buen recubrimiento. Generalmente, la preparación de los sustratos en la proyección térmica se basa en generar rugosidades controladas mediante métodos abrasivos (pulverización de abrasivos o granallado) o tratamiento láser, junto con una adecuada limpieza con productos químicos y baños de ultrasonidos para eliminar cualquier contaminante (grasas u otros elementos) en la superficie y, favorecer el anclaje mecánico entre las partículas fundidas y el soporte [101–103]. La adecuación de la temperatura del sustrato es otra variable que afecta al proceso de proyección y comprende, tanto el calentamiento como el enfriamiento controlado del sustrato. Además, durante todo el proceso de proyección, la temperatura tiene que ser lo más homogénea posible en toda la superficie de la muestra. El precalentamiento del soporte se realiza mediante un soplete de gas, aire caliente o la propia antorcha de plasma para secar la superficie, favorecer el impacto de las partículas fundidas (mayor adherencia) y ayudar a expandir el sustrato, minimizando las tensiones térmicas durante los primeros ciclos de proyección. A su vez, el control de la temperatura durante la deposición se realiza para mantenerla estable mediante un sistema de refrigeración por aire comprimido y, así, poder evitar la degradación, la oxidación y las tensiones por contracción/expansión entre el soporte-recubrimiento. Al finalizar la proyección se aplica un enfriamiento lento y prolongado para evitar un cambio brusco de temperatura [17].

Parámetros externos de la proyección

Los parámetros externos de la proyección hacen referencia a las variables de los equipos auxiliares empleados, que afectan a la reproducibilidad de los recubrimientos obtenidos. Dentro de este grupo se encuentran algunos parámetros tales como, la velocidad del portamuestras, la atmósfera circundante, la distancia de proyección, el número de ciclos, entre otros. De ellos, la distancia de proyección es un factor clave porque influye en la temperatura y velocidad de las partículas en el momento de impactar sobre el sustrato, afectando al espesor del recubrimiento. Además, puede provocar sobrecalentamientos en el soporte si se emplean distancias muy próximas al sustrato.

Asimismo, durante el proceso de proyección, es fundamental asegurar una deposición continua y uniforme en los ciclos o pasadas de la antorcha para garantizar la homogeneidad del recubrimiento. De este modo, la deposición se intenta desarrollar de forma perpendicular al soporte, es decir, con un ángulo de 90° , si bien, para recubrir soportes con geometrías complejas o curvaturas (aspas de turbina) se aceptan variaciones de $\pm 20^\circ$. El movimiento relativo de la pistola y el soporte es también un factor clave para asegurar una deposición continua y homogénea por toda la superficie y garantizar la máxima área de deposición, mientras que el control de la distancia proyección asegura que se depositará en toda la superficie de proyección un espesor constante de recubrimiento [17].

1.3.2 Proyección térmica de suspensiones por plasma

En las últimas décadas, las técnicas de proyección térmica han evolucionado hacia el uso de materias primas en base líquida, en lugar de los sistemas particulados de uso convencional en seco, con el fin de poder desarrollar recubrimientos micro o nanoestructurados con una mejor calidad y características [125,144]. En este sentido, se han utilizado suspensiones de partículas, preparadas dispersando polvos del tamaño de unos pocos micrómetros o incluso nanómetros en un medio líquido. Así pues, con el uso de suspensiones se pueden transportar e inyectar más fácilmente polvos de pequeño tamaño de partícula ($< 10 \mu\text{m}$) en la antorcha de plasma, lo que resulta prácticamente imposible cuando se utilizan polvos debido a su baja fluidez y a que las partículas son demasiado pequeñas para adquirir impulso y penetrar en el punto caliente de la corriente de plasma [125,144,145]. De este modo, la proyección de suspensiones por plasma (SPS) es el resultado de la evolución de la técnica APS para ampliar el intervalo de tamaños de partícula a proyectar y, también, es la técnica más utilizada en este estudio. La técnica SPS presenta las mismas etapas de proyección térmica que la técnica APS (Figura 13) pero adaptadas para una materia prima en suspensión. El proceso de proyección por SPS se basa en la preparación y adecuación de una suspensión estable de partículas que, posteriormente, se inyecta o atomiza en gotas muy finas en la corriente de plasma. Durante la interacción entre la gota y la corriente de plasma se produce la evaporación del medio líquido y, a continuación, la sinterización, fusión parcial y total o aglomeración de las partículas previamente al impacto con el sustrato para formar un recubrimiento estructurado [125].

La proyección por SPS es un proceso mucho más complejo que la proyección por APS porque incluye el procesado coloidal de la suspensión y se modifica, tanto el proceso de inyección, como los fenómenos físicos que se producen al interaccionar las gotas de la suspensión con la corriente de plasma. Se han realizado numerosos estudios para comprender los fenómenos físicos que ocurren durante la inyección de una suspensión en una corriente de plasma [96,125,139,146–151] y para comparar la técnica y sus mecanismos de deposición con otras semejantes, examinando las microestructuras de los recubrimientos resultantes [80,81,152–154].

A continuación, se describirán en detalle las diferentes variables y aspectos de la técnica SPS que difieren de la técnica de APS.

1.3.2.1 Optimización del proceso de proyección térmica por plasma de suspensiones

Aunque la técnica SPS comparte principios básicos y parámetros técnicos con la APS, se trata de un proceso mucho más complejo porque aparecen nuevas etapas y variables asociadas específicamente a la utilización de suspensiones con partículas de polvo muy finas. En este sentido, es importante recalcar que la propia preparación de la suspensión influye en gran medida en el proceso de proyección y en la microestructura de los recubrimientos resultantes. En la Figura 21 se muestran las principales variables que afectan a la técnica SPS, que se pueden clasificar en siete categorías. Las relacionadas con la materia prima líquida y el sistema de inyección son propias e inherentes a la técnica SPS, mientras que, las otras categorías son similares a los parámetros anteriormente descritos en la técnica APS (ver Figura 16). Por este motivo, a continuación, se detallarán los parámetros exclusivos de SPS.

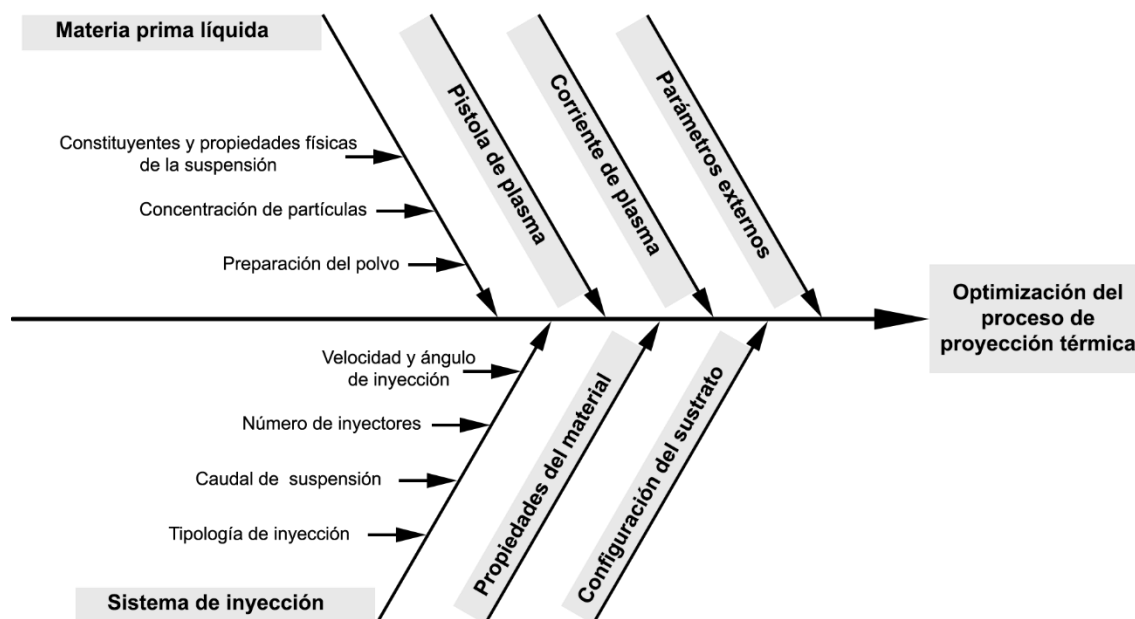


Figura 21 Diagrama de Ishikawa sobre las diferentes variables de la proyección térmica de suspensiones por plasma.

Parámetros relativos a la materia prima

Los parámetros relativos a la materia prima hacen referencia a las características fisicoquímicas de los polvos de partida y a la propia formulación de la suspensión y sus propiedades, ya que, la selección de los componentes y de sus porcentajes afectará a la concentración de partículas en suspensión, a su densidad, viscosidad y tensión superficial, lo que influirá en la formación de gota durante la pulverización.

En la técnica SPS la fluidez y distribución de tamaño de partícula de los polvos no es un factor determinante porque el propio medio líquido es el encargado de favorecer el transporte y su inyección en la antorcha de plasma [155]. Esta característica permite la utilización de polvos de tamaño muy fino, siempre y cuando estén bien dispersos en el líquido. Al igual que en la técnica APS, existen diferentes procedimientos genéricos para la obtención de un polvo muy fino, tales como la síntesis de partículas de tamaños micrométricos o nanométricos, la condensación de vapor-aglomeración y el proceso de molturación de polvos gruesos diseñados para la técnica APS, entre otros [1,125,151]. Respecto al método de síntesis, se suele emplear la precipitación química de una solución para obtener una suspensión con un tamaño de partícula muy fino y proyectarla directamente, o la molturación de partículas, que consiste en la rotura mecánica de las partículas de polvo con la ayuda de los medios de molienda (generalmente esferas) para disminuir su tamaño y obtener un polvo fino con una distribución de tamaños de partícula (DTP) y morfología adecuada para un proceso específico [156–158]. Este último método de preparación se

encuentra muy asentado en la proyección térmica por su versatilidad para reducir el tamaño de materias primas gruesas hasta tamaños del orden de micrómetros [48,159]. Aunque otra de las prácticas más comunes es preparar suspensiones de partículas a partir de polvos comerciales para proyectarlas posteriormente [101,160–163] o utilizar directamente suspensiones comerciales [61,164].

También tiene gran importancia el disolvente, que es el medio líquido que se encarga de favorecer el transporte de las partículas hasta la antorcha de plasma y de fragmentarse formando gotas de suspensión. La elección del medio líquido afecta directamente a las propiedades: tensión superficial, viscosidad, tiempo de evaporación y entalpía de vaporización, los cuales tienen un impacto notable en los fenómenos de fragmentación y formación de las gotas de suspensión [149]. No obstante, hay otros factores que pueden ser relevantes en la elección de un disolvente u otro, como la seguridad en la manipulación (inflamabilidad, toxicidad, etc.), facilidad de almacenamiento o aspectos económicos y medioambientales.

El análisis de los diferentes parámetros de proyección vía líquida está debidamente reportado en la bibliografía. Rampon et al. [165] analizaron la influencia de la tensión superficial y la viscosidad en la formación de gota al pulverizar suspensiones de diferentes disolventes. Así, observaron que las suspensiones acuosas (mayor tensión superficial) presentan una mayor resistencia a la atomización y forman gotas de mayor tamaño que las suspensiones alcohólicas, mientras que el aumento de la viscosidad dificulta la pulverización, pero en menor medida. También constataron que la velocidad de proyección aumentaba, posiblemente por la facilidad de las gotas para penetrar en la zona caliente de la corriente de plasma, donde la temperatura y velocidad de los gases es mayor. Así, se logra aumentar la aceleración y energía de impacto de las partículas fundidas, aunque el tiempo de permanencia en la zona caliente disminuye. Toma et al. [166] también observaron que la fragmentación de una suspensión de etanol es mucho más sencilla y genera gotas de menor tamaño que una suspensión acuosa. Fazilleau et al. [149] sugirieron un método para calcular el tamaño de la gota, que utilizaron Ganvir et al. [167] para calcular el impulso que adquieren las gotas en suspensiones de etanol, agua y sus mezclas. Estos autores comprobaron que las suspensiones acuosas tienen un mayor impulso que sus equivalentes en etanol (4 veces superior), por su mayor tensión superficial, que favorece un mayor tamaño de gota, y, en menor medida, porque la densidad y viscosidad son también más elevadas. Además de influir en la capacidad de penetración, las propiedades del disolvente repercuten en la capacidad de la antorcha de plasma para calentar las partículas de la suspensión. Fazilleau et al. [149] comprobaron que la temperatura del plasma se reduce con la inyección de un líquido porque parte de la energía del plasma debe emplearse en evaporar el disolvente.

Como cabe esperar, la elección del medio líquido y/o su modificación tiene un fuerte impacto en la microestructura de los recubrimientos y no sólo en las propiedades reológicas de la suspensión, tal y como describieron Ganvir et al. [167] y Curry et al. [46]. En estos trabajos, variando principalmente las propiedades de la suspensión se logró obtener recubrimientos con diferentes microestructuras, desde columnares hasta laminares con porcentajes de porosidad variable y, en consecuencia, recubrimientos con propiedades mecánicas y térmicas variadas.

De este modo, la concentración de partículas en suspensión influye directamente en las propiedades reológicas de las suspensiones. La viscosidad de la suspensión afecta directamente al tamaño de gota, a

su dispersión en la antorcha, así como a la distribución de partículas en la gota, repercutiendo sobre la porosidad, morfología y topografía del recubrimiento [46,147,160,165,168]. Ganvir et al. [167] comprobaron que un incremento de la concentración de sólidos favorece el impulso de la gota porque se consigue aumentar la densidad y viscosidad de las gotas. Ahora bien, al aumentar la viscosidad de la suspensión pueden aparecer problemas de transporte por los conductos de inyección por falta de presión o, incluso, obstrucciones durante el trayecto. Por ello, es bastante común buscar un equilibrio entre el contenido en sólidos y la máxima viscosidad permitida por el sistema. Asimismo, la concentración de partículas tiene una fuerte influencia en el caudal de deposición porque con un mayor contenido en sólidos se consigue transportar una mayor cantidad de partículas a la antorcha de plasma, favoreciendo el crecimiento del recubrimiento en cada pasada de proyección [160,168]. Sin embargo, la preparación de suspensiones con elevados contenidos en sólidos presenta diferentes retos, como la dificultad para estabilizar las partículas y evitar la sedimentación, la posibilidad de obstrucción del sistema de inyección y la necesidad de trabajar con una mayor potencia de antorcha para fundir homogéneamente todas las partículas.

Habitualmente la concentración de partículas en una suspensión suele expresarse en porcentaje volumétrico (%vol.) o porcentaje en peso (%p) respecto al medio líquido y su valor máximo suele estar condicionado por la viscosidad de la suspensión. En las suspensiones destinadas a la obtención de recubrimientos de circona, el contenido en sólidos no suele ser superior al 30 %p [45,80,101,104,125,163].

Parámetros relativos al sistema de inyección

Los parámetros de inyección en SPS difieren significativamente de la técnica APS. Estos parámetros son uno de los factores clave en SPS al afectar a la formación de gotas, a su correcta penetración en la antorcha de plasma y deben optimizarse de manera que se mantenga un flujo constante de suspensión para que el caudal de deposición sea a su vez constante. Para el transporte de las suspensiones y su inyección en las pistolas de plasma suelen utilizarse las bombas peristálticas y los sistemas neumáticos [125,157], en los que se introduce aire comprimido en el interior del depósito que contiene la suspensión para ejercer una sobrepresión en el mismo y forzar a la suspensión a salir. Controlando la presión del aire comprimido se consigue controlar el caudal de suspensión.

Los diferentes inyectores utilizados en SPS se han representado en la Figura 22. La inyección mecánica de líquido se basa en ejercer una presión en el líquido para forzar su transporte hasta una boquilla de diámetro y forma dados. En la inyección mecánica, la suspensión sale del inyector manteniendo la forma cilíndrica del orificio del inyector y, cuando el chorro se encuentra cerca de la antorcha de plasma o impacta sobre ésta, se produce su ruptura y fragmentación en gotas de suspensión. La fragmentación en gotas está regida por la geometría del orificio del inyector, las propiedades de la corriente de plasma (temperatura, velocidad y viscosidad) y las propiedades reológicas del líquido [125].

El otro tipo de inyección consiste en pulverizar la suspensión con un atomizador obteniendo una fragmentación y dispersión de gotas, también denominado atomización. En este proceso se utilizan boquillas diseñadas específicamente para lograr la fragmentación de la suspensión (boquillas neumáticas de dos fluidos), donde la corriente de suspensión, que fluye a baja velocidad, interacciona con una corriente

gaseosa a mayor velocidad y presión que fuerza la rotura del chorro en gotas. Los gases más empleados en estos sistemas son aire a presión, por su bajo coste, o argón por presentar una mayor masa específica. En este caso, la fragmentación va a depender del diseño de la boquilla del inyector (atomizador), la energía de la corriente gaseosa y de las propiedades reológicas de la suspensión. Los dos sistemas de inyección mencionados anteriormente fueron descritos detalladamente por Pawlowski [125].

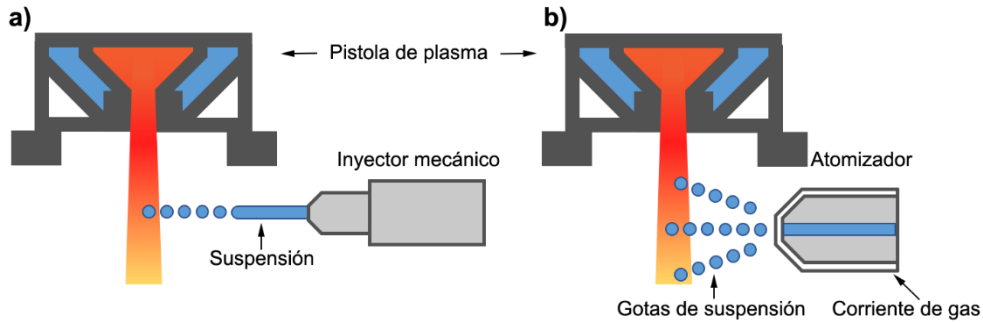


Figura 22. Comparación de los sistemas de inyección mecánica (a) y atomización (b) en la técnica SPS.

La influencia del sistema de inyección sobre la microestructura de los recubrimientos resultantes ha sido extensamente tratada en la bibliografía [157,169], donde se han enumerado sus principales características. El sistema de inyección mecánica presenta las ventajas de: i) una mejor penetración de las gotas en la zona caliente del plasma porque la posición del inyector se puede variar para asegurar que la fragmentación se produzca en la propia corriente de plasma, ii) una menor perturbación de la corriente de plasma, iii) una mayor eficiencia de deposición, iv) baja sofisticación del equipo. En cambio, las ventajas de la inyección con un atomizador son i) generar gotas pequeñas, homogéneas y bien definidas, ii) reducir las partículas infundidas en la microestructura, iii) evitar la obstrucción del inyector variando el diseño de éste.

1.3.2.2 Etapas en la formación del recubrimiento por SPS

La utilización de una materia prima líquida, en lugar de un polvo seco, provoca cambios sustanciales en las características del proceso de proyección térmica, incrementando su complejidad al aparecer nuevas etapas (ver Figura 23) [125,149,150,155]. Las etapas, en orden secuencial, son: i) inyección de la suspensión, ii) ruptura aerodinámica de la suspensión, iii) evaporación del líquido de la gota, iv) aglomeración y sinterización, v) fusión y sublimación de las partículas vi) impacto y deposición de las partículas fundidas contra el sustrato.

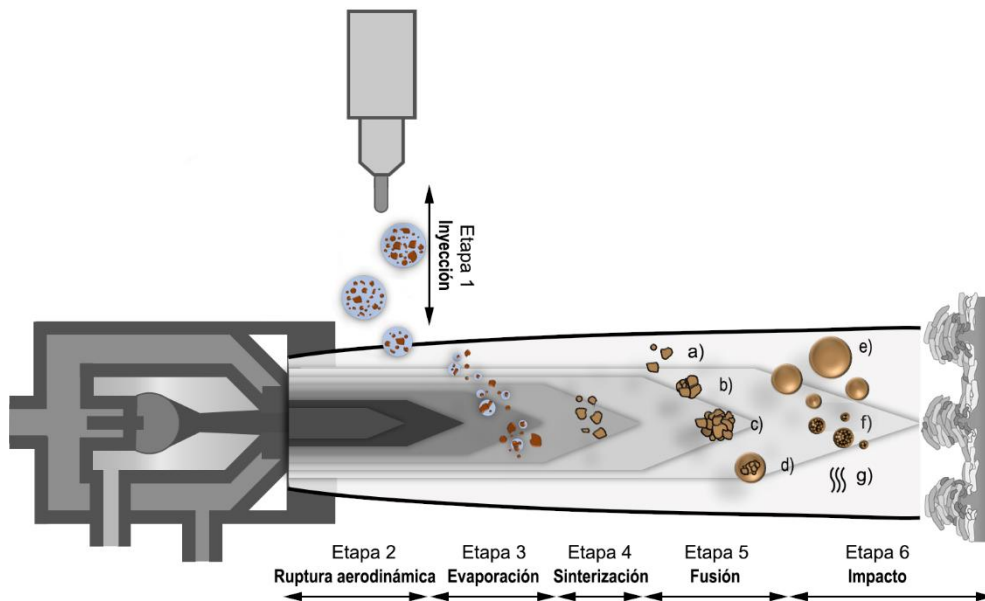


Figura 23. Esquema de las diferentes etapas en la proyección SPS

Etapa de inyección

La inyección mecánica o atomización de la suspensión es la primera etapa en la formación del recubrimiento. Como se ha comentado anteriormente, es un proceso crítico en la formación del recubrimiento porque afecta al tamaño de las gotas de suspensión y se encarga de conducir las hacia el punto caliente de la antorcha de plasma. Es importante recalcar que la inyección debe realizarse de forma ininterrumpida para que sea estable y con la suficiente presión para que las partículas penetren correctamente en la antorcha de plasma.

En la Tabla 2 se resumen los principales parámetros a considerar (tipo, ángulo y posición de la inyección), que ya se han comentado en apartados anteriores.

Tabla 2. Comparación de los principales parámetros relacionados con la inyección. Adaptado de [169].

| Tipo de inyector | |
|--|--|
| Inyección mecánica | Atomización |
| <ul style="list-style-type: none"> • Inyección a velocidad constante y sin perturbaciones • Facilidad para cambiar la posición del inyector • Alta capacidad para penetrar en la región caliente del plasma • Generación de gotas heterogéneas | <ul style="list-style-type: none"> • Generación de gotas pequeñas y uniformes • Impacto de finas salpicaduras • Reducción de las partículas no fundidas en el recubrimiento • Disminución de obturaciones por el diseño del atomizador • Baja penetración en la zona caliente del plasma |
| Posición del sistema de inyección | |
| Inyección radial | Inyección axial |
| <ul style="list-style-type: none"> • Posibilidad de utilizar la inyección mecánica o la atomización • Selección precisa de los parámetros de inyección • Problemas de obstrucción | <ul style="list-style-type: none"> • Tratamiento térmico uniforme de las partículas • Posición fija del inyector • Problemas de obstrucción • Mayor degradación de los electrodos |
| Lugar de inyección | |
| Inyección externa | Inyección interna |
| <ul style="list-style-type: none"> • Selección precisa de los parámetros de inyección (ángulo, posición, distancia del inyector...) • Menor eficiencia de la zona caliente • Trayectoria variable de las partículas | <ul style="list-style-type: none"> • Maximización del tiempo de permanencia en la zona caliente del plasma • No hay posibilidad de observar la fragmentación de la suspensión • Mayor estabilidad de la antorcha de plasma • Problemas de obstrucción de la pistola (alta dificultad de limpieza) • Mayor degradación de los electrodos |

Ruptura aerodinámica de las gotas

La ruptura aerodinámica de las gotas se produce por la fuerza de cizalla generada al interaccionar las gotas de suspensión con la corriente de plasma. Es importante no confundir el término de ruptura aerodinámica con el tipo de inyección que utiliza atomizadores. Este fenómeno afecta directamente al tamaño final de las gotas y está influenciado por las fuerzas de arrastre del plasma, la tensión superficial y viscosidad de la suspensión. Concretamente, se produce un equilibrio entre las fuerzas de cizalla y las propiedades de la suspensión (tensión superficial y viscosidad), donde las primeras intentan romper las gotas mientras que las segundas pretenden mantener la integridad de la gota. Se han propuesto

aproximaciones matemáticas para tratar de modelizar el proceso [46,125,149]. En la práctica, el fenómeno puede controlarse modificando la velocidad y densidad del plasma, el ajuste de la corriente eléctrica, la composición de los gases, el diseño de la pistola y las propiedades de la suspensión: tamaño y concentración de las partículas, viscosidad, tensión superficial del medio líquido y empleo de aditivos para modificar el comportamiento reológico.

Evaporación del líquido de la gota

La tercera etapa es la evaporación del líquido, donde se produce por un rápido calentamiento de las gotas en el interior de la antorcha de plasma, a la vez que son aceleradas por la corriente de plasma. La absorción de energía térmica para evaporar el líquido de la suspensión disminuye la energía de la antorcha de plasma. Esta reducción de energía puede provocar una fusión deficiente de las partículas sólidas, con la consecuente aparición de partículas infundidas en el recubrimiento. Por este motivo, en la proyección SPS se tiende a realizar ajustes de la potencia del plasma para compensar este consumo energético de la evaporación, que es más acusado cuando se proyectan suspensiones acuosas por el elevado calor de vaporización del agua.

Sinterización y aglomeración de las partículas

Una vez se ha evaporado todo el líquido, las partículas se calientan de forma progresiva y sinterizan. El calentamiento dependerá de la composición de los gases plasmógenos, la potencia de la antorcha y el tiempo de residencia de las partículas en la antorcha. Además, en esta etapa se pueden producir aglomeraciones de las partículas más finas perdiendo parcialmente las propiedades de las partículas iniciales. A su vez, estos cúmulos podrán depositarse sinterizados o fundidos (siguiente etapa), pero indiscutiblemente con un tamaño de partícula mayor que el inicial. Por esta razón se agudiza la necesidad de controlar las condiciones de proyección y de la suspensión para evitar la aglomeración y mantener las propiedades de las partículas finas.

Fusión y vaporización de las partículas

La quinta etapa del proceso es la fusión de las partículas, que se produce si éstas describen una trayectoria óptima por el interior de la corriente de plasma. Así, se consigue calentar las partículas o aglomerados hasta su fusión, convirtiéndose en gotas fundidas o semifundidas que al impactar contra el sustrato se denominan salpicaduras (*splats*). El grado de fusión al impactar con el sustrato afectará a la microestructura y propiedades del recubrimiento final (ver Figura 23). Una vez evaporado el medio líquido, las partículas tratadas térmicamente por el plasma pueden ser:

- a) Partículas finas individuales tratadas térmicamente, pero que no llegan a fundir por una trayectoria periférica, falta de potencia o bajo tiempo de residencia en la antorcha,
- b) Pequeños aglomerados de partículas sinterizadas.

- c) Aglomerados de gran tamaño sinterizados que se han formado por un cúmulo de otros aglomerados de menor tamaño.
- d) Aglomerados de gran tamaño que han sinterizado y, como consecuencia de un mayor tiempo de exposición a altas temperaturas, han formado una coraza completamente fundida en el exterior, pero en el interior se mantiene el aglomerado de partículas.
- e) Partículas y aglomerados que han fundido completamente por una buena exposición a las elevadas temperaturas. Este estado de las partículas es el ideal para proyectar en el sustrato.
- f) Partículas resolidificadas, que son partículas fundidas, pero que se han enfriado previamente al impacto contra el sustrato. Dichas partículas se observan fácilmente en el recubrimiento por presentar una morfología esférica.
- g) Partículas vaporizadas. Estas partículas funden completamente, pero por un calentamiento excesivo se vaporizan, no llegando a colisionar contra el sustrato.

El calentamiento de las partículas y su estado al impactar contra el sustrato dependerá de la energía empleada en el proceso, la composición de los gases, la distancia de proyección y la trayectoria de las partículas. Así, el uso de partículas finas presenta un calentamiento y enfriamiento mucho más rápido, necesitando disminuir la distancia de proyección, en comparación con la técnica APS. Además, una distancia de proyección inadecuada provoca la aparición de partículas resolidificadas o la vaporización de las partículas fundidas.

Impacto y deposición de las partículas

La última etapa del proceso de proyección es la génesis del recubrimiento (deposición) por una sucesión de colisiones de las partículas tratadas térmicamente contra el sustrato. Estas colisiones generan una fina salpicadura sobre la superficie a recubrir y, al acumularse, va aumentando el espesor del material depositado, en función de las condiciones de pulverización (parámetros externos). Como se ha comentado anteriormente, dependiendo del estado de fusión del sólido que impacta, se ocasionan heterogeneidades en la microestructura que pueden traducirse en defectos que perjudiquen la cohesión del recubrimiento.

1.3.2.3 Teoría de la formación de recubrimientos

Las tecnologías de proyección de APS y SPS tienen puntos en común, pero también existen diferencias significativas, lo que conduce a una diferencia en el mecanismo de deposición de las partículas para formar un recubrimiento. En SPS se utiliza una suspensión con partículas muy finas que, al fragmentarse en la etapa de inyección, produce gotas de tamaño del orden de micras. Al evaporarse el líquido y fundir el sólido, las gotas se convierten en partículas fundidas con una masa pequeña, las cuales se ven altamente influenciadas por las fuerzas de arrastre (fuerza lateral) de la corriente de plasma, en comparación con las

partículas de mayor tamaño, que adquieren más impulso lineal por su mayor masa. De este modo, cuando la corriente de plasma colisiona contra el sustrato se produce un cambio de dirección de perpendicular a paralela sobre la superficie del sustrato. Este cambio de dirección en la corriente provoca que las partículas fundidas inferiores a $5\ \mu\text{m}$ sean arrastradas por la nueva corriente paralela, depositándose lateralmente sobre las rugosidades de la superficie, lo que conduce al denominado efecto sombra [170,171]. Berghaus et al., [170] simularon la influencia de los cambios de dirección de la corriente de plasma, corroborando que las partículas de pequeño tamaño modificaban tanto su dirección, como su velocidad. En la Figura 24, se puede observar que la corriente de arrastre del plasma no afecta a la trayectoria de las partículas de mayor tamaño, mientras que a las menores de $5\ \mu\text{m}$ les provoca un cambio significativo en sus trayectorias, siendo este efecto más acusado a medida que el tamaño de partícula disminuye.

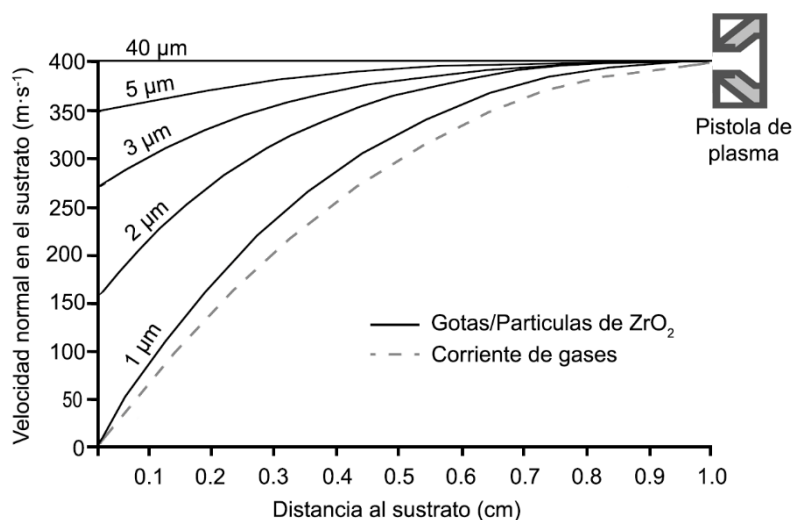


Figura 24. Efecto de la corriente del plasma sobre el cambio de trayectoria de las partículas fundidas en función de su tamaño durante la proyección SPS. Adaptado de [171].

Este cambio de trayectoria en las partículas y su posible impacto lateral o en ángulo sobre la rugosidad del sustrato, da lugar a una deposición característica y más compleja que en la técnica APS. VanEvery et al., [171], basándose en esta teoría de formación de recubrimientos, propusieron tres escenarios posibles de deposición (Figura 25), dependiendo de las gotas y el tamaño de las partículas fundidas durante su vuelo en la corriente de plasma:

- Escenario 1. El recubrimiento se forma por la deposición de gotas con partículas muy pequeñas ($< 1\ \mu\text{m}$), que, por su tamaño, cambian su trayectoria de perpendicular a lateral o en ángulo respecto al sustrato, con lo que se consigue una estructura columnar.
- Escenario 2. Las gotas que tienen un tamaño intermedio ($1\ \mu\text{m} < x < 5\ \mu\text{m}$) presentan una cierta resistencia a la fuerza lateral de la corriente de plasma, pero todavía son lo suficientemente pequeñas para que les afecte dicho flujo. Los impactos contra el sustrato son tanto frontales como laterales o en ángulo y generan una estructura porosa a medio camino entre el recubrimiento columnar y el laminar, denominada recubrimiento columnar plumoso.

- Escenario 3. Las gotas presentan un tamaño ($> 5 \mu\text{m}$) suficiente para ofrecer una resistencia al flujo lateral de la corriente de plasma, minimizando su cambio de trayectoria. Esta resistencia viene favorecida por su mayor masa y, por ende, adquieren un mayor impulso que permite resistir el cambio de dirección al acercarse a la superficie del sustrato. Este comportamiento es similar a las partículas de gran tamaño utilizadas en la proyección APS. Como consecuencia, se obtiene la deposición de un recubrimiento con estructura laminar o en bloque. En este tipo de recubrimiento es muy común la generación de grietas verticales aleatoriamente dispuestas por todo el recubrimiento, debido a las tensiones generadas durante la deposición.

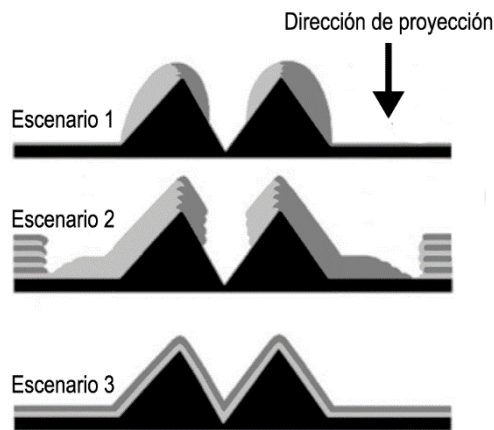


Figura 25. Posibles escenarios de deposición en la proyección SPS sobre un sustrato rugoso y una dirección de proyección idéntica. Las zonas de color gris claro u oscuro representan las gotas de material fundidas al impactar sobre el sustrato de izquierda a derecha y viceversa. Adaptado de [171].

Mauer [172], recientemente, estudió con mayor detenimiento las trayectorias de partículas en una antorcha de plasma corroborando lo observado por VanEvery y explicando la formación columnar mediante el número adimensional de Stokes (S_t), que relaciona el movimiento lineal de las partículas (t_p) con el movimiento del cambio de dirección del fluido (t_g). En esta relación ($S_t = t_p / t_g$), la variable t_p depende de la densidad, el diámetro de las partículas y la viscosidad de la antorcha de gas, mientras que la variable t_g es función de la trayectoria y la velocidad de la corriente. Así, valores bajos de este número adimensional ($S_t < 1$) se obtienen cuando las partículas son pequeñas ($< 1 \mu\text{m}$), indicando que son proclives a desviar su trayectoria al acercarse al sustrato. En cambio, un valor de $S_t > 1$ significa que las partículas siguen una trayectoria lineal, sin desviaciones. Bernard et al, [153] ilustraron el proceso de formación columnar en un recubrimiento por proyección térmica con las trayectorias típicas que describen las partículas pequeñas y grandes (Figura 26). Además, diferentes autores [101,153,172–174] han determinado que los parámetros que más afectan a la formación de columnas en el recubrimiento son la rugosidad, el tamaño de las partículas, la concentración de sólidos y los parámetros específicos de la antorcha de plasma. La rugosidad del sustrato incrementa la posibilidad de depositar lateralmente las partículas pequeñas porque éstas pueden quedar atrapadas entre las protuberancias del sustrato, si la rugosidad es más grande que el diámetro medio de la partícula que impacta. Aunque la rugosidad aumenta la probabilidad de formación de columnas, Sokolowski et al. [101] han obtenido recubrimientos columnares sobre superficies pulidas lisas. Esta formación de columnas se ha atribuido al hecho de que las primeras salpicaduras depositadas

actúan como generadoras de una rugosidad inicial sobre la que, en sucesivas deposiciones, se desarrolla la microestructura columnar. A este respecto, la utilización de suspensiones de partículas pequeñas y bajas concentraciones resulta clave para obtener partículas fundidas muy pequeñas que puedan modificar su trayectoria, siendo los parámetros de la antorcha del plasma los responsables de la velocidad que adquieran las partículas y de sus líneas de flujo alrededor del sustrato.

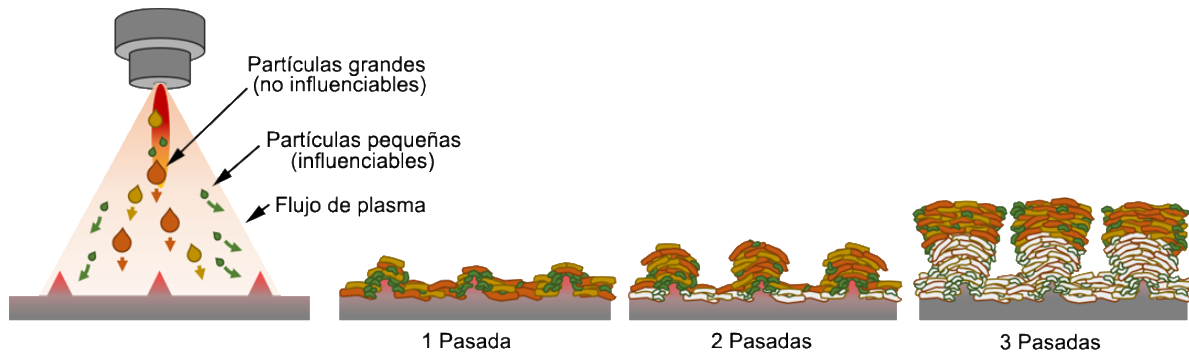


Figura 26. Formación de un recubrimiento con estructura columnar por SPS. Interpretación adaptada de [153].

El interés por obtener recubrimientos con microestructura columnar se debe a que tienen unas propiedades térmicas intermedias entre un recubrimiento obtenido por APS y un recubrimiento obtenido por deposición física de vapor de haz de electrones (EBPVD), con conductividades térmicas inferiores a las microestructuras EBPVD y una vida útil en servicio similar a los recubrimientos APS. Sin embargo, todavía queda un largo camino para optimizar el proceso de formación de estas microestructuras. En la Figura 27 se compara una microestructura tipo laminar con otra de tipo columnar, obtenidas mediante la modificación de las propiedades reológicas de una suspensión acuosa con alto contenido en sólidos (20 %vol.).

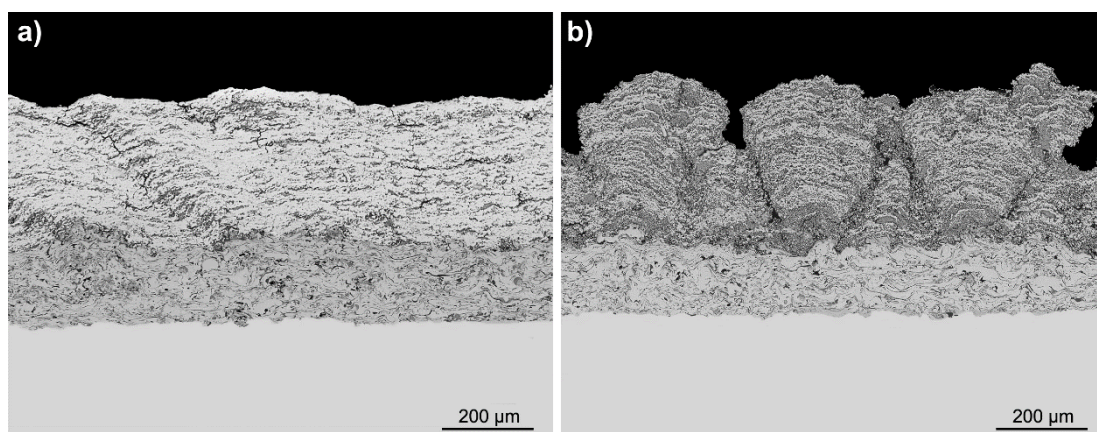


Figura 27. Comparación de dos microestructuras típicas de 3Y-TZP proyectadas mediante la técnica SPS: a) microestructura laminar y b) microestructura columnar compacta [44].

Bernard et al. [80,153] obtuvieron microestructuras columnares en álabes con una conductividad térmica menor que las obtenidas por EBPVD y APS. El mejor comportamiento térmico de las microestructuras columnares producidas por SPS está relacionado con una mayor generación de poros de menor tamaño, dispersos homogéneamente y una distribución de grietas verticales que aparecen durante el ciclo térmico

que permite aliviar tensiones en el recubrimiento sin perjudicar en exceso su rendimiento. La disposición de las columnas en el recubrimiento tiene un fuerte efecto en la transmisión del calor y la capacidad aislante [80]. De este modo, una disposición separada de las columnas aumenta la transmisión del calor entre las mismas, mientras que, una disposición compacta de las columnas dificulta la transmisión del calor y mejora su capacidad aislante (menor conductividad). Independientemente de la distancia columnar, la conductividad térmica de los recubrimientos fue mucho menor que la de los recubrimientos por EBPVD y las estructuras con columnas compactas tenían una conductividad térmica menor que los recubrimientos por APS. Aunque hay una clara ventaja en las propiedades térmicas, todavía es necesario mejorar la vida útil de los recubrimientos.

1.4 Procesado coloidal en las suspensiones

La ciencia de interfaces y coloides ha tenido un importante papel en el procesado cerámico desde hace décadas porque ha permitido relacionar las fuerzas de interacción entre partículas, el comportamiento reológico y la microestructura del producto resultante [1,175]. Así, al comprender los fenómenos de dispersión, aglomeración, sedimentación... se han mejorado notablemente las microestructuras de los materiales. De este modo, se ha conseguido establecer rutas coloidales de preparación optimizadas que permiten preparar mezclas y dispersiones de materiales cerámicos para producir materiales/piezas densas o con una porosidad preestablecida (direccionada, jerárquica, ...). Algunos autores han sugerido que es imprescindible conocer la interdependencia entre las diferentes etapas del procesado cerámico para establecer una relación entre las variables del proceso, las técnicas empleadas, las propiedades y características microestructurales del producto acabado y su desempeño real [1]. Con esta premisa se entiende que un defecto introducido en cualquier etapa puede tener consecuencias notorias en las siguientes etapas, afectando al comportamiento final del material.

En la proyección térmica, la producción y dispersión de un polvo en un medio líquido es vital, ya sea para su uso directo en la proyección SPS o bien como paso intermedio para operaciones de molienda (adecuación del tamaño partícula) y secado por atomización en la proyección APS. Por consiguiente, es imprescindible obtener una correcta estabilización y dispersión de las partículas en el medio líquido que eviten la sedimentación y permitan controlar las propiedades reológicas de la suspensión. De esta manera, se optimizará la preparación de suspensiones con una baja viscosidad para facilitar la inyección, una concentración de sólidos lo más elevada posible para maximizar la eficiencia de deposición y una tensión superficial controlada para generar gotas homogéneas.

1.4.1 Estabilidad de las materias primas en suspensión

La comprensión de los fenómenos que ocurren al interaccionar las partículas con un líquido resulta esencial para garantizar la estabilidad física y química de las suspensiones. La ciencia de coloides estudia los fenómenos resultantes de las interacciones líquido-sólido, para poder controlarlos y manipularlos con vistas a optimizar las propiedades de la suspensión con el fin de garantizar su estabilidad durante largos

periodos de tiempo. En un sistema particulado en un medio líquido aparecen diversas fuerzas de interacción entre las mismas partículas y entre las partículas y las moléculas del medio líquido, tanto de atracción como de repulsión. Para preservar la estabilidad del sistema es necesario favorecer la repulsión sobre la atracción. La interacción entre partículas en un medio líquido se produce porque éstas se encuentran en un movimiento aleatorio y continuo (movimiento Browniano), que induce a la colisión entre ellas. Cuando el tamaño es pequeño las partículas permanecen dispersas en el medio, pero a medida que aumenta el tamaño la tendencia a la sedimentación aumenta de forma significativa. La desestabilización de las suspensiones se produce por las fuerzas de atracción entre partículas de tipo London-Van der Waals, que provocan una fuerte interacción entre ellas cuando están muy próximas, dando lugar a una fuerte aglomeración y sedimentando por acción de la gravedad [1,175]. Sin embargo, las fuerzas de London-Van der Waals se pueden contrarrestar con la generación de una carga electrostática asociada a la formación de una doble capa alrededor de las partículas o con la adsorción de polímeros en la superficie de éstas, lo que provoca una separación entre superficies por impedimento estérico. La selección, naturaleza y proporción del dispersante adecuado para obtener una suspensión estable se efectúa en base a estudios del potencial zeta y del comportamiento reológico.

1.4.1.1 Estabilización electrostática entre partículas

La repulsión electrostática es el resultado de la generación de cargas electrostáticas en la superficie de los óxidos anfóteros que se encuentran en un líquido polar mediante la modificación del pH del medio líquido. Concretamente, las cargas electrostáticas se disponen alrededor de las partículas formando una doble capa (ver Figura 28) constituida por una monocapa de iones de signo opuesto a los iones de la superficie de la partícula, denominada capa de Stern, y una zona contigua a dicha capa formada por una mezcla de iones de diferente signo que se difunde hacia el medio líquido, denominada capa difusa [1,175]. Entre ambas capas se producen cizallas constantes cuando las partículas se mueven por el medio líquido, generando un potencial de carga, denominada potencial zeta (ζ).

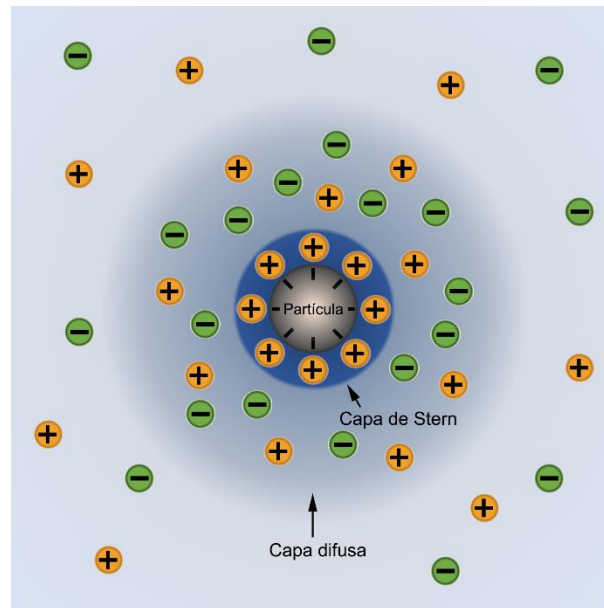


Figura 28. Esquema de la doble capa eléctrica de una partícula en suspensión. Interpretación adaptada de [175].

La cantidad de protones o aniones adsorbidos en la superficie de las partículas depende del pH, predominando la adsorción de protones a pH ácido, que provoca una carga superficial positiva de la partícula. A pH básico se produce la adsorción de aniones, que provocarán una carga superficial negativa [175]. Para un determinado valor de pH, la adsorción de aniones y protones se contrarresta y las partículas presentan una carga nula. El valor de pH correspondiente con ese valor nulo se denomina punto de carga cero (ZPC) y, en ausencia de un agente modificador de la carga superficial de las partículas, coincide con el punto isoeléctrico. Esto generalmente se logra mediante la variación del pH. Así, un ζ alto generará una suspensión bien dispersa con muy buena estabilidad y capacidad de carga de sólidos y baja viscosidad, mientras que, un ζ bajo da como resultado una aglomeración de partículas, provocando una alta viscosidad y una capacidad de sólidos baja. Además, este valor determina la tendencia de las partículas a repelerse o atraerse y, consecuentemente, a permanecer separadas o a flocular, es decir, aglomerarse por las fuerzas de Van der Waals, con el consecuente aumento de la viscosidad de la suspensión [1].

Se han propuesto diferentes teorías para explicar la estabilidad de las suspensiones, siendo la de Derjaguin-Landau y Verwey-Overbeek (DLVO) la más extendida y aceptada. Esta teoría considera que el potencial de interacción entre partículas (V_T) es la suma de la energía de atracción de Van der Waals (V_A) y la energía de repulsión electrostática (V_E). Por tanto, si se consigue fomentar la energía de repulsión sobre las energía de atracción se estabilizarán las partículas [175]. En la Figura 29 se esquematizan diferentes situaciones, típicas en la preparación de suspensiones, que predicen el comportamiento de las partículas cuando se encuentran muy próximas unas de otras. En función de la distancia entre las partículas y la interacción de las diferentes fuerzas de atracción y repulsión, se pueden observar tres características principales que determinan la estabilización o desestabilización de la suspensión. La disminución del potencial eléctrico a distancias muy cortas entre partículas (M_1) provoca la coagulación y dificulta la redispersión de las partículas en suspensión. El incremento de energía con potencial positivo (P) a distancias moderadas favorece la estabilización porque dificulta el contacto entre partículas y,

finalmente, una leve disminución del potencial eléctrico (M_2) a mayores distancias induce a floculación, en la que las partículas se pueden redispersar fácilmente en la suspensión. En consecuencia, en la preparación de suspensiones resulta imprescindible que el potencial positivo sea lo más elevado posible porque cuanto mayor sea, mayor será la estabilidad de las suspensiones [175,176].

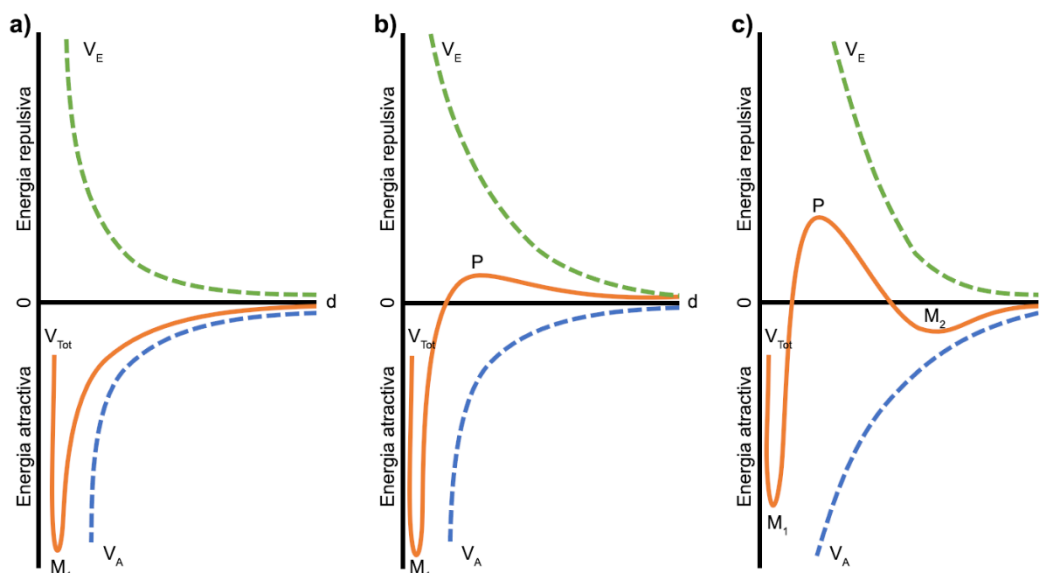


Figura 29. Curvas de energía potencial de interacción en función de la distancia (d) entre partículas para una suspensión no estabilizada (a), una suspensión poco estabilizada (b) y una suspensión estabilizada (c), según la teoría DLVO. Adaptado de [176]

Sin embargo, esta teoría es inadecuada para explicar los fenómenos que ocurren a distancias nanométricas porque considera al medio líquido como un espacio estructural continuo, sin contemplar la discontinuidad que se produce al contactar dos partículas. Esta interacción se ha explicado en base a otro tipo de fuerzas de atracción y repulsión, como las de solvatación, estructurales, hidratación, oscilatorias, entre otras. Una descripción con mayor rigor se detalla en la bibliografía específica [1,177–181].

1.4.1.2 Estabilización polimérica entre partículas

En muchas ocasiones la estabilización electrostática no es suficiente para garantizar una correcta dispersión de las partículas, simplemente, porque no se consigue la suficiente repulsión o porque una modificación del pH provoca una suspensión delicada en cuanto al manejo y el transporte, por lo que se utilizan defloculantes poliméricos. Estos agentes pueden permanecer libres en el medio de dispersión o adsorberse en la superficie de las partículas [1,175,179]. Concretamente, estos dispersantes tienen tres mecanismos diferentes de actuación que se esquematizan en la Figura 30 [125,175].

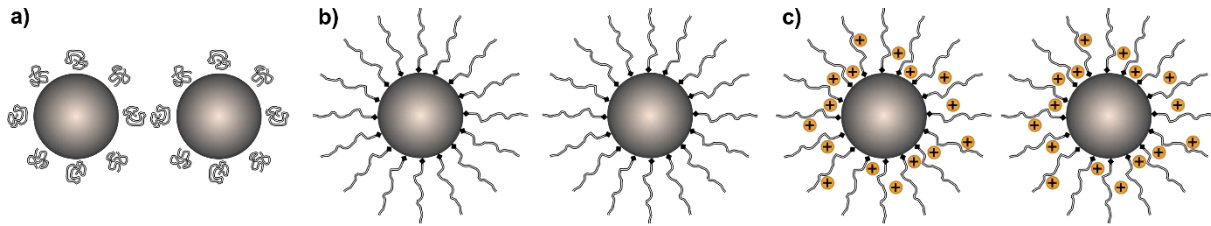


Figura 30. Posibles mecanismos de estabilización polimérica en partículas: a) estabilización por depleción, b) estabilización estérica y c) estabilización electroestérica de tipo catiónico. Interpretación adaptada de [125].

En la estabilización polimérica por depleción (Figura 30a), los polímeros no están adsorbidos en la superficie de las partículas, sino que se encuentran dispersos por el medio líquido, y la aproximación entre las partículas se dificulta por encontrarse con un agente intermedio, provocando una repulsión elástica.

En la estabilización estérica (Figura 30b), un extremo de los polímeros se adsorbe a la superficie de las partículas y el otro extremo queda suspendido en el medio líquido. La repulsión se produce cuando dos partículas se aproximan en exceso provocando que los polímeros en las superficies de las partículas se compriman para generar una fuerza repulsiva contraria (elástica), evitando de este modo el contacto.

En la estabilización electroestérica (Figura 30c) se produce una combinación de los mecanismos de repulsión elástica (estabilización estérica) y la repulsión eléctrica (estabilización electrostática). Este tipo de estabilización es el más efectivo porque inicialmente se produce un efecto de repulsión por la repulsión electrostática, mientras que a distancias cortas se produce la repulsión elástica entre partículas. Los aditivos propios de este tipo de estabilización se llaman polielectrolitos y pueden tener carga positiva o negativa.

1.4.2 Comportamiento reológico de las suspensiones

El conocimiento de las propiedades reológicas de los fluidos (disoluciones, suspensiones, emulsiones, entre otros) es de suma importancia para comprender la estabilidad y compatibilidades de las materias primas empleadas en un proceso, con el fin de garantizar la homogeneidad de los materiales y obtener un producto final óptimo para el propósito deseado.

En cualquier fluido es imprescindible el estudio de su comportamiento reológico mediante la interpretación de las curvas de flujo. Las curvas de flujo aportan información sobre el comportamiento del fluido al ser sometido a unas condiciones concretas de esfuerzo mecánico (esfuerzo o velocidad de cizalla), temperatura, tiempo, presión, la acción de campos electromagnéticos, entre otros [175,179]. El comportamiento más sencillo es el de los denominados fluidos newtonianos (Figura 31a), que exhiben una relación lineal entre el esfuerzo y la velocidad de cizalla, es decir, la viscosidad se mantiene constante a cualquier velocidad de cizalla. En cambio, en los fluidos no newtonianos la viscosidad cambia con la velocidad de cizalla aplicada (suspensiones cerámicas, tintas de inyección...). Los fluidos no newtonianos pueden tener un comportamiento monótono (si la viscosidad aumenta, provocando el llamado comportamiento espesante o dilatante, y si disminuye, provocando un comportamiento fluidificante o

pseudoplástico) o un comportamiento mixto en el que cambia el tipo de comportamiento en diferentes regiones de cizalla [175,179]. Otros materiales necesitan superar un valor crítico de esfuerzo de cizalla para que fluyan. Este comportamiento se denomina plástico o plástico de Bingham y el esfuerzo umbral que hay que superar para que se inicie el flujo se denomina punto de flujo. Además, la mayoría de las suspensiones concentradas, pastas y fluidos que contienen polímeros pueden exhibir un comportamiento viscoelástico, combinando una respuesta viscosa a bajas frecuencias con una elástica a elevados frecuencias en medidas de oscilación realizadas en condiciones tales que no se inicie el flujo [175,182].

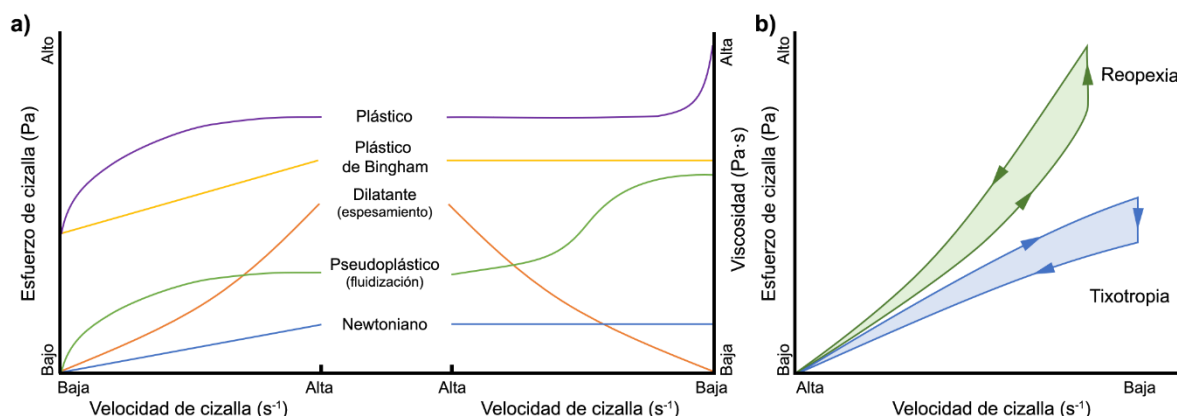


Figura 31. Comportamiento de los fluidos según las curvas de flujo (a) y las curvas de fluidos dependientes del tiempo (b). Interpretación adaptada de [175,179].

Para estudiar el tipo de comportamiento de un fluido se lleva a cabo la determinación de la curva de flujo, que se basa en aplicar una cizalla creciente durante un periodo de tiempo establecido para observar el torque o esfuerzo que sufre el material [175,179] y cuya medida se suele efectuar en tres tramos. En el primero se aumenta progresivamente la velocidad de cizalla hasta un valor máximo, posteriormente se mantiene la máxima velocidad de cizalla durante un tiempo preestablecido y, finalmente, se va reduciendo la velocidad de cizalla hasta el reposo, con el objetivo de observar si el material es capaz de mantener su comportamiento y recuperar su estructura inicial. Cuando esto no ocurre, se observa un ciclo de histéresis que indica cambios estructurales. En la Figura 31b, se representan los posibles fenómenos dependientes del tiempo, que se pueden producir en la suspensión y que no son deseables porque modifican la estructura inicial de la suspensión. Estos fenómenos son la tixotropía, cuando la suspensión disminuye su viscosidad con el tiempo en condiciones de cizalla y, la reopexia, cuando la suspensión incrementa su viscosidad durante la cizalla [175].

En la industria, existe una amplia variedad de fluidos que se someten a diferentes procesos para obtener un producto final óptimo. Por tanto, es fundamental conocer y controlar las propiedades reológicas de los fluidos durante todo su ciclo de vida, desde su preparación hasta su conformado o aplicación final, para evitar problemas de aglomeración, obturación, falta de fluidez, homogeneización y productividad, entre otros. En la Figura 32 se presentan las principales velocidades de cizalla a las que se someten los fluidos en el procesado industrial de materiales cerámicos.

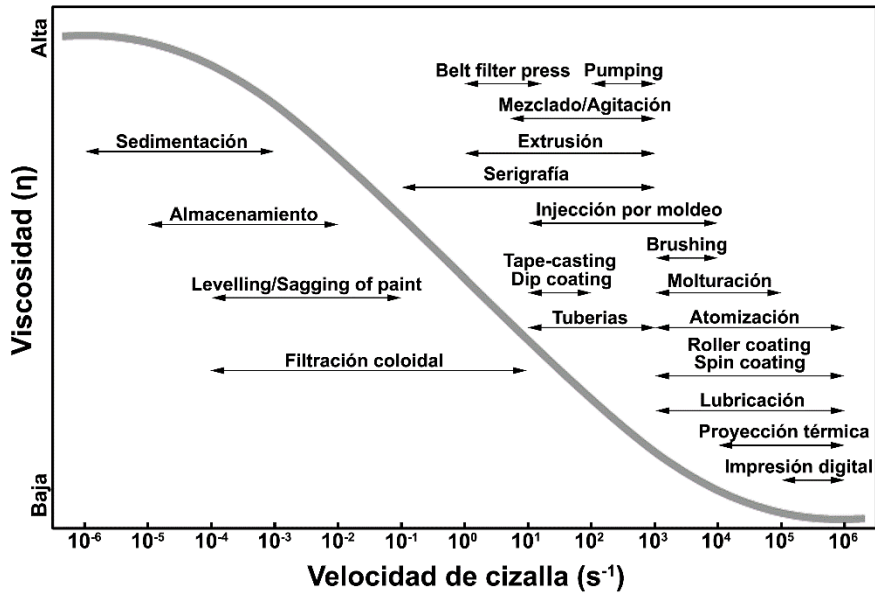


Figura 32. Intervalos típicos de velocidad de cizalla para procesos industriales comunes.

En la obtención de recubrimientos por SPS, las suspensiones se someten a un amplio intervalo de cizallas. Generalmente, una suspensión cerámica es sometida a una cizalla intermedia durante la preparación de la suspensión (mezclado, dispersión o molienda), seguido por una cizalla prácticamente nula durante el almacenamiento una vez preparada. A la hora de utilizar la suspensión, ésta se somete a una cizalla moderada durante su transporte en las conducciones que van desde el depósito de almacenamiento hasta el inyector y, finalmente, en el interior del inyector se alcanzan velocidades de cizalla muy elevadas [183]. Por tanto, se requiere conocer el comportamiento reológico de la suspensión en cada una de esas situaciones de cizalla para evitar problemas en el procesado (obstrucciones, sedimentaciones...) y obtener recubrimientos homogéneos.

1.4.3 Parámetros que influyen en la dispersión

Se pueden utilizar diferentes métodos para preparar las partículas y dispersarlas en un medio líquido, obteniendo una suspensión estable. La elección de una metodología u otra se basa en los requerimientos, beneficios y disponibilidad de cada proceso. En la Tabla 3 se muestran las ventajas y desventajas de los sistemas más habituales de dispersión de partículas en un medio líquido y, en la Tabla 4 se enumeran diferentes parámetros operacionales a valorar para preparar una suspensión con contenido en sólidos y viscosidad adecuados.

Tabla 3. Parámetros de los sistemas de preparación que influyen en la dispersión de las partículas en un medio líquido [1,93,175].

| Molturación | |
|---|--|
| Ventajas | Desventajas |
| <ul style="list-style-type: none"> • Favorece el mezclado de la suspensión • Reduce la aglomeración • Estrecha la distribución y el tamaño medio de partícula | <ul style="list-style-type: none"> • Problemas de reaglomeración en partículas pequeñas. Incremento de la viscosidad • Aparición de contaminaciones de los medios de molienda |
| Agitación mecánica | |
| Ventajas | Desventajas |
| <ul style="list-style-type: none"> • Favorece la homogeneidad de los componentes en el medio líquido • Válido para cualquier tamaño de partícula | <ul style="list-style-type: none"> • Alta tasa de sedimentación al cesar la agitación • Baja capacidad de dispersión y desaglomeración de las partículas • Elevada viscosidad en las suspensiones |
| Dispersión por ultrasonidos | |
| Ventajas | Desventajas |
| <ul style="list-style-type: none"> • Alta capacidad de dispersión y desaglomeración de partículas • Muy baja contaminación de la suspensión. • Método rápido (pocos minutos) | <ul style="list-style-type: none"> • Sobrecalentamiento con largos periodos de exposición. Posibilidad de agregación con la temperatura • Efecto contraproducente en suspensiones muy viscosas (promueve la formación de una pasta y la aparición de burbujas) |

Tabla 4. Parámetros operacionales que influyen en la dispersión de las partículas en un medio líquido [1,93,175]

| Orden de adición de los componentes | |
|---|---|
| Ventajas | Desventajas |
| <ul style="list-style-type: none"> • Mayor uniformidad en la suspensión al introducir primero el componente minoritario y, posteriormente, el mayoritario • Mayor estabilidad y disminución de la viscosidad al añadir cada dispersante individualmente antes que el polvo | <ul style="list-style-type: none"> • Sin el control del orden de adición de los componentes aparecen comportamientos reológicos muy diferentes e incluso se dificulta la dispersión de las partículas. Además, se reduce el efecto del agente dispersante |
| Carga de sólidos | |
| Ventajas | Desventajas |
| <ul style="list-style-type: none"> • Se favorece la eficiencia del proceso por un mayor contenido en partículas • Parámetro altamente estudiado y predecible por la gran variedad de modelos (Krieger, Krieger-Dougherty...) | <ul style="list-style-type: none"> • La cantidad máxima de sólidos disminuye al disminuir el tamaño de partícula y se requieren mayores contenidos de dispersante • La viscosidad se incrementa de forma exponencial con el aumento del contenido en sólidos • Al superar el umbral límite de partículas, la suspensión queda inutilizable |
| Tamaño y forma de las partículas | |
| Ventajas | Desventajas |
| <ul style="list-style-type: none"> • Las partículas esféricas o con tendencia a la esfericidad presentan una menor viscosidad a altos contenidos en sólidos | <ul style="list-style-type: none"> • Las formas irregulares favorecen y aceleran la sedimentación • La velocidad de sedimentación aumenta con el tamaño de partícula |
| Suspensiones bimodales y nanoestructuradas | |
| Ventajas | Desventajas |
| <ul style="list-style-type: none"> • Elevada cantidad de estudios experimentales • Multiestructura entre las partículas grandes y pequeñas favoreciendo altas cargas de sólidos ($\approx 70\%$) • Generalmente, favorece un mejor empaquetamiento post sinterización o microestructuras más homogéneas | <ul style="list-style-type: none"> • Parámetro poco modelado y difícilmente predecible • Procesamiento más complicado que las suspensiones monomodales • Diferencia entre tamaños de partícula del 60 al 80% |

1.4.4 Preparación de las suspensiones

La preparación de la suspensión es una etapa fundamental en el proceso de SPS porque sus propiedades reológicas afectan directamente al proceso de inyección (transporte, formación de gotas...) y al tratamiento térmico de las partículas (tiempo de residencia, trayectoria en la antorcha del plasma ...), con la consecuente influencia en la microestructura, porosidad, topografía y morfología de los recubrimientos. Por tanto, controlando las propiedades de las suspensiones se pueden obtener recubrimientos con microestructura laminar o columnar para diferentes aplicaciones, tal y como reportaron Ganvir et al. [167]. En este sentido, la preparación de la suspensión debe cumplir una serie de requisitos, como que las partículas se encuentren homogéneamente distribuidas en el medio líquido y no se aglomeren ni sedimenten con el tiempo. Esto se hace más evidente cuando se trata de nanopartículas, que muestran una elevada tendencia a la aglomeración, debido a su alta superficie específica [136]. Otras consideraciones durante la formulación de la suspensión radican en asegurar una baja viscosidad para facilitar el transporte e inyección en la antorcha de plasma, una tensión superficial adecuada y, no menos importantes, una densidad, concentración, pH y distribución de tamaños de partícula también adecuadas para poder garantizar una reproducibilidad elevada.

En la preparación de suspensiones estables se utilizan los denominados aditivos de procesado, que son sustancias capaces de controlar las propiedades de la suspensión, mejorar la estabilidad y evitar los problemas de aglomeración. Dentro de estos aditivos de procesado se encuentran los dispersantes, que mantienen alejadas las partículas sólidas modificando el potencial eléctrico (mecanismo electrostático) por adsorción de polímeros en la superficie (mecanismo estérico) o por adsorción de polímeros con carga eléctrica (mecanismo electrostático) [1], tal y como se ha detallado en el apartado 1.4.1. También se encuentran los aditivos aglomerantes y los plastificantes, que permiten modificar la viscosidad de la suspensión y la consistencia y flexibilidad de las piezas en verde y los agentes de mojado, que son tensioactivos empleados generalmente como depresores de la tensión superficial. Por tanto, la preparación de suspensiones no consiste únicamente en mezclar un polvo con un disolvente líquido, sino que es un proceso mucho más complejo para el que se necesita comprender los fenómenos y mecanismos de interacción que se producen entre las partículas y el medio descrito en apartados anteriores. En la Figura 33 se presenta una metodología genérica de preparación, adecuación y control de las suspensiones.

En la actualidad, se encuentran disponibles algunas suspensiones comerciales de circona y otros materiales que permiten evitar el complejo proceso de formulación, preparación y adecuación de una suspensión de laboratorio. Sin embargo, estas suspensiones presentan el inconveniente de tener un precio muy elevado, contenidos en sólidos relativamente bajos, formulaciones en las que no se especifican los aditivos y una disponibilidad limitada a algunos de los materiales y composiciones más empleadas en la industria de los recubrimientos.

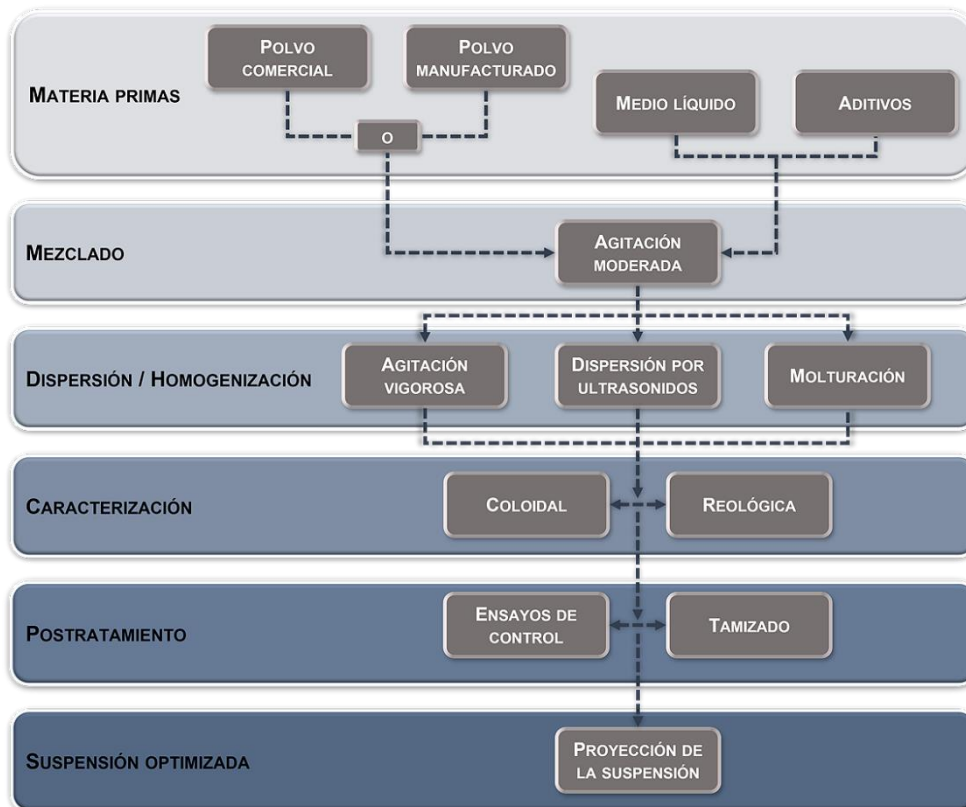


Figura 33. Etapas genéricas en la preparación de una suspensión.

1.4.4.1 Equipos de control de la estabilidad de las suspensiones

Como se ha enfatizado en apartados anteriores, el control de los fenómenos físicos y químicos que se producen como consecuencia de las características de las partículas, del medio líquido, del efecto de los diferentes aditivos (dispersantes, aglomerantes, plastificantes, etc.) y de las condiciones de preparación (mezclado, temperatura, envejecimiento...) son esenciales para asegurar una correcta estabilización y dispersión de las partículas en cualquier suspensión, ya sea diluida o concentrada.

La caracterización de las suspensiones es una etapa crítica en el procesado cerámico para comprender y lograr optimizar los diferentes parámetros del proceso. En la Figura 34 se muestra un esquema simplificado de los parámetros más relevantes en la optimización de las suspensiones y las principales técnicas empleadas para tal fin [1]. Se trata de un procedimiento que comienza con la preparación y comprensión de los fenómenos en una suspensión diluida para posteriormente concentrarla y analizar su comportamiento reológico.

En primer lugar, están los ensayos dirigidos a las suspensiones diluidas o muy diluidas para estudiar su estabilidad coloidal, la aglomeración de partículas y la solubilidad, que hacen uso generalmente de técnicas ópticas. Concretamente, la estabilidad coloidal se evalúa con medidas del potencial zeta, la formación de aglomerados se controla midiendo la distribución granulométrica de la suspensión en función de distintas variables de procesamiento, y la determinación de si hay o no solubilidad del material en suspensión se realiza por análisis químico de suspensiones diluidas preparadas a distintos valores de pH para, posteriormente, determinar la concentración de iones solubles remanentes en el líquido.

En segundo lugar, conviene evaluar la tendencia a la sedimentación en suspensiones diluidas, lo cual se puede realizar midiendo el frente de sedimentación de las suspensiones en reposo utilizando probetas graduadas o utilizando un equipo de dispersión de luz múltiple de un haz láser que se mueve vertical y periódicamente por un tubo de ensayo. Este tipo de ensayos permite establecer el tiempo de estabilidad de una suspensión sin agitación, a la vez que permite detectar otros fenómenos como separación de fases, aparición de burbujas, natas sobrenadantes y otros fenómenos coloidales en suspensiones y emulsiones.

Finalmente, se procede a la caracterización de la suspensión con la concentración de partículas idónea para su procesado, generalmente suspensiones concentradas. En este caso, los indicadores más importantes de estabilidad de la suspensión son el estudio de las propiedades reológicas mediante las curvas de flujo y la sedimentación. Las curvas de flujo aportan mucha información sobre el comportamiento de las suspensiones, tal y como se ha visto en el apartado 1.4.2, y existe una amplia variedad de equipos y dispositivos para dicho fin, siendo los reómetros o viscosímetros rotacionales los más empleados. Estos equipos se basan en aplicar una velocidad de cizalla variable en el líquido para provocar el movimiento del fluido y registrar el esfuerzo que opone éste al movimiento. De este modo, asumiendo que la velocidad de cizalla es la misma en cualquier zona del líquido y que el flujo es homogéneo, se consigue obtener el valor de viscosidad fruto de la relación entre la velocidad y el esfuerzo de cizalla. Otro tipo de equipos de reometría son los que se basan en la tecnología de microfluidos en un chip [184–187]. Estos equipos consiguen aplicar cizallas muy altas al forzar al fluido a atravesar un canal micrométrico y obtienen el comportamiento reológico por comparación con otro fluido de propiedades conocidas. Finalmente, se puede volver a realizar un estudio de sedimentación de la suspensión concentrada. Todas estas técnicas experimentales permiten controlar de forma muy precisa el comportamiento de las suspensiones en función de cualquiera de las variables que intervienen en el proceso y, con ello, optimizar las formulaciones para cada proceso y aplicación, como tratará de demostrarse a lo largo del presente estudio.

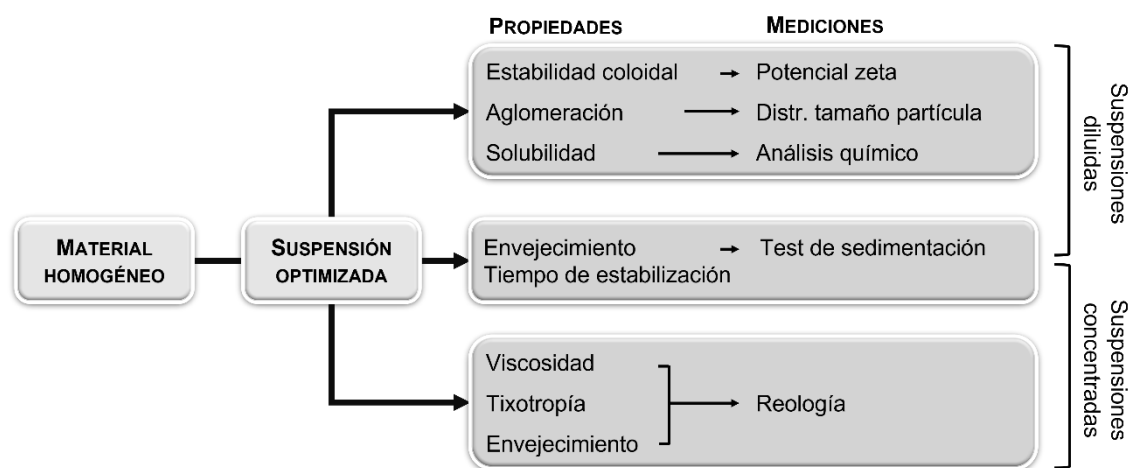


Figura 34. Parámetros que controlan la estabilidad de las suspensiones diluidas y concentradas, con sus correspondientes técnicas de medición. Adaptado de [1].

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2.1 Objetivos

Los recubrimientos de barrera térmica han permitido alargar el tiempo de vida útil de los soportes metálicos en aplicaciones de elevada temperatura. Sin embargo, se requieren constantemente mayores temperaturas de combustión en los motores y turbinas para incrementar la eficiencia del proceso. Por ello, la búsqueda de procesos de fabricación más eficientes y de recubrimientos con nuevas composiciones y diseños microestructurales y mejores propiedades aislantes continúa vigente con el fin de optimizar los recubrimientos actuales.

El presente trabajo se centra en el desarrollo de recubrimientos porosos de barrera térmica con matriz de circona y circona-alúmina mediante tres estrategias, que son: i) aumentar el contenido en sólidos de las suspensiones de partida, ii) incorporar componentes de refuerzo u otras fases y iii) modificar la microestructura de los recubrimientos, tal y como se esquematiza en la Figura 35.

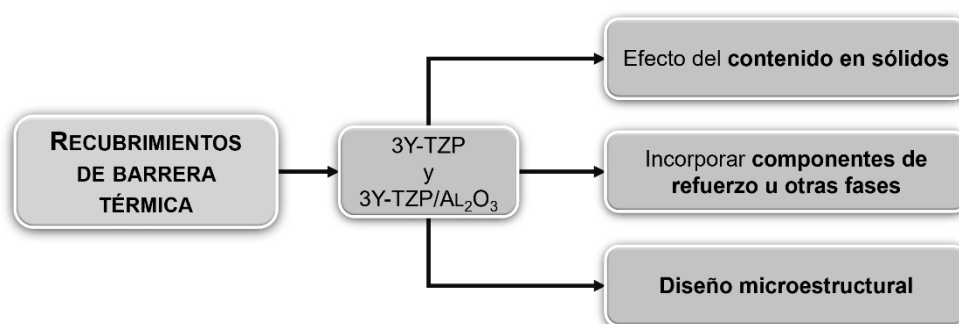


Figura 35. Diagrama de los objetivos del trabajo.

- **Aumentar el contenido en sólidos.**

Incrementar el contenido en sólidos de las suspensiones en la proyección térmica implica aumentar el caudal depositado por cada pasada y, por tanto, mejorar la eficiencia del proceso y el tiempo de proyección. Además, al aumentar el contenido en sólidos disminuye la energía necesaria para evaporar el líquido. Por tanto, habrá una mayor eficiencia energética de la antorcha del plasma, aportando más calor a las partículas.

- **Incorporar otras materias primas.**

La adición de materias primas de refuerzo u otras fases en los recubrimientos de circona es altamente beneficiosa para mejorar sus propiedades termomecánicas. En este trabajo se han incorporado partículas de carburo de silicio para mejorar la dureza de los recubrimientos y aportar una posible capacidad autosellante en los recubrimientos con una composición eutéctica formada entre la circona y la alúmina. También se ha estudiado el efecto de incorporar partículas de aerogel de sílice para mejorar la capacidad aislante de los recubrimientos tradicionales de circona.

- **Modificar la microestructura de los recubrimientos mediante las propiedades reológicas de las suspensiones.**

La microestructura interna de los recubrimientos se modificó controlando las propiedades reológicas de las suspensiones, añadiendo sacáridos y variando la distancia de proyección, parámetros que permitieron obtener una variedad de microestructuras porosas de morfología laminar y columnar. Concretamente, tanto las propiedades reológicas como la adición de sacáridos a la suspensión son suficientes para modificar notablemente la microestructura de los recubrimientos, mientras que el efecto de la distancia de proyección es menor.

Para alcanzar los objetivos anteriormente mencionados, se han establecido una serie de premisas que se enumeran a continuación:

- Desarrollar un procedimiento de preparación de suspensiones cerámicas homogéneas por adición secuencial de sus componentes.
- Analizar la estabilidad coloidal y optimizar el comportamiento reológico de las suspensiones de partículas submicrónicas mono y multicomponente, sin y con presencia de aditivos (tensioactivos y sacáridos).
- Optimizar los parámetros de proyección térmica y preparación de suspensiones para obtener recubrimientos mono y multicomponente con un espesor controlado.
- Establecer y determinar las relaciones entre las condiciones del procesado de suspensiones, los parámetros de la proyección térmica por plasma y las características del recubrimiento final, atendiendo a la morfología, espesor, porosidad y propiedades térmicas de los recubrimientos, con vistas a analizar la influencia de las propiedades reológicas sobre el mecanismo de formación columnar en la proyección térmica por plasma de suspensiones.
- Evaluar las propiedades microestructurales de los diferentes recubrimientos obtenidos mediante la técnica de proyección térmica de suspensiones por plasma y corroborar el efecto de las partículas de refuerzo añadidas en el recubrimiento para modificar sus características.
- Explorar las posibilidades de la nueva técnica de reometría óptica de microfluidos por tecnología chip "Fluidicam^{RHEO}" para la caracterización reológica de diferentes soluciones y suspensiones cerámicas diluidas y concentradas en las condiciones de cizalla extrema empleadas durante la proyección.

Por último, se espera que los procedimientos, metodologías y resultados de este trabajo sirvan para extraer unas pautas para el diseño microestructural de recubrimientos porosos, obtenidos por proyección térmica por plasma de suspensiones, basados en la incorporación de partículas y la modificación de los parámetros reológicos, que faciliten el desarrollo de una nueva generación de recubrimientos para aplicaciones térmicas.

2.2 Plan de trabajo

El plan de trabajo seguido en esta tesis se esquematiza en la Figura 36.

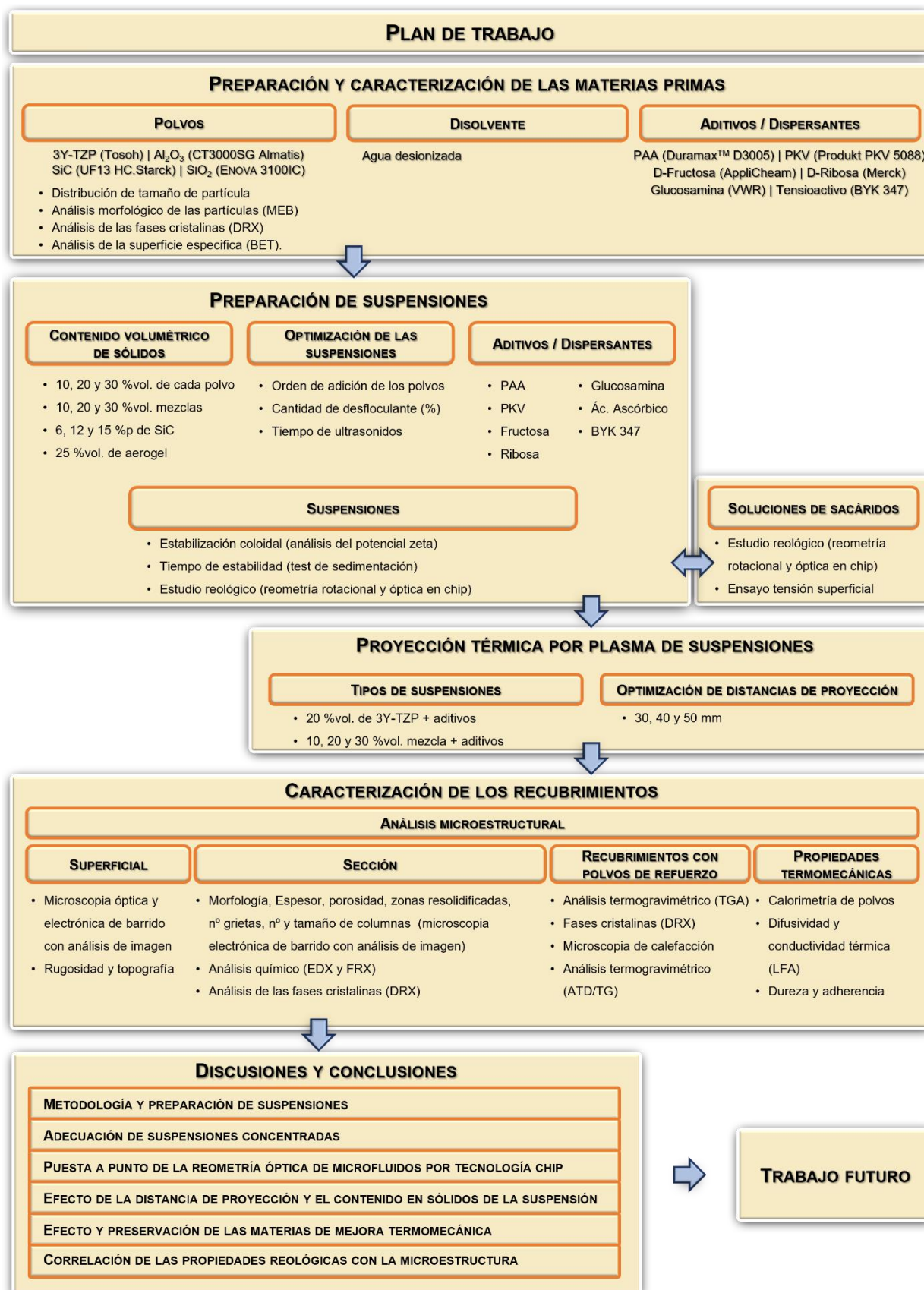


Figura 36. Plan de trabajo seguido en la presente tesis doctoral.

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y METODOLOGÍA

3.1 Materiales empleados en las suspensiones

Se emplearon diferentes materiales para la preparación de las suspensiones, los cuales se agruparon en materias primas utilizadas para formar la matriz del recubrimiento, materiales de refuerzo del recubrimiento y agentes modificadores de las propiedades de la suspensión.

3.1.1 Matriz de los recubrimientos

El principal componente en todos los recubrimientos de barrera térmica preparados ha sido un polvo submicrónico de circonita policristalina estabilizada con un 3% en moles de Y_2O_3 (TZ-3YS o 3Y-TZP), equivalente a un 5,2% en peso de Y_2O_3 , y comercializado por la empresa Tosoh Corporation (Japan) [188]. Sin embargo, también se ha utilizado como matriz una fase eutéctica formada por la mezcla del polvo de circonita con la alúmina (CT3000SG), comercializada por la empresa Almatix (Alemania). Estos dos óxidos se mezclaron en una concentración volumétrica relativa de circonita/alúmina de 50,8/49,2 (lo que significa una relación en peso de 59,6/40,4), tales que, tras la fusión se obtuviera la composición eutéctica. En la Tabla 5 se muestran las principales características de este material.

Tabla 5. Características de los polvos comerciales de circonita estabilizada con itria (TZ-3YS) y alúmina (Al_2O_3) empleados para la proyección térmica [189].

| Referencia | TZ-3YS | Al_2O_3 |
|--|--------|-----------|
| Pureza (%p) | 99,8 | 99,8 |
| Tamaño medio de partícula (m)·10 ⁶ | 0,4 | 0,5 |
| Superficie específica (m ² ·kg ⁻¹)·10 ⁻³ | 6,8 | 8,0 |
| Densidad (kg·m ⁻³) | 6050 | 3970 |

3.1.2 Materiales de refuerzo

Con el fin de mejorar alguna de las propiedades mecánicas y térmicas de los recubrimientos de barrera térmica convencionales, se añadieron diferentes fases dispersas a la matriz de TZ-3YS. Los materiales comerciales que se han utilizado como fase dispersa han sido partículas de carburo de silicio tipo alfa (UF-15, Hermann C. Starck, Alemania) y de aerogel de sílice (Enova Aerogel IC3100, Cabot Specialty Chemicals, Bélgica). En la Tabla 6 se muestran las características de los polvos utilizados.

Tabla 6. Características de los diferentes polvos comerciales de refuerzo empleados en los TBC [189,190].

| Referencia | α -SiC | Aerogel IC3100 |
|--|---------------|----------------|
| Pureza (%p) | 98,8 | 99,5 |
| Tamaño medio de partícula (m)·10 ⁶ | 0,6 | 2 – 40 |
| Superficie específica (m ² ·kg ⁻¹)·10 ⁻³ | 15,0 | 600 – 800 |
| Densidad (kg·m ⁻³) | 3210 | 120 – 150 |

3.1.3 Agentes dispersantes y modificadores de las propiedades de la suspensión

Con el fin de favorecer la dispersión y estabilidad coloidal de los diferentes polvos en una suspensión acuosa, se utilizaron distintos dispersantes, escogidos específicamente para cada polvo. Concretamente, para dispersar la TZ-3YS y la Al_2O_3 se utilizó un poliacrilato de amonio o PAA (DuramaxTM D-3005, Rohm & Haas, Estados Unidos), adecuado para dispersar óxidos, suministrado como una disolución al 35 %p de materia activa y con un peso molecular de 2400 D. Para las partículas de SiC se utilizó un polielectrolito sintético comercial, de composición desconocida, denominado PKV (Produkt KV5088, Zschimmer-Schwarz, Alemania). Finalmente, se observó experimentalmente que las partículas de aerogel mostraban un comportamiento hidrófobo debido a su alta superficie específica. Por ello, para poder dispersar las partículas adecuadamente en el medio acuoso de la suspensión, se utilizó un fuerte depresor de la tensión superficial no iónico compuesto por un siloxano modificado con poliéster, denominado BYK-347 (BYK Additives & Instruments, Alemania).

Además, en algunas suspensiones se utilizaron diferentes sacáridos como aditivos para modificar las propiedades físicas y reológicas de una solución acuosa, que posteriormente servirá como medio líquido para las partículas. Los sacáridos utilizados han sido la d-fructosa (AppliChem, GmbH, Alemania), la d-ribosa (Merck KGaA, Alemania) y la glucosamina (VWR International, EE. UU.) y también se ha utilizado ácido ascórbico (AppliChem GmbH, Alemania) en las mismas condiciones que los sacáridos.

3.1.4 Caracterización de los materiales en polvo

Los diferentes materiales pulverulentos se caracterizaron mediante la distribución de tamaños y la morfología de las partículas.

3.1.4.1 Distribución de tamaños de partícula

La distribución de tamaños de partícula de los polvos submicrónicos se determinó utilizando la técnica de difracción láser sobre una muestra diluida de partículas en suspensión. Esta técnica se fundamenta en los fenómenos de dispersión que sufre un haz láser monocromático al incidir sobre la superficie de las partículas para determinar su tamaño [191]. La dispersión es recogida por diversos detectores e interpretada mediante las teorías de difracción de Fraunhofer o Mie para obtener una distribución de tamaños de partícula. La teoría de Fraunhofer no permite calcular tamaños similares a la longitud de onda del haz incidente porque considera que la difracción tiene lugar únicamente en la superficie exterior de la partícula, mientras que la teoría Mie es más compleja porque requiere conocer los valores del índice de refracción de las partículas y el medio líquido, pero permite calcular tamaños similares a la longitud de onda [191]. En ambos modelos se supone que las partículas son esféricas. Sin embargo, las partículas tienen morfologías variadas y es necesario aplicar una aproximación matemática para obtener un diámetro equivalente de la partícula, que se obtiene a partir del diámetro de una esfera con el mismo volumen de la partícula.

Para la determinación de las distribuciones de tamaños de partícula se utilizó un difractómetro láser (Mastersizer S, Malvern Instruments, Reino Unido) equipado con un haz láser de helio-neón de longitud de onda de 633 nm, como el que se muestra en la Figura 37.



Figura 37. Difractómetro láser Mastersizer S (Malvern, Reino Unido).

3.1.4.2 Análisis morfológico de los polvos. Microscopía electrónica de barrido

El análisis microestructural y morfológico de los diferentes polvos se efectuó mediante microscopía electrónica de barrido. La microscopía electrónica de barrido (MEB) se basa en generar un haz de electrones y acelerarlos con la aplicación de un voltaje. El proceso se realiza en el interior de una cámara de vacío, donde el haz es dirigido hacia la superficie de la muestra, produciendo la colisión de los electrones con la superficie y generando diferentes señales de intensidad variable con información de la muestra [192]. Las señales utilizadas para observar la microestructura de las muestras son las de electrones secundarios y electrones retrodispersados, que son recogidas por los correspondientes detectores.

- La señal de electrones secundarios aporta información sobre la topografía y morfología de la superficie porque interpreta las señales producidas por los electrones de baja energía, y únicamente son capaces de llegar al detector los que salen de las inmediaciones de la superficie de la muestra. Estos electrones se generan al interactuar el haz de electrones del microscopio con los de la propia muestra y arrancar a estos últimos. Además, no aportan información sobre la composición de la muestra, pero son sensibles a la topografía.
- Los electrones retrodispersados son electrones del haz primario que entran en la muestra, colisionan con los núcleos atómicos y experimentan una variación de trayectoria de magnitud tal que vuelven a salir de la muestra (dispersión). Cuando el peso atómico de la zona de interacción es bajo, la probabilidad de que se produzca retrodispersión es menor que si el peso atómico es elevado. Por este motivo, la señal de electrones retrodispersados, en una muestra lisa, permite distinguir entre zonas de diferente composición ya que cada una de ellas tendrá un contraste diferente. La visualización de la imagen corresponde a una escala de grises, donde las zonas más claras

corresponden a una señal más intensa y, por tanto, a la presencia de elementos más pesados, mientras que las zonas oscuras corresponden a los elementos más ligeros y una señal menos intensa.

La morfología de los polvos se observó utilizando un microscopio electrónico de barrido (FEG ESEM Quanta 200 F, FEI. Company, USA), como el que se detalla en la Figura 38. Las muestras se mantuvieron en una estufa a 393 K durante 24 horas y se enfriaron en un desecador. Posteriormente, se espolvorearon sobre un adhesivo de carbón dispuesto en un portamuestras metálico y después se sometió a una corriente de aire a presión para eliminar los restos de polvos mal adheridos. Seguidamente, se tomaron diferentes microfotografías a un voltaje de 20 kV.



Figura 38. Equipo de microscopia electrónica de barrido FEG ESEM Quanta 200F.

3.2 Preparación y caracterización de suspensiones

3.2.1 Preparación de las suspensiones

Para la preparación de las suspensiones se siguió la metodología de adición secuencial descrita en la Figura 39, donde el orden de adición de los dispersantes y los polvos se decide en base a la concentración de éstos. Así, la fase minoritaria se introduce en el medio líquido en primer lugar y la fase mayoritaria en último lugar. En todas las suspensiones se utilizó agua desionizada como medio líquido y, previamente a la incorporación de las partículas, se adicionaron los dispersantes, tensioactivos y diferentes sacáridos para modificar las propiedades del agua y favorecer una correcta dispersión de las partículas.

Como fase sólida se utilizaron los diferentes polvos comerciales de 3Y-TZP, Al_2O_3 , SiC y aerogel de sílice ya descritos. Cada polvo se mezcló con el agua y su dispersante en concentraciones de partículas comprendidas entre 10 y 30 %vol., mediante una agitación mecánica moderada. Posteriormente, se utilizó un equipo de dispersión por ultrasonidos a diferentes tiempos para mezclar, homogenizar y dispersar las partículas. Para evitar el sobrecalentamiento durante la sonicación, la suspensión se introdujo en un baño de hielo. Seguidamente, se repitió el proceso anterior con otro dispersante y su polvo correspondiente, hasta añadir todos los dispersantes y componentes. Previamente a su utilización en las aplicaciones, todas las suspensiones se agitaron y tamizaron para homogeneizarlas y eliminar posibles contaminantes y/o aglomerados y se caracterizaron a efectos de controlar su viscosidad.

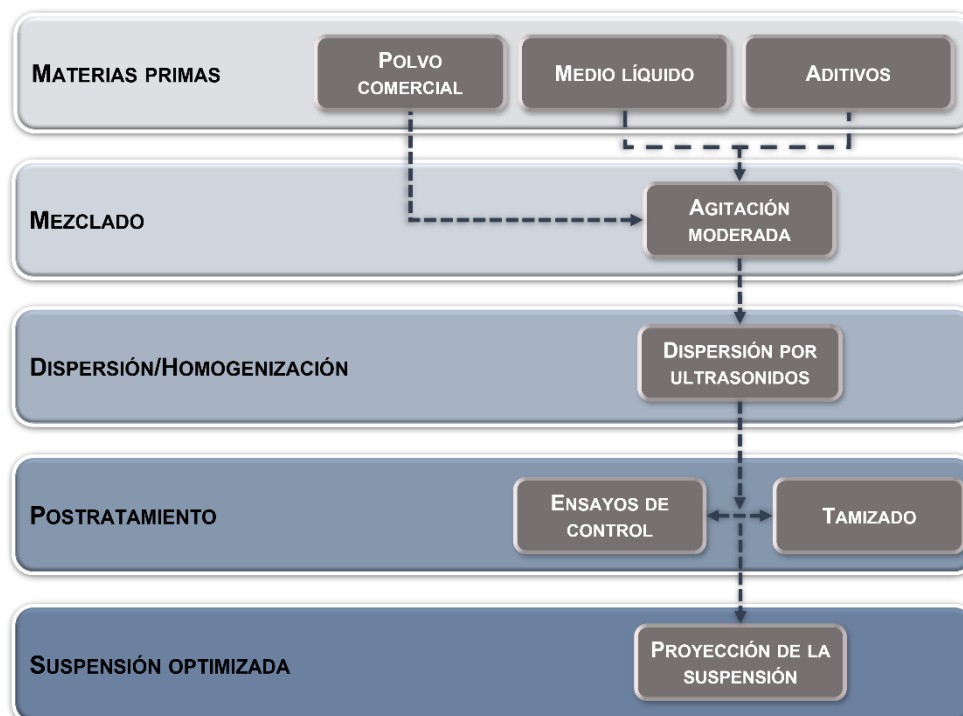


Figura 39. Procedimiento de preparación de las suspensiones cerámicas.

Las características más importantes de las suspensiones utilizadas en este trabajo se resumen en la Tabla 7.

Tabla 7. Características de las suspensiones utilizadas en el trabajo.

| Material cerámico | Concentración de partículas (%vol.) | Dispersante | Agentes modificadores | Uso |
|--|-------------------------------------|------------------|-----------------------|--------------------------|
| 3Y-TZP | 10 | PAA | -- | Reología |
| | | | Fructosa | |
| | | | Ribosa | |
| | | | Glucosamina | |
| | 20 | PAA | Ácido ascórbico | Reología / Proyección |
| | | | -- | |
| | | | Fructosa | |
| | | | Ribosa | |
| | 25 | PAA | Glucosamina | Reología |
| | | | Ácido ascórbico | |
| | | PAA / BYK-347 | -- | Atomización |
| | | | Aerogel | |
| 30 | PAA | -- | Proyección | |
| | | Fructosa | | |
| Al ₂ O ₃ | 10 | PAA | -- | Reología |
| | 30 | | -- | |
| SiC | 10 | PKV | -- | Reología |
| 3Y-TZP/Al ₂ O ₃ | 20 | PAA | -- | Proyección |
| 3Y-TZP/Al ₂ O ₃ /SiC | 10 | PAA / PKV | -- | Proyección |
| | | | -- | |
| | 20 | PAA / PKV | Fructosa | |
| | | | -- | |
| 30 | PAA / PKV | -- | Proyección | |
| | | Fructosa | | |

PAA: Poliacrilato de amonio (DuramaxTM D-3005).
 PKV: Polielectrolito sintético comercial (Produkt KV5088).

3.2.2 Potencial zeta

La medición del potencial zeta (ζ) se realizó en todas las suspensiones para asegurar una correcta estabilización de las partículas, mediante un equipo de dispersión dinámica de luz (Nanosizer NanoZSD, Malvern Instruments Ltd, Reino Unido) que tiene un láser de longitud de onda 633 nm (Figura 40). Además, el ensayo implementa las técnicas de electroforesis, en el que las partículas, al aplicar un campo eléctrico, se dirigen al electrodo de signo opuesto al de su superficie y la técnica de velocimetría láser de efecto Doppler (*laser doppler velocimetry*), permitiendo observar el movimiento de las partículas y registrarlo.

Para la realización del ensayo se partió de una suspensión madre preparada a una concentración de partículas de 1 g/L, usando como electrolito inerte una disolución acuosa de KCl 10^{-2} M. Previamente a la medición, las suspensiones se mantuvieron en agitación mecánica aproximadamente 10 minutos para asegurar su homogeneidad y, tras este tiempo, se introdujeron en un baño de agua con hielo y se aplicó 1 minuto de sonicación con una sonda de ultrasonidos (UP400S, Hielscher Ultrasonics GmbH, Alemania) para mejorar la dispersión de las partículas. A partir de esta suspensión madre se prepararon diferentes alícuotas a una concentración de 0,1 g/L en peso de polvo modificando el pH de cada alícuota mediante la adición de soluciones de HCl y KOH para medir el valor de potencial zeta en un amplio rango de pH y determinar el punto isoelectrico. Los valores de pH de las suspensiones se midieron con un pH-metro (Tritino DMS 716, Metrohm, Suiza) a temperatura ambiente. Una vez estabilizado el pH se volvió aplicar 1 minuto de sonicación, sumergiendo la suspensión en un baño de agua con hielo, y, tras comprobar que no había variación del pH, se procedió a determinar el potencial zeta.



Figura 40. Equipo de dispersión dinámica de luz empleado para la determinación del potencial zeta (Nanosizer NanoZSD).

3.2.3 Estudio reológico

El estudio del comportamiento reológico se llevó a cabo para determinar la cantidad de dispersante y el tiempo de sonicación óptimos para estabilizar y obtener la mínima viscosidad en todas las suspensiones con el fin de ser proyectadas por SPS. El estudio reológico se efectuó con un reómetro rotacional (MARS, Thermo Haake Co., Alemania) y un reómetro óptico de microfluidos por tecnología chip (Fluidicam^{Rheo}, Formulacion, Francia).

En la reometría rotacional (Figura 41) se utilizó un sistema de doble cono-placa de 60 mm de diámetro y un ángulo de 2° (DC60/ 2°) como elemento de medida y se operó en el modo de velocidad de cizalla controlada (*control rate*, CR). Este tipo de equipos tienen un recipiente para almacenar la muestra y un elemento de

medida móvil conectado al eje motor de manera que al aplicar el ciclo de variación de velocidad de cizalla se registra la respuesta de la muestra en términos de torque mecánico y, por consiguiente, esfuerzo de cizalla.

El ciclo de medida utilizado para todas las muestras consistió en un incremento de la velocidad de cizalla de 0 a 1000 s⁻¹ en 300 segundos, seguido de una etapa de velocidad de cizalla constante a 1000 s⁻¹ durante 60 segundos y, finalmente, una disminución de la velocidad de cizalla desde 1000 s⁻¹ a 0 s⁻¹ en 300 segundos. Durante todo el ciclo de medida se utilizó un baño termostático para controlar la temperatura de la muestra estable en 298 K, aunque se realizaron medidas a temperaturas superiores de 313, 333 y 353 K.

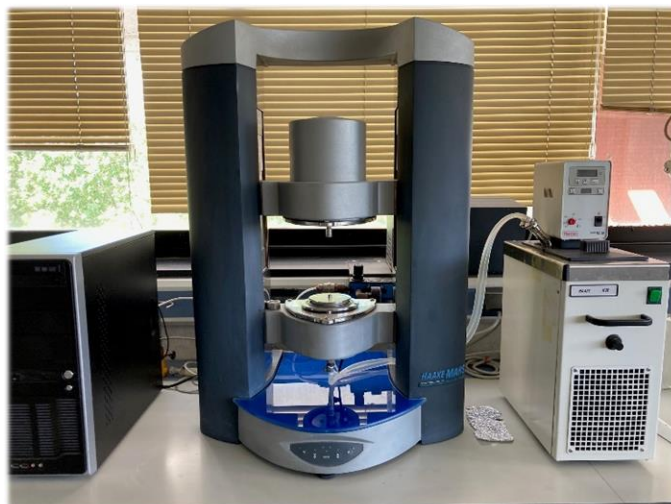


Figura 41. Reómetro rotacional, Haake MARS.

La reometría óptica de microfluidos por tecnología chip o reometría óptica de chip microfluídico (Figura 42) se basa en hacer interaccionar dos fluidos en el interior de un chip en forma de Y con canales micrométricos. De la interacción entre ambos fluidos se forma un coflujo laminar que, junto con un sistema de detección y adquisición de imágenes, permite comparar visualmente el comportamiento de ambos fluidos en tiempo real y determinar sus propiedades reológicas [186,193,194]. En este sistema de medición es importante conocer las propiedades reológicas de uno de los fluidos, denominado fluido patrón.

El ciclo de medida utilizado en las suspensiones consistió en aplicar un amplio intervalo de velocidades de cizalla desde 10² a 10⁵ s⁻¹ utilizando dos microchips con canales en forma de Y de 50 y 150 μm de diámetro. Como fluido patrón se emplea un fluido comercial de viscosidad controlada en el rango de viscosidad de la muestra a medir. En este caso se utilizó el fluido comercial de referencia *Batch 5* de la empresa Formulacion. La temperatura del ensayo en las suspensiones y disoluciones se encuentra monitorizada y estable a temperatura ambiente, aunque las disoluciones de sacáridos también se calentaron y midieron a las temperaturas de 313, 333 y 353 K.

Con los dos reómetros anteriormente descritos se determinó el valor de viscosidad de las diferentes curvas de flujo a la máxima velocidad de cizalla para optimizar el contenido en dispersante que minimiza la viscosidad de la suspensión.



Figura 42. Reómetro óptico de microfluidos por tecnología chip, Fluidicam Rheo.

3.2.4 Estudio de sedimentación

Una vez realizado el estudio reológico se procedió a determinar la estabilidad de las suspensiones con el tiempo. Para estudiar la estabilidad a la sedimentación de las suspensiones preparadas, se utilizó un equipo de dispersión múltiple de la luz (Turbiscan Lab Expert, Formulacion, Francia) como el que se muestra en la Figura 43. En este ensayo, la muestra se coloca en el interior de la célula de medida, que consiste en un vial de vidrio cilíndrico que se introduce en el interior del equipo y se mantiene en reposo. El principio de medida se basa en hacer incidir un haz láser móvil con una longitud de onda de 880 nm a través del vial con la muestra y registrar tanto la luz transmitida, como la dispersada por las partículas de la muestra en función del tiempo [195–197]. La proporción, a diferentes tiempos, entre luz incidente, dispersada y transmitida a distintas alturas de la célula de medida permite conocer si se produce o no sedimentación u otros fenómenos coloidales como aparición de espuma superficial, clarificación, etc., y realizar estudios comparativos con otras muestras. Concretamente, con el software *EASY Soft* incorporado por el equipo se calculó el índice de estabilidad de Turbiscan (TSI), mediante la siguiente ecuación:

$$TSI = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{BS})^2}{n - 1}} \quad \text{Ec. 1}$$

donde x_i es el valor promedio de la intensidad de la luz retrodispersada para cada tiempo de medición, x_{BS} es el valor promedio de x_i y n es el número de mediciones realizada en el experimento. En este ensayo se aplicó un ciclo de trabajo para todas las suspensiones, que consistió en medir la sedimentación a intervalos regulares de 15 minutos durante la primera hora y, posteriormente, a intervalos regulares de 60 minutos durante 71 horas. La temperatura de todas las muestras durante el transcurso de la medida se mantuvo a 298 K.



Figura 43. Equipo de determinación de la sedimentación, TurbiScan LabExpert.

3.2.5 Reconstitución de polvos para APS.

3.2.5.1 Secado por atomización

El proceso de secado por atomización de las suspensiones de circona-aerogel se realizó en el atomizador que se muestra en la Figura 44 (Mobile Minor, Gea Niro, Dinamarca), con una capacidad máxima de secado de 7 kg/h, con el fin de obtener polvos reconstituidos o aglomerados de partículas de composición homogénea y forma esférica. El proceso de secado por atomización consiste en la pulverización de una suspensión en el interior de la cámara del atomizador mediante una boquilla neumática a flujo constante. En la cámara del atomizador se produce la colisión a contracorriente entre el flujo de aire caliente y la suspensión pulverizada, para maximizar el tratamiento térmico de las gotas y la eficiencia de secado [198]. El equipo dispone de un sistema de recolección de las distintas fracciones de polvo reconstituido por la acción de la gravedad, que se localiza en la parte inferior de la cámara del atomizador. Además, el atomizador dispone de diferentes ventanas para visualizar y controlar el proceso en el interior de la cámara del atomizador.

Los parámetros empleados para el secado por atomización de las diferentes suspensiones fueron escogidos experimentalmente para alcanzar la máxima altura de pulverización de gotas, siendo la temperatura de entrada de la corriente caliente de 613 K y la de salida de 388 ± 7 K, el diámetro de la boquilla de atomización de 2 mm, la presión del aire de 1 bar, la velocidad de la bomba neumática de 12 rpm y la apertura de salida del aire al 55%.

Previamente a la proyección por APS, todos los polvos reconstituidos fueron tamizados por un tamiz de 500 μm para eliminar los aglomerados de mayor tamaño, las posibles costras de material pegado en la pared del atomizador y posibles contaminantes provenientes del atomizador.



Figura 44. Equipo de secado por atomización Mobile Minor.

3.2.5.2 Fluidez de los polvos reconstituidos

Para comprobar la fluidez de los polvos reconstituidos se midió el índice de Hausner (HR) y el ángulo de reposo estático (α_{RE}) [199,200]. Ambos métodos son muy utilizados para la caracterización de materiales pulverulentos en proyección térmica [120,136,201–203]. El HR (Figura 45a) es la relación entre las densidades (kg/m^3) del lecho de partículas antes y después de ser sometido a una vibración, es decir, entre un lecho sin vibrar y un lecho vibrado, según la ecuación 2:

$$HR = \rho_v / \rho_o \quad \text{Ec. 2}$$

donde ρ_v es la densidad vibrada y ρ_o es la densidad del lecho sin vibrar. Cuanto mayor es la diferencia entre ambas densidades, menor valor de HR, más cohesivo es el material.

El procedimiento para determinar el HR se basa en llenar por caída libre del polvo una probeta graduada. Seguidamente, la probeta se enrasa con una espátula, se pesa y se calcula el cociente entre el peso y el volumen ocupado por el polvo para obtener la densidad del lecho no compactado. A continuación, se aplica una vibración moderada y constante a la probeta durante dos minutos para obtener la densidad del lecho consolidado. Finalmente, el HR del polvo se calcula como el cociente entre ambas densidades.

El α_{RE} es el ángulo formado al verter una determinada cantidad de polvo sobre una superficie horizontal metálica y pulida desde una altura determinada. En todos los ensayos la altura de vertido y la cantidad de polvo utilizada ha sido la misma para minimizar variaciones en los resultados. El procedimiento para la determinación de α_{RE} consiste en el llenado de una probeta troncocónica con un orificio de 30 mm, la cual se encuentra en contacto con la superficie metálica. Seguidamente, la probeta se eleva gradualmente para permitir que la muestra fluya homogéneamente por acción de la gravedad. La caída del polvo forma un cono,

el cual queda registrado por un sistema de captación fotográfica, aunque en polvos altamente cohesivos es posible que el polvo permanezca en el interior de la probeta sin fluir. Posteriormente, se repite el proceso anterior varias veces utilizando polvo fresco cada vez y se determina el α_{RE} con un software de análisis de imagen (MicroImage, Olympus Optical Co., Alemania), tal y como se muestra en la Figura 45b.

En ambos ensayos (HR y α_{RE}), los polvos se han secado en una estufa a 383 K durante 24 horas y, posteriormente, se han enfriado en un desecador hasta alcanzar la temperatura ambiente.

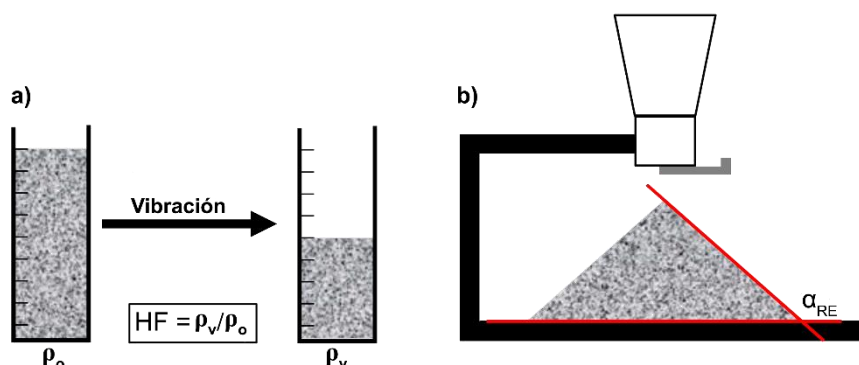


Figura 45. Esquema de los procedimientos empleados para la caracterización de la fluidez de los polvos aglomerados: a) índice de Hausner (HR) y b) ángulo de reposo (α_{RE}).

En la Tabla 8 se muestra una clasificación genérica de seis niveles para la determinación de la fluidez/cohesividad para los polvos aglomerados en función de los valores del índice de Hausner y del ángulo de reposo. En esta clasificación, un bajo valor obtenido en cualquiera de los métodos indica una excelente fluidez, mientras que un elevado valor indica que los polvos tienen una escasa fluidez y son muy cohesivos.

Tabla 8. Clasificación de la fluidez de los materiales pulverulentos en función del índice de Hausner y el ángulo de reposo [204].

| Índice de Hausner (IH) | Fluidez | Ángulo de reposo (α_{RE}) |
|------------------------|-----------|------------------------------------|
| < 1,11 | Excelente | < 30° |
| 1,12 – 1,18 | Buena | 31 – 35° |
| 1,19 – 1,25 | Regular | 36 – 40° |
| 1,26 – 1,34 | Aceptable | 41 – 45° |
| 1,35 – 1,45 | Pobre | 46 – 55° |
| > 1,46 | Muy pobre | > 56° |

3.2.5.3 Análisis de tamaño de partícula y morfológico

La determinación de la distribución de tamaños y el análisis morfológico de los aglomerados se realizó por análisis de imagen en fotografías de las muestras, obtenidas con un microscopio electrónico de barrido [205,206]. Se depositó una pequeña cantidad de polvo sobre diferentes portamuestras recubriéndolo con una película adherente de carbono para facilitar la separación de los aglomerados y se sometió a una corriente de aire a presión para eliminar los aglomerados solapados o deficientemente pegados sobre la película

adherente. Se tomaron 20 microfotografías para cada polvo con un microscopio electrónico de barrido ambiental con cañón de emisión de campo (FEG-ESEM, Quanta 200FEG, FEI Company, USA) utilizando la señal de electrones retrodispersados y un voltaje de aceleración de 20kV. Posteriormente, las imágenes se trataron con un software de análisis de imagen (MicroImage, Olympus Optical Co., Alemania) para determinar el diámetro y el número total de aglomerados y obtener la distribución de tamaños.

3.3 Deposición de recubrimientos mediante proyección térmica por plasma

3.3.1 Sustrato

Para la deposición de los recubrimientos se utilizó un sustrato metálico de acero inoxidable AISI 304 con dos geometrías, una rectangular de 100 mm x 30 mm de longitud y un espesor de 2 mm y otra cilíndrica de 25 mm de diámetro y 10 mm de espesor. La composición del sustrato utilizado se detalla en la Tabla 9 y en la Tabla 10 se resumen algunas de sus propiedades.

Tabla 9. Composición promedio aproximada del acero AISI 304 [207].

| Componente | Contenido típico (% peso) |
|----------------|---------------------------|
| Hierro (Fe) | 70,5 |
| Cromo (Cr) | 18,7 |
| Níquel (Ni) | 9,2 |
| Manganeso (Mn) | 1,0 |
| Silicio (Si) | 0,5 |
| Nitrógeno (N) | 0,05 |
| Carbono (C) | 0,04 |
| Fósforo (P) | 0,023 |
| Azufre (S) | 0,015 |

Tabla 10. Propiedades del acero AISI 304 [207,208].

| Propiedad | Valor |
|---|-------|
| Densidad ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) | 7900 |
| Temperatura de fusión (K) | 1673 |
| Conductividad térmica ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)* | 16,2 |
| Calor específico medio ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)* | 500 |
| Coef. de expansión térmica (K^{-1}) $\cdot 10^5$ * | 1,73 |

* Valor medio en el intervalo 273-373K

3.3.2 Preparación del sustrato

Previamente a la proyección, todos los sustratos se limpiaron en un baño de ultrasonidos con etanol para eliminar posibles restos de grasa provenientes del mecanizado. Seguidamente, los sustratos se trataron superficialmente con una granalladora (MAB-6, MAB Industrial S.A., España) (Figura 46) utilizando un abrasivo de corindón comercial de morfología angulosa (Metcolite VF, Oerlikon Metco, Suiza), muy empleado en el campo de la proyección térmica. Este abrasivo tiene una composición mayoritaria de Al_2O_3 con una presencia minoritaria de TiO_2 como agente endurecedor, lo que le confiere una densidad aparente de 1740 kg/m^3 y una dureza Knoop $\geq 2,09 \cdot 10^4 \text{ MPa}$. El proceso de granallado se efectuó haciendo incidir las partículas abrasivas sobre el sustrato a una presión constante de 4,2 bar. A continuación, las superficies metálicas granalladas se sometieron a un chorro de aire a presión para eliminar partículas de corindón en la superficie y se les aplicó de nuevo un baño de ultrasonidos con etanol para limpiar y desengrasar la superficie. Con este proceso se obtuvo un valor de rugosidad superficial $R_a: 2,2 \pm 0,1 \text{ }\mu\text{m}$.



Figura 46. Cabina granalladora, modelo MAB-6.

3.3.3 Sistema de proyección térmica

El equipo de proyección térmica se encuentra situado en el interior de una cabina dotada de un sistema de extracción de aire conectado a un hidrociclón para recoger y depurar las partículas no depositadas y gases de la proyección.

Todos los recubrimientos se han depositado con una pistola de plasma (F4-MB, Oerlikon Metco, Suiza) (Figura 47) compuesta por un cátodo de tipo bala y un ánodo cónico, que cuenta con un sistema cerrado de refrigeración por agua. La pistola de plasma está unida a un robot articulado con movimiento total en los tres ejes (IRB 1400, ABB, Suiza) para desplazar la antorcha de plasma durante la proyección sobre la superficie de los sustratos, tal y como se observa en la Figura 48. Externamente a la cabina se encuentra la consola de mando con la que se controla el caudal de los diferentes gases plasmógenos (argón, hidrógeno...).

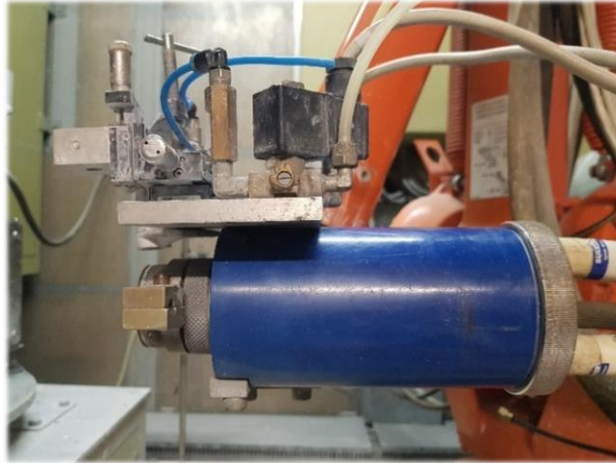


Figura 47. Pistola de proyección térmica por plasma, F4-MB.



Figura 48. Cabina de proyección con sistema de extracción de gases y pistola de proyección térmica por plasma junto al robot IRB 1400.

La dosificación de los materiales se realizó mediante un sistema externo. Así, para la dosificación de los polvos se utilizó un dispositivo comercial de disco rotatorio (Twin 120A, Oerlikon Metco, Suiza) que basa su funcionamiento en la acción de la gravedad para llenar un disco, que gira a una determinada velocidad, hasta un conducto, donde el gas portador (argón) arrastra el polvo hasta la antorcha de plasma. En la dosificación de suspensiones se empleó un sistema neumático presurizado desarrollado en el Instituto Universitario de Tecnología Cerámica, que consiste de dos depósitos con un sistema de presurización por aire a presión y un sistema de agitación mecánica para evitar la sedimentación de las partículas. El funcionamiento se basa en verter la suspensión en los depósitos, conectar la agitación mecánica y aplicar presión para forzar el movimiento de la suspensión hacia la antorcha de plasma. En este sistema la presión está controlada mediante dos manómetros analógicos. Tanto el sistema de inyección de polvo, como el de inyección de la suspensión en la antorcha, disponen de boquillas intercambiables con diferentes diámetros de orificio, para modificar el caudal de alimentación.

El portamuestras empleado para la sujeción de los sustratos durante la deposición de los recubrimientos varía dependiendo de la técnica de proyección utilizada, APS o SPS. Así, en la proyección por APS se utiliza un portamuestras estático sobre el que se fijan mecánicamente los sustratos de forma perpendicular a la pistola de plasma. Este sistema presenta una serie de pistolas móviles de aire comprimido dispuestas frontal y posteriormente para refrigerar los sustratos. Durante la proyección, el portamuestras está estático y la pistola de proyección realiza el movimiento desplazándose por el sustrato. Concretamente, la pistola se mueve en zigzag y de forma ascendente (incremento de proyección) para recubrir el sustrato, tal y como se esquematiza en la Figura 49a. En cambio, en la proyección SPS se utiliza un portamuestras cilíndrico con movimiento rotacional, véase Figura 49b. Los sustratos se fijan mecánicamente en los orificios situados en la superficie del cilindro y se ajustan para estar en posición perpendicular a la pistola de plasma. Como este tipo de proyección se efectúa a distancias muy próximas al sustrato, la refrigeración del sustrato resulta esencial para evitar sobrecalentamientos en las muestras y se controla con el propio movimiento rotacional del portamuestras y con un sistema auxiliar de enfriamiento mediante una pistola de aire comprimido situada en la parte opuesta a la pistola de plasma. Al estar el portamuestras en constante movimiento rotacional, el ciclo de proyección se realiza únicamente con un movimiento rectilíneo de izquierda a derecha, tal y como se puede observar en la Figura 49b.

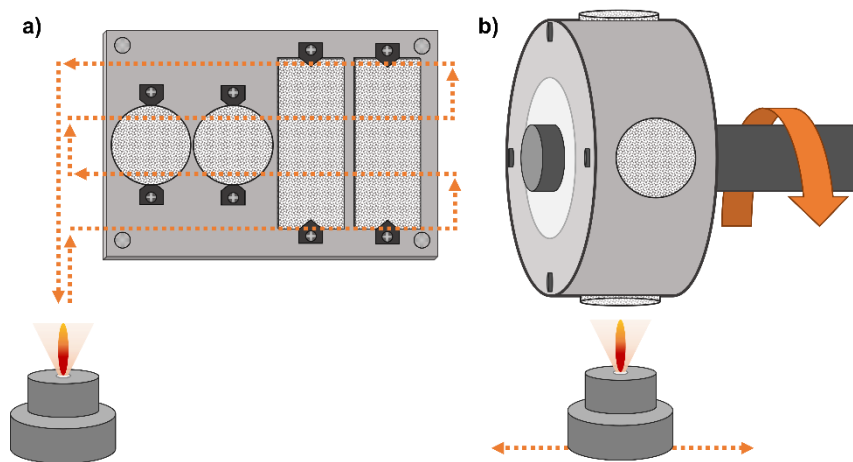


Figura 49. Portamuestras y ciclo de proyección realizado por la pistola de plasma durante la proyección térmica: a) APS y b) SPS.

3.3.4 Condiciones de proyección para los diferentes materiales

Las condiciones de proyección se ajustaron dependiendo del tipo de material a proyectar. De este modo, se pueden distinguir los parámetros referentes a los materiales pulverulentos, como el polvo Amdry 997 y el polvo atomizado, y a las suspensiones.

3.3.4.1 Parámetros de la proyección térmica por plasma para materiales pulverulentos

Los materiales pulverulentos se proyectaron mediante la técnica APS empleando un sistema de inyección de polvos radial. Los parámetros utilizados se detallan en la Tabla 11. Para el polvo comercial utilizado como capa de anclaje (Amdry 997) se eligieron las condiciones de proyección recomendadas por el fabricante, que se mantuvieron constantes durante todo el estudio. Respecto a las condiciones del polvo atomizado, los

parámetros se determinaron experimentalmente para obtener un espesor de recubrimiento alrededor de 110 μm . Previamente a la proyección, las diferentes muestras se calentaron, para minimizar la dilatación térmica y mejorar la adherencia entre el sustrato y la capa de anclaje, con una corriente de aire caliente.

Tabla 11. Parámetros de proyección para la deposición del polvo de anclaje (Amdry 997) y de los polvos aglomerados.

| Variable | Parámetro | Valor |
|-------------------------------|--|--|
| Pistola y corriente de plasma | Intensidad del arco eléctrico (A) | 650 (Amdry 997) 600 (aglomerados) |
| | Caudal de Ar (slpm) ¹ | 65 (Amdry 997) 35 (aglomerados) |
| | Caudal de H ₂ (slpm) ¹ | 8 (Amdry 997) 12 (aglomerados) |
| | Velocidad de proyección (m·s ⁻¹) | 1 |
| | Incremento de proyección (mm) | 2 (Amdry 997) 4 (aglomerados) |
| Parámetros de la inyección | Ángulo del inyector (°) | 75 |
| | Diámetro del inyector (mm) | 1,5 (Amdry 997) 1,8 (aglomerados) |
| | Caudal de gas portador (slpm) ¹ | 2,0 (Amdry 997) 3,0 (aglomerados) |
| | Caudal másico de polvo (kg·s ⁻¹)·10 ⁴ | 6,7 ± 0,2 (Amdry 997) 7,5 ± 0,2 (Aglomerados) |
| Configuración del sustrato | Temperatura de precalentamiento (K) | 423 (Amdry 997) --- (aglomerados) |
| Parámetros externos | Distancia de proyección (mm) | 145 (Amdry 997) 80 (aglomerados) |
| | Número de ciclos o pasadas | 2 (Amdry 997) 10 (aglomerados) |

¹ Slpm: Estándar litros por minuto.

3.3.4.2 Parámetros de la proyección térmica por plasma para suspensiones

Las suspensiones se proyectaron mediante la técnica SPS con un sistema de inyección de líquidos dispuesto radialmente. Los parámetros de la proyección SPS se detallan en la Tabla 12. Como se observa en la tabla, en las proyección de suspensiones se modificó la distancia de proyección, mientras que el número de ciclos se ajustó para obtener un recubrimiento con un espesor superior a 100 μm . Cuando se proyectan suspensiones es imprescindible aumentar el número de ciclos respecto a la proyección APS, ya que el portamuestras se encuentra en movimiento y no es posible recubrir completamente todos los sustratos en un mismo ciclo. Al igual que en el caso de la proyección de polvos, los soportes se han calentado para minimizar las tensiones producidas durante la deposición, utilizando la propia pistola de plasma a una distancia fija de 100 mm.

Tabla 12. Parámetros de proyección para la deposición de suspensiones.

| Variable | Parámetro | Valor |
|-------------------------------|--|--------------|
| Pistola y corriente de plasma | Caudal de Ar (slpm) ¹ | 37 |
| | Caudal de H ₂ (slpm) ¹ | 8 |
| | Intensidad del arco eléctrico (A) | 700 |
| | Velocidad de proyección (m·s ⁻¹) | 1,25 |
| Parámetros de la inyección | Ángulo del inyector (°) | 75 |
| | Diámetro del inyector (mm) | 0,15 |
| | Presión del depósito (bar) | 6 |
| | Caudal de suspensión (ml·min ⁻¹) | 28 ± 1 |
| Configuración del sustrato | Temperatura de precalentamiento (K) | 573 |
| Parámetros externos | Distancia de proyección (mm) | 30 – 40 – 50 |
| | Velocidad portamuestras (m·s ⁻¹) | 0,72 |
| | Número de ciclos | 455 - 910 |

¹ Slpm: Estándar litros por minuto.

3.4 Caracterización de los recubrimientos

Los recubrimientos se han caracterizado microestructural, mecánica y térmicamente.

3.4.1 Caracterización microestructural

La microestructura de la superficie y la sección transversal de los recubrimientos se caracterizaron utilizando diferentes técnicas de microscopía. Para la observación de la sección transversal es imprescindible realizar una preparación metalográfica. Este procedimiento consiste en cortar la muestra con un disco de diamante (M4D18, Struers, Dinamarca) montado en una cortadora de precisión refrigerada con agua (Secotom-10, Struers, Dinamarca). Tras el corte se procedió a la limpieza con agua destilada y secado en estufa a 323 K durante 2 horas. Seguidamente, los recubrimientos cortados se embutieron a temperatura ambiente en una resina epoxi (kit Epofix, Struers, Dinamarca) y se dejaron curar/endurecer durante 24 horas. Las muestras embutidas se pulieron con un equipo de pulido automático (TegraPol-35, Struers, Dinamarca) utilizando un ciclo de pulido de diferentes paños y lubricantes específicos. Una vez finalizado el ciclo de pulido, las muestras

se limpiaron con una solución jabonosa y agua destilada en un baño de ultrasonidos a baja potencia y se secaron en una estufa a 323 K.

3.4.1.1 Microscopía óptica

El análisis de la superficie de los recubrimientos se evaluó, inicialmente, utilizando un microscopio óptico (BX53M, Olympus, Japón) equipado con una cámara a color (DP22, Olympus, Japón) con señales de campo claro y campo oscuro (Figura 50). Además, se evaluó el estado de las secciones transversales preparadas metalográficamente para comprobar la calidad del recubrimiento, todo ello previamente a su observación por microscopía electrónica de barrido.



Figura 50. Equipo de microscopía óptica, Olympus BX53M.

3.4.1.2 Microscopía confocal de barrido láser

El análisis topográfico de la superficie de los recubrimientos se evaluó mediante microscopía confocal de barrido láser (LSCM) utilizando el microscopio de escaneo láser 3D (LEXT OLS5100, Olympus, Japón), mostrado en la Figura 51. Este equipo dispone de dos sistemas ópticos integrados: de imagen a color y confocal de barrido láser. En la primera óptica se utiliza una luz led blanca junto con un sensor de imagen CMOS (semiconductor de óxido metálico complementario) y en la segunda, se utiliza una fuente de luz láser de 405 nm junto con un fotomultiplicador de alta sensibilidad y una óptica confocal, que permite filtrar la luz reflejada y dispersada por la muestra, consiguiendo eliminar el desenfoque y adquiriendo una imagen más contrastada. Además, el equipo incorpora diferentes lentes de aumento para enfocar con precisión la superficie de las muestras [209].

Para cada muestra se realizaron tres medidas aleatorias de la superficie en tres recubrimientos preparados en idénticas condiciones, con un tamaño de muestreo de $\approx 25 \text{ mm}^2$ y una lente de aumento de 20x. A continuación, se calcularon y compararon los valores medios y la desviación estándar de los parámetros de

rugosidad S_a (altura media aritmética del área), S_q (altura cuadrática del área) y S_z (altura máxima media entre el pico y el valle). Por último, se evaluó el efecto de las propiedades reológicas de las suspensiones sobre la rugosidad de los recubrimientos.



Figura 51. Equipo de análisis topográfico de escaneo láser LEXT OLS5100.

3.4.1.3 Microscopía electrónica de barrido

Tanto la superficie como la sección transversal de los recubrimientos se observaron por microscopía electrónica de barrido (MEB), con el equipo descrito en el apartado de apartado 3.1.4.2, para analizar su morfología, propiedades (espesor y porosidad) y defectos microestructurales (partículas resolidificadas y grietas). En cada recubrimiento se tomaron un mínimo de 15 microfotografías en sección con un aumento constante (2000 x) y se trataron con un software de análisis de imagen de licencia abierta (*Image J*).

Dependiendo del parámetro a determinar se utilizó un procedimiento distinto. Así, para el espesor de los recubrimientos se realizaron 5 mediciones en regiones diferentes por cada microfotografía, mientras que la porosidad, las partículas resolidificadas y la presencia de grietas se evaluaron aplicando un retocado digital del contraste de la imagen y, posteriormente, una umbralización en la imagen para segmentar y seleccionar las diferentes áreas a medir. Además, se tomaron microfotografías en superficie de los diferentes recubrimientos para contabilizar la presencia de estructuras tipo coliflor (*cauliflower-like structures*) que suelen corresponderse con la presencia y formación de columnas en el recubrimiento. Para ello se tomaron 10 microfotografías aleatorias de la superficie de los recubrimientos y, con un programa de análisis de imagen, se trataron digitalmente y se realizaron más de 100 medidas sobre las estructuras columnares para obtener una representación estadística fiable y repetible. En todos los casos se calculó el valor medio de las diferentes medidas y la desviación estándar.

Para evaluar cualitativamente la composición química y la distribución de los elementos en la matriz en los recubrimientos multicomponente, se realizaron análisis con un equipo de dispersión de energías de rayos X (EDX) conectado al microscopio electrónico de barrido (PV6770/68-ME, EDAX, Estados Unidos), que permite

detectar los rayos X característicos de los elementos de la muestra generados al incidir los electrones del haz, cuando su energía es superior a la crítica de ionización de los elementos que constituyen la muestra. Los electrones del haz incidente provocan la expulsión de electrones de las capas internas de los átomos, creándose huecos. Estos huecos se llenan con electrones de capas más externas, produciéndose una liberación de energía, de valor igual a la diferencia entre las energías de las capas implicadas en el proceso [192]. Una de las formas en que se manifiesta dicha energía es mediante la emisión de radiación electromagnética (rayos X), que recoge el detector de rayos X y permite identificar los elementos que componen la muestra.

3.4.1.4 Difracción de rayos X

Las fases cristalinas presentes tanto en los polvos como en los recubrimientos se identificaron y cuantificaron por difracción de rayos X (DRX). Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X de longitud de onda conocida sobre una muestra, donde se tiene lugar una reflexión del haz en diferentes ángulos, determinados por los planos de la estructura cristalina. El detector del equipo registra los ángulos y la intensidad reflejada, obteniendo el difractograma, que permite identificar posteriormente las fases cristalinas, para lo cual se ha utilizado la base de datos PDF-4 del ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) [210,211].

En este trabajo se utilizó un difractómetro (Bruker D8 Advance, Alemania) (Figura 52) operando con una geometría de tipo Bragg-Brentano (theta-theta) y una radiación de rayos X de Cu K α con longitud de onda característica en 1,54183 Å. Los parámetros de ensayo utilizados para el tubo de rayos X fueron un voltaje de 40 kV y una intensidad de 40 mA, mientras que para el sistema de detección se utilizó un intervalo 2 θ de 5° hasta 90° con un tamaño de paso de 0,02° y un tiempo de 10 s/paso. La cuantificación de las fases cristalinas se realizó mediante el método de refinamiento de Rietveld, utilizando un 5 %p de fluorita como patrón interno para cuantificar la fase amorfa [212]. El método permitió calcular el contenido de las fases cristalinas y la fase amorfa utilizando el programa de análisis por Rietveld Diffrac+ TOPAS.



Figura 52. Equipo de difracción de rayos X Bruker Theta-Theta modelo D8 Advance.

3.4.1.5 Análisis químico

La composición química de algunos recubrimientos se determinó con un espectrómetro de fluorescencia de rayos X (FRX) (AXIOS, PANalytical, Países Bajos), como el mostrado en la Figura 53. El método consiste en irradiar un haz de rayos X sobre la muestra hasta provocar la excitación atómica de los elementos, con la consiguiente emisión de rayos X de distinta intensidad. La radiación emitida por la muestra es recogida a través de un sistema compuesto por dos colimadores, un cristal y un detector capaz de clasificar las longitudes de onda características de la muestra. De este modo, se consigue identificar los elementos presentes en la muestra y determinar su concentración [213].

Para analizar los recubrimientos se recogió el material proyectado por plasma y se molturó en un mortero de ágata. Con el polvo resultante se prepararon perlas en el equipo (PERL'X 3, PANalytical, Países Bajos), que se analizaron con un espectrómetro de rayos X equipado con un tubo de Rh a una potencia de 4 kW y de diferentes detectores de flujo, centelleo y sellado, así como con diferentes cristales analizadores.



Figura 53. Espectrómetro de fluorescencia de rayos X, AXIOS.

3.4.2 Caracterización térmica

La caracterización térmica de un recubrimiento se ha convertido en una de las claves para el desarrollo de TBC. Así, existen diferentes métodos de caracterización térmica en los recubrimientos siendo el análisis térmico diferencial y termogravimétrico, la calorimetría diferencial de barrido y el análisis de la conductividad térmica los empleados en este trabajo. El primer método se ha elegido para determinar la presencia de los materiales de refuerzo en la matriz de los recubrimientos, mientras que para evaluar el rendimiento de los recubrimientos se determinó, la conductividad térmica a partir de la medición experimental del calor específico y la difusividad térmica. [46,214,215].

3.4.2.1 Análisis térmico diferencial y termogravimétrico

El análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG) se realizó con el equipo de análisis TGA/SDTA 851e (Mettler Toledo, Suiza), mostrado en la Figura 54. El ATD consiste en someter al material de estudio a un ciclo térmico en una atmósfera controlada y compararlo con un material patrón que no experimenta ninguna transformación ni cambio energético (transformación endotérmica exotérmica) en el intervalo de temperaturas de estudio. El TG consiste en registrar la variación de peso que experimenta la muestra durante el ciclo térmico, en una atmósfera determinada [216]. Las técnicas ATD y TG son monitorizadas en tiempo real para registrar continuamente las variaciones de temperatura y peso de la muestra. Además, ambas técnicas son complementarias y se realizan simultáneamente en el interior de un pequeño horno calentado con resistencias eléctricas que incorpora diferentes termopares y una balanza de precisión.

El análisis ATD/TG se realizó en las muestras con SiC para conocer si se producían variaciones másicas, cambios energéticos en el material con la temperatura y prever su preservación en los recubrimientos cerámicos. El procedimiento empleado se basó en un ciclo térmico a una temperatura máxima de 1473 K, realizado con una velocidad de calentamiento de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, en un crisol de alúmina y en atmósfera de aire.



Figura 54. Equipo de análisis ATD-TG SDTA-e de Mettler Toledo

3.4.2.2 Calorimetría diferencial de barrido

El calor específico (C_p) se determinó mediante calorimetría diferencia de barrido (DSC) utilizando el equipo STA 449C (Netzsch, Alemania). El C_p se calculó experimentalmente utilizando la siguiente ecuación:

$$C_p(T) = \frac{1}{m_g} \cdot \frac{\Delta H}{\Delta T} \quad \text{Ec. 3}$$

donde ΔH es la entalpía (J), m_g es la masa del polvo ensayada (kg) y ΔT es la variación de temperatura (K).

El procedimiento empleado consistió en la proyección y recolección de cada materia prima tras su proyección. Seguidamente, el polvo recogido se secó en estufa a 373 K durante 24 horas y se molturó por vía seca con un mortero de ágata. Con el polvo seco se procedió a rellenar los crisoles de platino del DSC. El ensayo se realizó desde temperatura ambiente (313 K) hasta 1273 K con una velocidad de calentamiento de $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ y

con dos periodos de 10 minutos de permanencia a temperatura ambiente y a máxima temperatura. Previamente a cada ensayo, el equipo fue calibrado utilizando un patrón certificado de zafiro.

El calor específico de las composiciones multicomponente se calculó utilizando la ley de Kopp (o ley de mezclas) a partir de los calores específicos de sus componentes, siguiendo la ecuación 4:

$$C_p(T) = \sum_{i=1}^n C_{pi}(T) \cdot f_i \quad \text{Ec. 4}$$

donde la C_p del material multicomponente se obtiene del sumatorio de cada calor específico de los componentes (C_{pi}) en sus determinadas proporciones máxicas (f_i). Además, todos los valores de calor específico experimentales se compararon con los reportados en la bibliografía para comprobar su desviación, aunque algunos valores de C_p fueron escogidos directamente de la bibliografía [208,215,217,218].

3.4.2.3 Análisis de la difusividad y conductividad térmica

Con el análisis térmico por destello láser (LFA) se mide la difusividad térmica de un recubrimiento y, a partir de esta medida, se calcula posteriormente su conductividad térmica [219–221]. Esta técnica, que es la más común para caracterizar las propiedades térmicas de los recubrimientos, necesita que se conozcan o determinen previamente muchas propiedades de los diferentes componentes de la muestra (soporte, capa de anclaje, capa cerámica) para obtener una precisión satisfactoria.

En la técnica LFA, una fuente de energía (haz láser o lámpara de xenón) incide sobre una muestra produciendo un calentamiento en la superficie inferior de la muestra (base del soporte). Un detector de infrarrojos de InSb mide el aumento de temperatura en la superficie contraria de la muestra (superficie del recubrimiento), obteniéndose la curva de variación de la temperatura de la superficie del recubrimiento con el tiempo. El ensayo se realiza en un horno cerámico con una atmósfera controlada y provisto de diferentes resistencias y sensores para monitorizar el aumento de la temperatura hasta aproximadamente 1523 K. Previamente a la medición, las dos caras de la muestra (cara inferior del soporte y superior del recubrimiento) se recubren con una fina capa de grafito para mejorar la distribución del calor, aumentar la energía absorbida por el láser y mejorar la calidad de la señal.

En recubrimientos monocapa, la difusividad térmica se calcula a partir de la curva de variación de temperatura con el tiempo, mediante la ecuación 5:

$$\alpha = 0,1388 \cdot L^2 / t_{0,5} \quad \text{Ec. 5}$$

donde α ($m^2 \cdot s^{-1}$) es la difusividad térmica, L (m) es el espesor de la muestra y $t_{0,5}$ (s) es la mitad del tiempo que tarda la superficie de la muestra en alcanzar la máxima temperatura y volverse a enfriar, después de la incidencia del haz de energía en cada medición.

Posteriormente, la conductividad térmica se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\lambda = \alpha \cdot \rho \cdot C_p \quad \text{Ec. 6}$$

donde α ($m^2 \cdot s^{-1}$) es la difusividad térmica, C_p ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$) es el calor específico, ρ ($kg \cdot m^{-3}$) es la densidad del recubrimiento y λ ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) su conductividad térmica. Así, se puede observar que un material que posea una alta difusividad térmica tendrá una alta conductividad térmica, por lo que, en recubrimientos con la misma composición, se pueden comparar directamente los valores de la difusividad térmica. En los recubrimientos multicapa, como es el caso de los recubrimientos de barrera térmica, se utilizan otros modelos (de dos, tres capas...) de mayor complejidad que se encuentran instalados en el propio software del equipo.

Entre las ventajas de la técnica LFA destaca su simplicidad de operación, el amplio intervalo de temperaturas y difusividades térmicas que pueden ser detectadas y que se trata de una técnica sin contacto. Sin embargo, el proceso se vuelve bastante complejo cuando se miden materiales muy heterogéneos o sistemas de múltiples recubrimientos porque es necesario conocer todas las propiedades de las otras capas del sistema. Actualmente, los equipos de tipo LFA incorporan modelos teóricos para el tratamiento de recubrimientos multicapa, como el modelo de tres capas, lo que simplifica el tratamiento de datos y la estimación de la difusividad y conductividad térmica.

En este estudio la conductividad térmica de las capas cerámicas se calculó mediante un equipo de destello de lámpara de xenón (LFA 467 HT Hyperflash, Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb, Alemania) (Figura 55), en una atmósfera controlada de argón y desde temperatura ambiente hasta 1273 K. Los recubrimientos se cortaron para obtener muestras cuadradas de 10 mm x 10 mm y un espesor aproximado de 2 mm. Seguidamente, las muestras se secaron en una estufa a 323 K y se les aplicó una capa de grafito. Los diferentes parámetros necesarios para el cálculo de la conductividad térmica se buscaron en distintas bases de datos, mientras que el valor de C_p , el espesor de la muestra y las diferentes capas se calcularon de acuerdo con lo comentado en los apartados 3.4.2.2 y 3.4.1.3. Finalmente, la densidad aparente de los recubrimientos se calculó a partir de la ecuación 7:

$$\rho = \rho_r(1 - P) \quad \text{Ec. 7}$$

donde ρ es la densidad aparente del recubrimiento ($kg \cdot m^{-3}$), ρ_r es la densidad real del material sólido ($kg \cdot m^{-3}$) y P es la porosidad del recubrimiento. Como en el caso de la determinación del calor específico, dado que el material sólido está compuesto por una mezcla de componentes, la ρ_r se determinó por la ley de mezclas a partir de la densidad real de cada componente y de la porosidad, obtenida mediante análisis de imagen, tal y como se ha descrito en el apartado 3.4.1.3.

El tratamiento de los datos y el valor de la conductividad térmica se calculó utilizando el software de análisis Proteus (Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb, Alemania) y utilizando el modelo matemático de tres capas.



Figura 55. Equipo de destello por lámpara de xenón para la determinación de la conductividad térmica, LFA 467 HT Hyperflash.

3.4.3 Caracterización mecánica

La caracterización mecánica se realizó en algunos recubrimientos mediante los ensayos de nanoindentación y adhesión entre capas, descritos a continuación.

3.4.3.1 Nanoindentación

El comportamiento mecánico de los recubrimientos se evaluó midiendo la dureza y el módulo elástico con un ensayo de Indentación Instrumentada (nanoindentador G-200, Agilent Technologies, Cheshire, Reino Unido). Este equipo utiliza como indentador una punta de diamante con morfología de tipo Berkovich, previamente calibrada en un material de referencia (sílice) que, junto a un sistema de transductores de fuerza electromagnéticos, permite realizar indentaciones precisas en función del potencial eléctrico aplicado [222,223].

El equipo calcula la dureza del material mediante la observación de las curvas de carga y descarga (P-h) y de la profundidad alcanzada (h_{\max}) por el indentador en el material. De este modo, no es necesario observar la huella impresa dejada por el indentador y se puede determinar la dureza de los materiales en recubrimientos con un bajo espesor. Concretamente, se calcula con las ecuaciones de la dureza (Ec. 8) y del módulo de elasticidad del material (Ec. 9).

$$H = \frac{P}{A_c(h)} \quad \text{Ec. 8}$$

donde H (Pa) es la dureza del material, P (N) es la carga del indentador, A_c (m^2) es el área de contacto del indentador y h (m) es el desplazamiento del indentador.

$$E = \frac{1 - (v_s)^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - (v_i)^2}{E_i}} \quad Ec. 9$$

En esta ecuación, $E(Pa)$ es el módulo elástico del material, v_s es el coeficiente de Poisson de la muestra y v_i e $E_i(Pa)$ el coeficiente de Poisson y módulo elástico de la punta del indentador de diamante (0,07 y $1,14 \cdot 10^{12}$ Pa, respectivamente). Finalmente, $E_r(Pa)$ es el módulo elástico reducido, que se utiliza para tener en cuenta la deformación del propio indentador y que se define según la ecuación 10.

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S(h)}{\sqrt{A_c(h)}} \quad Ec. 10$$

donde $E_r(Pa)$ módulo elástico reducido, β es una constante geométrica del indentador (siendo de 1,034 para indentadores de tipo Berkovich), $S(N/m)$ es la rigidez del material y $A_c(m^2)$ es el área de contacto del indentador.

Se realizaron un total de 25 indentaciones en diferentes posiciones aleatorias en la sección transversal de una muestra, previamente embutida y pulida, con una profundidad de 2000 nm y utilizando la técnica de medición en continuo de la rigidez (*continuous stiffness measurement*, CSM) que permite obtener los perfiles de dureza y el módulo elástico durante todo el proceso de penetración del indentador hasta alcanzar la profundidad máxima. Además, el equipo se programó para trabajar con una amplitud de la fuerza oscilatoria de 2 nm y con una frecuencia de oscilación de 45 Hz. Con la ayuda del microscopio óptico incluido en el propio equipo se seleccionaron las diversas ubicaciones en el recubrimiento y con el microscopio electrónico de barrido se observaron las huellas y las grietas producidas por las nanoindentaciones.

3.4.3.2 Adhesión entre capas

La fuerza de adhesión entre capas se determinó mediante un ensayo de adherencia automático de recubrimientos por tracción, a través del método *dolly* o sufrideras y utilizando un medidor de adhesión (PosiTest AT-100, DeFelsko, Ogdensburg, NY, EE. UU.), tal y como se muestra en la Figura 56.

El ensayo consiste en pegar unos extractores metálicos con forma de disco de 10 mm de diámetro, denominados *dollys* o sufrideras, en la superficie del recubrimiento mediante un adhesivo epoxi (Araldite 2000, Hunstman, The Woodlands, TX, EE. UU.). Después del tiempo de secado del adhesivo se conecta al *dolly* un acople que, junto con una bomba hidráulica controlada electrónicamente, ejercerá una presión suave y continua hasta conseguir la extracción del *dolly*, mientras que la presión ejercida por el equipo se registra en un controlador digital. Finalmente, tanto el recubrimiento pegado al *dolly* como el hueco formado en la muestra se observa para determinar si la falla en el recubrimiento es adhesiva (entre capas) o cohesiva (en la misma capa). En este ensayo se realizaron 5 medidas aleatorias para cada recubrimiento.



Figura 56. Equipo de medición de la adherencia a tracción, Positest AT-100 [224].

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

El presente trabajo de tesis doctoral se ha realizado mediante la modalidad de compendio de publicaciones en revistas científicas indexadas de alto índice de impacto. A continuación, se detalla la relación de publicaciones recogidas en este trabajo.

ARTÍCULO 1

AUTORES: V. Carnicer, C. Alcázar, E. Sánchez, R. Moreno

TÍTULO: Aqueous suspension processing of multicomponent submicronic Y-TZP/Al₂O₃/SiC particles for suspension plasma spraying

REVISTA: Journal of the European Ceramic Society 38 (2018) 2430 - 2439

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.01.006>

ARTÍCULO 2

AUTORES: V. Carnicer, M.J. Orts, R. Moreno, E. Sánchez

TÍTULO: Microstructure assessment of suspension plasma spraying coatings from multicomponent submicronic Y-TZP/Al₂O₃/SiC particles

REVISTA: Ceramics International 11 (2018) 12014 – 12020

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.186>

ARTÍCULO 3

AUTORES: V. Carnicer, M.J. Orts, R. Moreno, E. Sánchez

TÍTULO: Influence of solids concentration on the microstructure of suspension plasma sprayed Y-TZP/Al₂O₃/SiC composite coatings

REVISTA: Surface and Coatings Technology 371 (2019) 143 – 150

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.01.078>

ARTÍCULO 4

AUTORES: V. Carnicer, E. Cañas, M.J. Orts, E. Sánchez

TÍTULO: Feasibility of incorporating silica aerogel in atmospheric plasma spraying coatings

REVISTA: Ceramics International 47 (2021) 26157 – 26167

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.023>

ARTÍCULO 5

AUTORES: V. Carnicer, C. Alcázar, M.J. Orts, E. Sánchez, R. Moreno

TÍTULO: Microfluidic rheology: A new approach to measure viscosity of ceramic suspensions at extremely high shear rates

REVISTA: Open Ceramics 5 (2021) 100052

MENCIÓN: Premio “Young Ceramists in the Spotlight 2021” de ECerS Open Access Journal (Open Ceramics)

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2020.100052>

ARTÍCULO 6

AUTORES: V. Carnicer, F. Martinez-Julian, M.J. Orts, E. Sánchez, R. Moreno

TÍTULO: Effect of fructose-containing feedstocks on the microstructure of multicomponent coatings deposited by suspension plasma spraying

REVISTA: Journal of the European Ceramic Society 39 (2019) 3433 – 3441

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.01.078>

ARTÍCULO 7

AUTORES: V. Carnicer, M.J. Orts, R. Moreno, E. Sánchez

TÍTULO: Engineering zirconia coating microstructures by using saccharides in aqueous suspension plasma spraying feedstocks

REVISTA: Ceramics International 46 (2020) 23749 – 23759

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.149>

ARTÍCULO 8

AUTORES: A. Borrell, P. Carpio, M.D. Salvador, D. Busquets, V. Carnicer, M.J. Orts

TÍTULO: Modification of the properties of Al₂O₃/TZ-3YS thermal barrier coating by the addition of silicon carbide particles and fructose

REVISTA: Coatings 11 (2021) 387

DOI: <https://doi.org/10.3390/coatings11040387>

ARTÍCULO 1

**AQUEOUS SUSPENSION PROCESSING OF MULTICOMPONENT SUBMICRONIC Y-TZP / AL₂O₃ / SiC
PARTICLES FOR SUSPENSION PLASMA SPRAYING**

AUTORES: V. Carnicer, C. Alcázar, E. Sánchez, R. Moreno

REVISTA: Journal of the European Ceramic Society 38 (2018) 2430 - 2439

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.01.006>

PALABRAS CLAVE: Thermal Spraying; Self-healing; Rheology; Suspensions

RESUMEN: Con el fin de obtener recubrimientos de barrera térmica mediante el proceso de proyección térmica de suspensiones por plasma (SPS) con potencial capacidad de autosellado, se prepararon suspensiones submicrónicas multicomponentes de Y-TZP/Al₂O₃/SiC. Para ello, se estudiaron y caracterizaron las suspensiones acuosas concentradas de los componentes individuales, así como de la mezcla multicomponente, en términos de estabilidad coloidal y comportamiento reológico para determinar las mejores condiciones de procesamiento y preparación de los recubrimientos. En el estudio se probaron diferentes contenidos de dispersante y tiempos de sonicación. Posteriormente, se prepararon suspensiones poco concentradas para obtener recubrimientos de barrera térmica preliminares con la materia prima optimizada. Así, las suspensiones se depositaron por SPS y los recubrimientos obtenidos se caracterizaron para evaluar la microestructura y la distribución de fases, en particular, el grado de conservación del agente de sellado, SiC, en el recubrimiento final como indicador previo de su capacidad de autocuración.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of the European Ceramic Society

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc

Original Article

Aqueous suspension processing of multicomponent submicronic Y-TZP/Al₂O₃/SiC particles for suspension plasma sprayingV. Carnicer^a, C. Alcazar^b, E. Sánchez^a, R. Moreno^{b,*}^a Instituto de Tecnología Cerámica (ITC), Universitat Jaume I, 12006, Castellón, Spain^b Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), 28049, Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:
Coatings
Thermal spraying
Self-healing
Rheology
Suspensions

ABSTRACT

In order to obtain thermal barrier coatings by Suspension Plasma Spraying (SPS) process with potential new self-healing ability multicomponent submicronic Y-TZP/Al₂O₃/SiC suspensions were prepared. For this purpose, concentrated aqueous suspensions of individual components, as well as the multicomponent mixture were studied and characterised, in terms of colloidal stability and rheological behaviour to determine the best conditions for processing and preparation of the coatings. In the study, different dispersant contents and sonication times were tested. Subsequently, low concentrated suspensions were prepared to obtain preliminary thermal barrier coatings with the optimised feedstock. Thus, ceramic coatings were deposited by SPS and then characterised in order to assess the microstructure and phase distribution, in particular, the degree of preservation of the sealing agent, SiC, in the final coating as a previous indicator of its self-healing ability.

1. Introduction

In the last decades, different researchers have developed and studied ceramic coatings with the double purpose of improving the protection and thermal insulation and reducing the surface temperature of the metal components of gas turbine engines, such as rotators, blades... to operate at inlet higher temperatures, increasing the efficiency of the process and the lifetime of these components [1–4]. These materials are called thermal barrier coatings (referred to as TBCs). TBCs are composed of refractory ceramic oxides, including alumina, titania, magnesia and their mixtures; however, yttria-doped tetragonal polycrystalline zirconia (Y-TZP) represents the state-of-the-art material as a consequence of its excellent properties at high temperatures compared to metals, such as low thermal conductivity, low probability of phase transformations at operating temperature, chemical inertness and high melting point, superior to metals or superalloys, among others [5]. Although there are different coating techniques to produce TBCs, atmospheric plasma spraying (APS) is widely used due to its economic and technical feasibility at an industrial scale.

Nowadays, turbines need to operate at higher gas temperatures to improve the engine efficiency; nevertheless, these new conditions produce an additional thermal stress and increase the probability of mechanical failure, which causes the appearance and growth of cracks and laminations [2,6]. In the literature, several researchers have proposed to develop a new generation of TBCs with self-healing ability,

which will withstand the new working conditions of the turbines and prolong their lifetime [6–11]. SiC is reported as the most efficient ceramic self-healing material, although other metals and alloys are being investigated [6,9,12]. However, self-healing functionality in a TBC has barely started to be developed and, one of the specific challenges is that silicon carbide cannot be easily deposited by plasma spray because it oxidises in the torch before melting [12,13]. The sealing ability (such as in silicon carbide) consists in full filling the cracks originated in the coating, which are produced by the fatigue work of extreme temperatures and aggressive hot gases, during the service time. The self-healing process develops by growing the volume of self-healing particles when the oxygen in the air along with the high environmental temperature goes through the crack, giving rise to the oxidation of self-healing particles located on the edge of the crack [6,8]. Nevertheless, the effectivity of sealing ability is based on the amount and size of non-oxidised particles of the self-healing material found in the coating.

Literature reports different strategies aiming to preserve the nature of the sealing agent in the final coating obtained by a thermal spray process. Thus, one strategy employs eutectic mixtures whose melting point is lower than the oxidation temperature of SiC [14,15]. Another sealing mechanism resides in encapsulating the sealing agent (core-shell) by metal compounds, to produce a selective oxidation of the metal elements which prevents the sealing agent from further oxidation [10,16]. Other strategies focus on the development of reducing atmospheres surrounding the sealing particle during the thermal spray process [17].

* Corresponding author at: Instituto de Cerámica y Vidrio, Kelsen 5, 28049 Madrid, Spain.
E-mail address: rmoreno@icv.csic.es (R. Moreno).

<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.01.006>

Received 23 July 2017; Received in revised form 26 December 2017; Accepted 7 January 2018

Available online 10 January 2018

0955-2219/© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Table 1
Characteristics of commercial powders employed in this research.

| Characteristics | Y-TZP | Al ₂ O ₃ | SiC |
|---|-------|--------------------------------|------|
| Particle size / D ₁₀ (μm) | 0.1 | 0.3 | 0.2 |
| Particle size / D ₅₀ (μm) | 0.4 | 0.5 | 0.6 |
| Particle size / D ₉₀ (μm) | 1.4 | 2.0 | 1.4 |
| Specific surface area (m ²) | 6.8 | 8.0 | 15.0 |
| Density (g/cm ³) | 6.05 | 3.97 | 3.21 |

Table 2
The composition of bond coat “Amdry 997”.

| Element | Ni | Al | Co | Cr | Ta | Y |
|----------------------|------|-----|----|----|----|-----|
| Composition (in wt%) | 43.9 | 8.5 | 23 | 20 | 4 | 0.6 |

Table 3
Plasma spray conditions employed for bond and top coats deposition.

| Parameters | Bond coat (APS) | SAZ coat (SPS) |
|--|-----------------|----------------|
| Ar flow rate (slpm ^a) | 65 | 37 |
| H ₂ flow rate (slpm ^a) | 8 | 8 |
| Intensity (A) | 650 | 700 |
| Stand-off distance (m)·10 ³ | 145 | 40 |
| Surface speed (m s ⁻¹) | 1 | 1.25 |
| Number of passages | 1 | 5 |
| Pre-heating (K) | 423 | 573 |
| Injector diameter (m)·10 ⁴ | 15 | 1.50 |
| Powder feed rate (kg s ⁻¹) | 0.04 | – |
| Specimen holder velocity (m s ⁻¹) | – | 0.72 |
| SAZ solid content (wt%) | – | 35 |
| Suspension feed rate (m ³ s ⁻¹)·10 ⁷ | – | 4.86 |

^a Slpm: standard litre per minute.

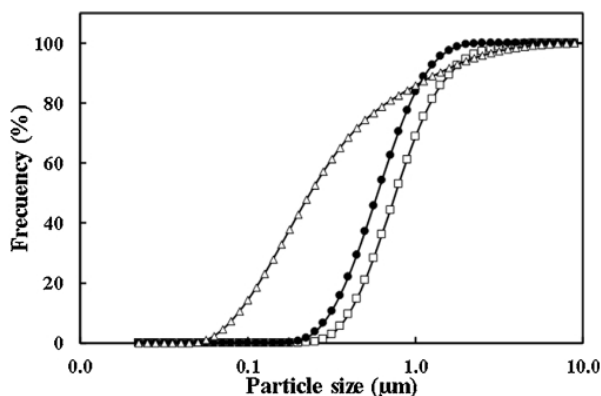


Fig. 1. Particle size distribution of the different powders. □: Al₂O₃, ●: SiC, △: Y-TZP.

More recently, some papers have reported the use of the Suspension Plasma Spray (SPS) technique to obtain coatings containing SiC particles [18]. SPS is an emerging thermal spray process in which the powder feedstock is replaced by a suspension feedstock. An important benefit of SPS process is the possibility of spraying very fine, poor flowability powders [3,19–23]. Moreover, the SPS technique would be very favourable to avoid undesirable oxidation of the sealing material because a lot of the plasma energy is destined to solvent (water) evaporation. However, limiting energy during plasma deposition can compromise coating microstructure and adherence since the particles may not melt as much as required [3,19,21]. For this reason, the optimisation of solid content and stability of SPS feedstock containing SiC particles is necessary to obtain coatings in which the amount of SiC particles can be maximised.

This paper reports the first part of an ambitious research based on a mixed strategy which has been chosen to avoid the oxidation of SiC (self-healing agent). On the one hand, SPS technique will be used for the thermal deposition avoiding the contact of SiC particles with an excessively energetic plasma plume. On the other hand, a third component (Al₂O₃) will be added to the Y-TZP matrix in order to enable the formation of a eutectic phase which can favour the protection of SiC particles against oxidation during plasma deposition. Therefore, the great challenge of this first part of the research addresses the preparation and stabilisation of multicomponent aqueous suspensions of sub-micronic particles of Y-TZP/Al₂O₃/SiC (referred as SAZ). The literature on the preparation and stabilisation of each of these oxides or their combinations is abundant [22,24–27]. There is also previous research on the preparation of highly concentrated, aqueous suspensions of SiC submicronic particles [28,29]. But the combination of the three ingredients as feedstock for SPS deposition has not been reported to the best of our knowledge. The main purpose is to demonstrate the feasibility of using this formulation to prepare concentrated suspensions to produce homogeneous, self-healing coatings by SPS. For so doing, the stability and rheological behaviour of this 3-component SPS feedstock is firstly studied. Later, a stable, selected feedstock is deposited by SPS and the corresponding coating is characterised in terms of microstructure and crystalline phase distribution. In conclusion, this first research can be useful to establish the basis for obtaining coatings from aqueous and very concentrated suspensions which can result in an enhancement of industrial scalability (lower energy consumption and higher deposition rate) of this new class of coatings.

2. Experimental

2.1. Suspension preparation and characterisation

As starting raw materials, the following commercially available powders were used: α-alumina (CT3000SG, Almatix, Germany), with an average particle size of 0.5 μm and a specific surface area of ~8 m²/g; tetragonal zirconia polycrystals doped with 3 mol% Y₂O₃ (TZ-3YS, Tosoh, Japan), with an average particle size of 0.4 μm and a surface area of 6.8 m²/g; and α-SiC (UF-15, Hermann C. Starck, Germany), with an average particle size of 0.6 μm and surface area of 15 m²/g. The three powders are labelled as A, Z, and S in the following sections. The two oxides were mixed together in such concentrations as to produce after sintering the eutectic composition, i.e. with a relative volume concentration of zirconia/alumina of 50.8/49.2 (that means a weight ratio of 59.6/40.4). The main characteristics of these three powders are shown in Table 1.

Particle size distributions were measured using the laser diffraction technique (LD; Mastersizer S, Malvern, UK) and the morphology of the as-received powders was observed by field-emission gun environmental scanning electron microscopy (FEG-ESEM; Quanta 200 FEG, FEI Company, USA). The crystalline phases were identified by X-ray diffraction (XRD; Advance diffractometer, Bruker Theta-Theta, Germany). In the case of zirconia, the Garvie's approach was used to calculate the relative ratio of tetragonal phase (density = 6.07 g/cm³, ASTM 83-113) and monoclinic phase (density = 5.82 g/cm³, ASTM 37-1484), which was found to be 68/32.

Zeta potential measurements were performed using the laser Doppler principle combined with non-invasive back-scattering (Zetasizer Nano-ZS, Malvern, UK). Zeta potentials were firstly measured as a function of pH and secondly as a function of polyelectrolytes. According to previous results concerning the stabilisation of aqueous suspensions of the three types of powders used herein an ammonium salt of polyacrylic acid (PAA; Duramax TM D-3005, Rohm & Haas, USA, with 35 wt% active matter) was selected as a deflocculant for both oxides [24,30,31] and a synthetic polyelectrolyte (PKV, Produkt KV5088, Zschimmer-Schwarz, Germany) with unknown composition (but that it is thought to be of polycarboxylic nature), which has

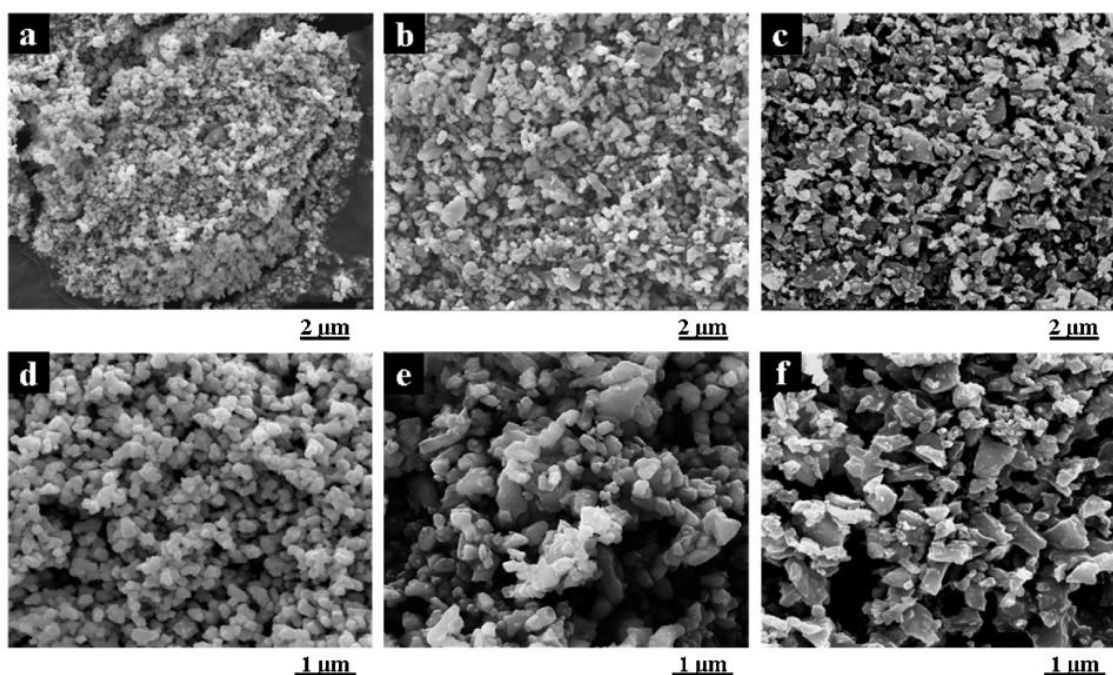


Fig. 2. Micrographs showing the morphology as the as-received powders as observed by FEG-ESEM for Y-TZP (a,d), Al₂O₃ (b,e), and SiC (c,f) powders at two magnification, 20000 × (a–c) and 50000 × (d–f).

demonstrated its suitability for the dispersion of non-oxide ceramics, such as SiC powder [29]. In order to perform the measurements, diluted suspensions of every powder were prepared to a concentration of 0.01 g/L using KCl 0.01 M as inert electrolyte and adjusting the pH values with HCl and KOH 1 M solutions. A pH-meter (Titrimo DMS 716, Metrohm, Switzerland) was used for such adjustments. These diluted suspensions were prepared using a sonication probe (UP 400S, Dr Hielscher GmbH, Germany) to avoid agglomerations which can interfere in the analysis. Moreover, suspensions were cooled in an ice-water bath during sonication to avoid excessive heating.

With the aim to optimise the preparation and stabilisation conditions to achieve high stability, concentrated suspensions of every powder were prepared in water to high solids loading of 30 vol.%, which is equivalent to 63 wt% by weight of alumina and 72 wt% by weight of zirconia (hereafter referred as weight percent). Suspensions were always prepared by adding slowly the powder to the water containing the required amount of deflocculant while maintaining the mixture in continuous mechanical agitation with the helix. This high solid loading was used with the purpose of unequivocally detect the differences in viscosity to choose the best rheological conditions. Measurements were performed for different deflocculant contents (from 0.1 to 1.0 wt%) according to a sequential procedure in which the suspension was subjected to sonication for periods of 1 min with intervals of 15 min in which the suspensions were maintained under mechanical agitation. After every sonication treatment applied the rheological behaviour was measured and sonication steps were induced until the viscosity started to increase.

Once optimised the rheological behaviour of the concentrated suspensions, the optimum conditions in terms of deflocculant content and sonication time were used for the preparation of suspensions with lower solids contents, i.e., 10 vol.% of every powder, which is equivalent to 31 wt% of alumina, 40 wt% of zirconia and 26 wt% of silicon carbide (hereafter referred as weight percent). Once studied the behaviour of each material independently mixtures of the two oxides were prepared

using a two-step process in which zirconia was added to the total water containing the deflocculant required for its dispersion and in a second step the alumina powder was incorporated after adding the deflocculant required for its dispersion. Similarly, suspensions with SiC were prepared following this sequence with the final addition of SiC after the incorporation of the deflocculant PKV. The contents of SiC in the final formulation were 6 and 12 wt%. The rheological behaviour of these suspensions was determined using a rheometer (Haake RS50; Thermo, Karlsruhe, Germany) operating at the controlled shear rate by loading the shear rate from 0 to 1000 s⁻¹ in 5 min, maintaining at 1000 s⁻¹ for 1 min and unloading from 1000 to 0 s⁻¹ in 5 min. The measurements were performed at 25 °C using a double-cone and plate system with a cone angle of 2°, equipped with a solvent trap to avoid evaporation.

2.2. Coating preparation and characterisation

The multicomponent suspensions (SAZ) with a solids content of 35 wt% (10 vol.%) were sprayed with SPS technique using an external radial injection monochord torch (F4-MB, Sulzer Metco, Switzerland) with a 6 mm nozzle, coupled to a six-axis robot (IRB 1400, ABB, Switzerland). The suspensions were injected into the torch using a pneumatic feed system formed by two pressurised containers which force the suspension through the orifice of the injector. Besides, a filter with a mesh of 75 μm was placed before the injector to avoid clogging by agglomerates. This system has been set out in previous research [25,32]. AISI 304 stainless steel disks, with a diameter of 25 mm and 10 mm of thickness, were employed as substrates. Before coatings deposition, the specimens were grit blasted with black corundum, with a particle size distribution ranging from 0.17 to 0.60 mm, and cleaned with ethanol. In addition, the adhesion of the final coatings on the metal substrate was also favoured by means of a commercial bond coat “Amdry 997”, whose composition is shown in Table 2. The bond coat was deposited by atmospheric plasma spraying (APS) from commercial

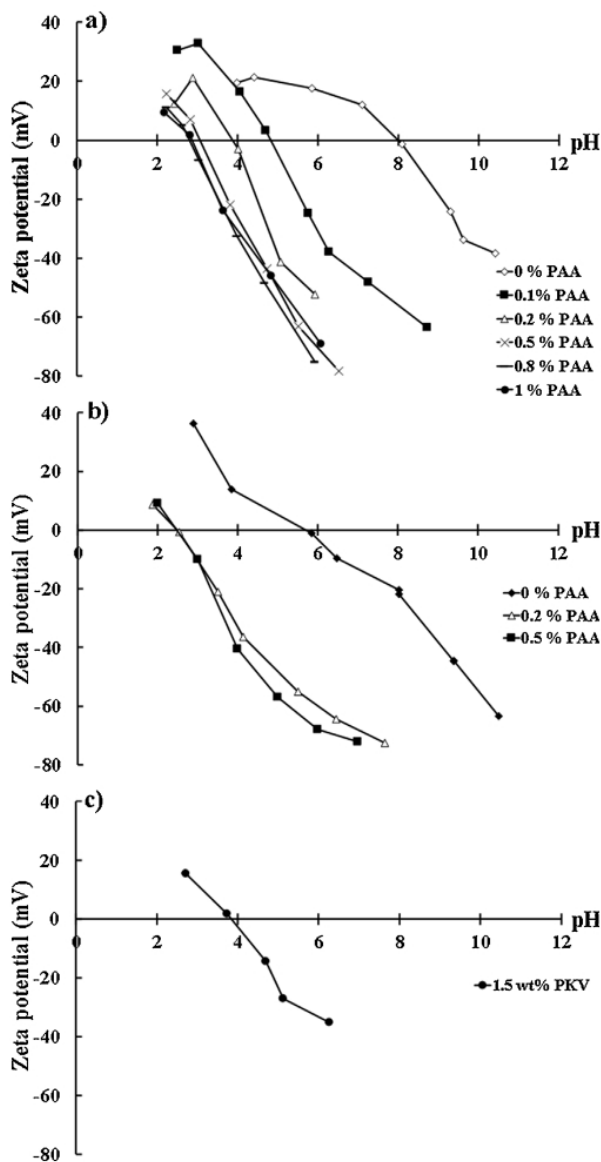


Fig. 3. Evolution of zeta potential of suspensions of the different starting powders as a function of pH for different deflocculant concentrations: Influence of PAA on zeta potential of alumina (a) and Y-TZP (b), and influence of PKV on SiC zeta potential.

powder feedstock with a particle size distribution between 5–38 μm . Later, the samples were preheated at 300 $^{\circ}\text{C}$ to further improve the adhesion of the coating.

The spray conditions are detailed in Table 3. These conditions were chosen according to the reviewed literature as well as from previous experience by the research group.

The coatings were prepared metallographically (mounted in resin, cutted and polished) and the polished faces were analysed using FEG-ESEM technique. X-ray diffraction was employed to identify crystalline phases in the coatings using a $\text{Cu K}\alpha$ radiation.

On the other hand, coating thickness was measured by optical microscopy and the porosity was assessed by image analysis (Micro Image software, Olympus Optical Co GmbH, Germany, Europe) from FEG-ESEM micrographs taken at 2000x magnification. For each coating, a total of 20 FEG-ESEM micrographs were analysed and the final porosity value was averaged.

3. Results and discussion

3.1. Powders of the multicomponent suspension feedstock

The particle size distribution of the as-received commercial powders employed to prepare the different suspensions are shown in Table 1 and Fig. 1. As expected all powders exhibit their submicron-sized character but the distribution of alumina and silicon carbide is narrower, in comparison with that of zirconia, although zirconia distribution shifts left to finer particle size. In the SEM micrographs of the powders at different magnifications (Fig. 2), it can be observed that zirconia (pictures a and d) and alumina (pictures b and e) present similar morphology with round edges whereas Al_2O_3 sample shows wider particle size distribution as well as the presence of some non-spherical agglomerates probably formed by humidity cohesion. In addition, Y-TZP powder particles are quite agglomerated forming sort of small spheres. On the other hand, SiC sample is characterised by particles with angular edges which are quite common in SiC powders obtained by mechanical grinding.

3.2. Study of the colloidal and rheological behaviour of the suspensions

To evaluate the colloidal stability of the different powders in water, zeta potential measurements as a function of pH were performed without polyelectrolyte and with different additions of polyelectrolytes, PAA for the oxides and PKV for SiC (Fig. 3).

Fig. 3a shows the variation of zeta potential as a function of pH for alumina suspensions containing different concentrations of deflocculant. It can be seen that the isoelectric point occurs at pH ~8 for the suspension without polyelectrolyte in good agreement with other values reported in the literature [26]. The zeta potential reaches a value large enough to assure stability at pH near 10, which are quite aggressive conditions. In the acidic part of the curve, the zeta potential values are lower than 20 mV, which is considered too low to provide stability. Thus, the addition of polyelectrolyte is needed to improve the dispersion. The complete curves as a function of pH were determined for suspensions containing deflocculant percentages ranging from 0.1 to 1.0 wt%. As expected, the isoelectric point shifts down to lower pHs as the deflocculant content increases, with isoelectric points (referred as iep) moving toward pHs of 4.8, 3.9, 3.1, 2.8 and 2.8 for PAA contents of 0.1, 0.2, 0.5, 0.8, and 1.0 wt%. The gap after every addition reduces and the iep does not move anymore after the addition of 0.8 wt%, thus suggesting that further additions do not adsorb onto the particles surfaces. However, although there is a slight variation for higher contents, the addition of 0.2 wt% PAA shifts strongly the iep and provides high values of zeta potential at neutral pH (–52 mV at pH 6), enough to assure stabilisation.

The variation of zeta potential versus pH for zirconia suspensions is plotted in Fig. 3b. The isoelectric point occurs at pH ~6, in good agreement with previously reported values [30–32]. The addition of 0.2 wt% PAA shifts down the iep to pH 3 and provides large values of zeta potential at neutral pH (–60 mV at pH 6). The addition of 0.5 wt% PAA produces a very small shift of the iep, thus suggesting that 0.2 wt% is the right concentration to achieve full coverage and good dispersion with least amount of PAA.

The stabilisation of SiC was studied in previous works by Candelario et al. [28,29] showing an iep of pH ~3.8. In this paper, it was demonstrated that the zeta potential did not significantly change with the addition of the PKV polyelectrolyte whereas its addition was essential for the preparation of concentrated suspensions due to the steric effect contribution to the stabilisation that promoted a great reduction in viscosity. In Fig. 3c the variation of zeta potential as a function of pH with an addition of 1.5 wt% is plotted, showing the similarity with the suspension without PKV shown in reference [28].

From all these data, it can be concluded that concentrations of 0.2–0.3 wt% PAA are enough for the stabilisation of the oxides while a

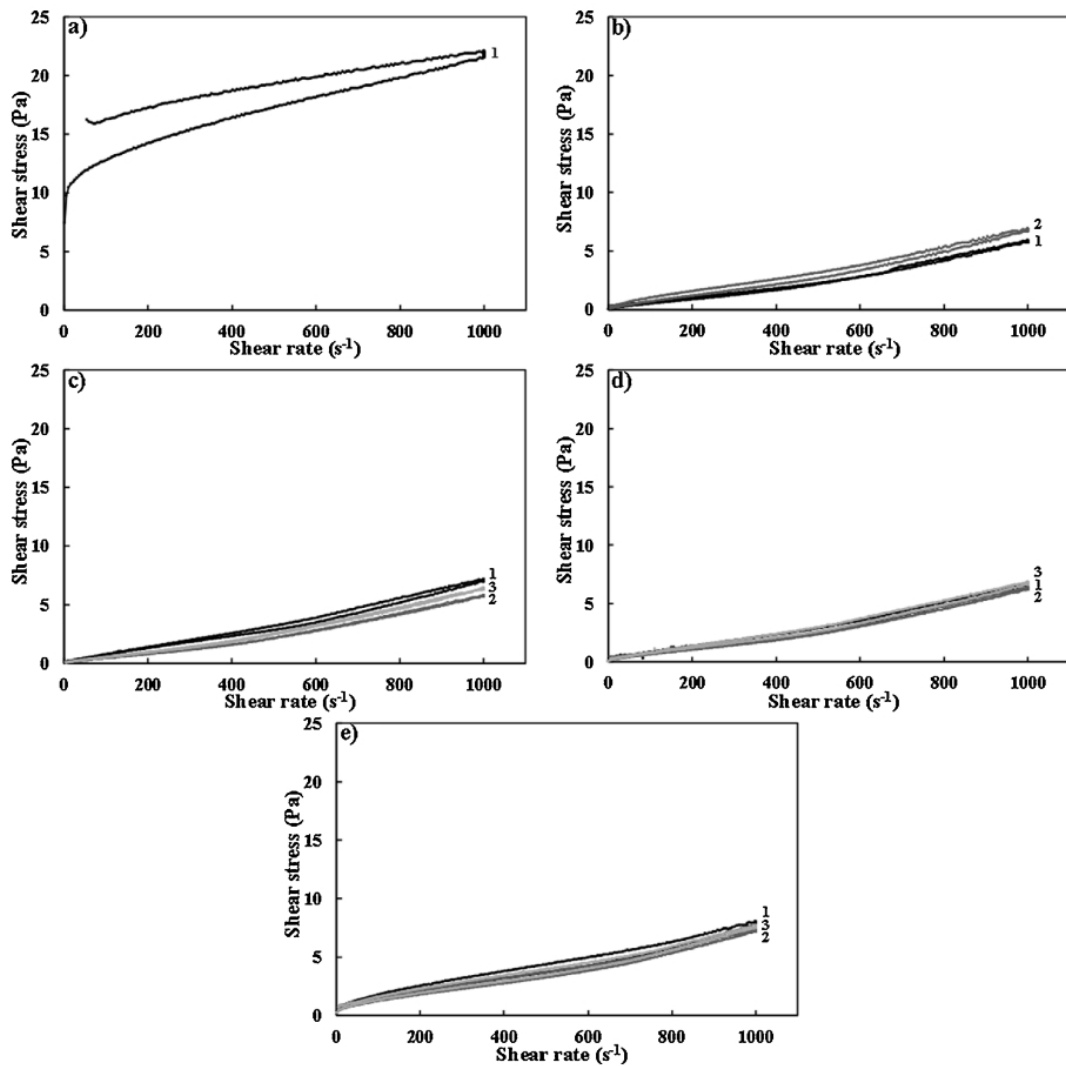


Fig. 4. Flow curves of the concentrated suspensions of alumina prepared at 63 wt% (30 vol.%) solids with different sonication times and dispersed with a) 0.1, b) 0.2, c) 0.3, d) 0.5 and e) 0.8 wt% of PAA. The number at the right of each curve denotes the sonication time in minutes.

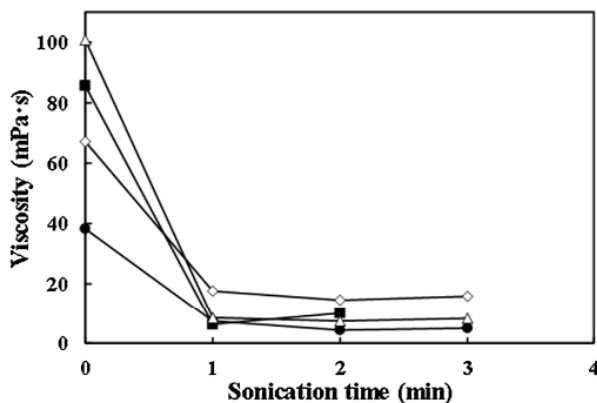


Fig. 5. Influence of sonication time on the viscosity of alumina suspensions with different contents of PAA: 0.2 (■), 0.3 (●), 0.5 (△), and 0.8 (◇) wt% PAA.

content of 1.5 wt% was used for SiC-based on previous results.

Since the suspensions to be used for SPS can present relatively low solids content due to the viscosity limitations imposed by the suspension injection system [3,33], SPS suspension viscosity can be very low and subjected to a large measurement error. In order to optimise the rheological behaviour, it was preferable to prepare concentrated suspensions greater than 60 wt% solids in order to unequivocally detect the best dispersing conditions in terms of deflocculant content and sonication time. Fig. 4 shows the flow curves of 63 wt% alumina suspensions with different PAA contents and sonication times. Suspensions homogenised only with helices present always higher viscosity and a broad thixotropic cycle that reveals an evident lack of dispersion so that sonication is absolutely necessary in order to achieve well-dispersed suspensions. For the sake of simplicity, the flow curves of suspensions prepared without sonication are not presented in the plots. Sonicated suspensions exhibit a Newtonian behaviour with very low viscosity values and no thixotropy at all. The minimum viscosities are obtained for deflocculant contents of 0.2–0.3 wt% with 1–2 min sonication. In order to allow an easy comparison, the viscosity values at the maximum

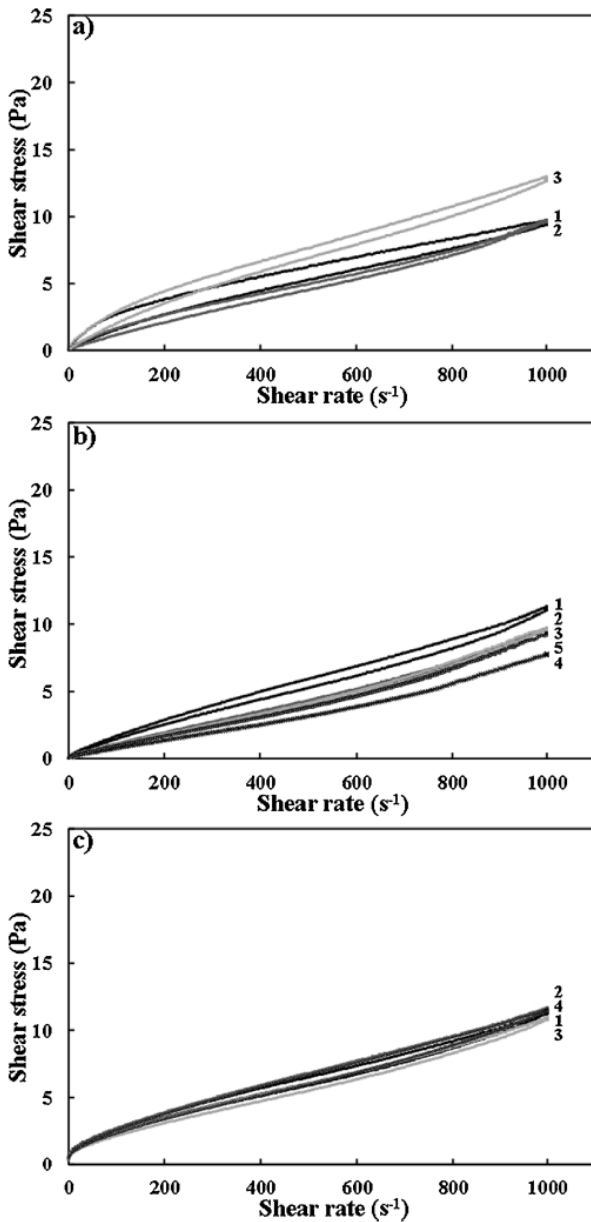


Fig. 6. Flow curves of the concentrated suspensions of Y-TZP prepared to 72 wt% (30 vol.%) solid with different sonication times and dispersed with a) 0.1, b) 0.2 and c) 0.3 wt% of PAA. The number at the right of each curve denotes the sonication time in minutes.

Table 4
Values of thixotropy and viscosity (measured at 1000 s⁻¹ shear rate in uploading step) of the concentrated suspensions with 63 wt% for alumina and 72 wt% for zirconia with 0.2 and 0.3 wt% PAA for 1 and 2 min sonication time, represented in Figs. 4 and 6.

| Suspension | PAA content (wt%) | Sonication time (min) | Viscosity (mPa s) | Thixotropy (Pa s ⁻¹) |
|--------------------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|----------------------------------|
| Al ₂ O ₃ | 0.2 | 1 | 5.9 | 342 |
| | | 2 | 6.8 | 840 |
| | 0.3 | 1 | 7.2 | 490 |
| | | 2 | 5.7 | 136 |
| Y-TZP | 0.2 | 1 | 11.2 | 992 |
| | | 2 | 9.6 | 326 |
| | 0.3 | 1 | 11.4 | 866 |
| | | 2 | 11.6 | 1040 |

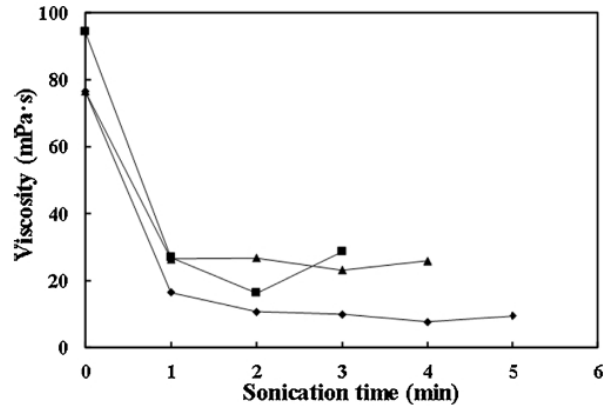


Fig. 7. Influence of sonication time on the viscosity of Y-TZP suspensions with different contents of PAA: 0.1 (■), 0.2 (◆) and 0.3 (▲) wt% PAA.

shear rate (1000 s⁻¹) of all alumina suspensions with different PAA contents as a function of sonication time are plotted in Fig. 5.

Following the same procedure as for alumina, suspensions of zirconia were prepared to solids loadings of 72 wt% (30 vol.%) in order to optimise the dispersions on the basis of the deflocculant content and sonication time. The resulting flow curves are shown in Fig. 6. Once again, the preparation with just mechanical agitation leads to high viscosity and very broad thixotropic cycles that demonstrate an evident lack of homogeneity. A difference between these flow curves and those of alumina is that the former present a thixotropic cycle although the thixotropic areas are rather small. Table 4 shows this comparison. A summary of the viscosities as a function of the sonication time and deflocculant content is presented in Fig. 7, in which it can be seen that the viscosity largely decreases for 1 min sonication and decreases very slowly with longer sonication times. It is also clearly observed that the minimum viscosity is reached with 0.2 wt% PAA and 1 min of sonication time because the values of viscosity and thixotropy are lower for the minimum quantity of deflocculant and sonication time.

Finally, for the dispersion of SiC, a constant polyelectrolyte PKV content of 1.5 wt% was selected, as this was reported to be the optimum content in the works of Candelario et al. [28,29].

After selecting the best-dispersing conditions for these concentrated suspensions, new suspensions were prepared for each powder, with solids contents of 10 vol.% (i.e. 31 wt% for alumina, 40 wt% for zirconia and 26 wt% for silicon carbide). To confirm the adequacy of the selected conditions the flow curves of the diluted suspensions of the single component suspensions, the eutectic mixture (alumina-zirconia) and the final SPS multicomponent feedstock mixtures with 6 and 12 wt % SiC were measured. In all cases, fresh suspensions were prepared with mechanical agitation and subsequently sonicated. Fig. 8 shows the flow curves with and without sonication for suspensions of Al₂O₃, ZrO₂ and SiC prepared with 0.2 wt% PAA for every oxide and 1.5 wt% PKV for the carbide. As expected, sonication reduces the viscosity and makes the thixotropic cycle to completely disappear. Therefore, the curves appear to be slightly shear thickening but this is an apparent effect related to the possible slippage at the surface of the measuring systems and is always observed in diluted suspensions and sol-gel solutions with extremely low viscosity [34]. The viscosities are extremely low due to the low solids content, nearly the error limit of the rheometer, and no differences can be seen among them, which explains why the optimisation was performed with higher solids content. In Fig. 9 it can be seen that the addition of different silicon carbide proportions to suspension (6 and 12 wt%) do not modify the flow curves and they overlap. Therefore, it is determined that the suspensions are correctly stabilised because the rheological behaviour of all is identical, i.e. they have a low viscosity and no thixotropy, as can be seen in Table 5.

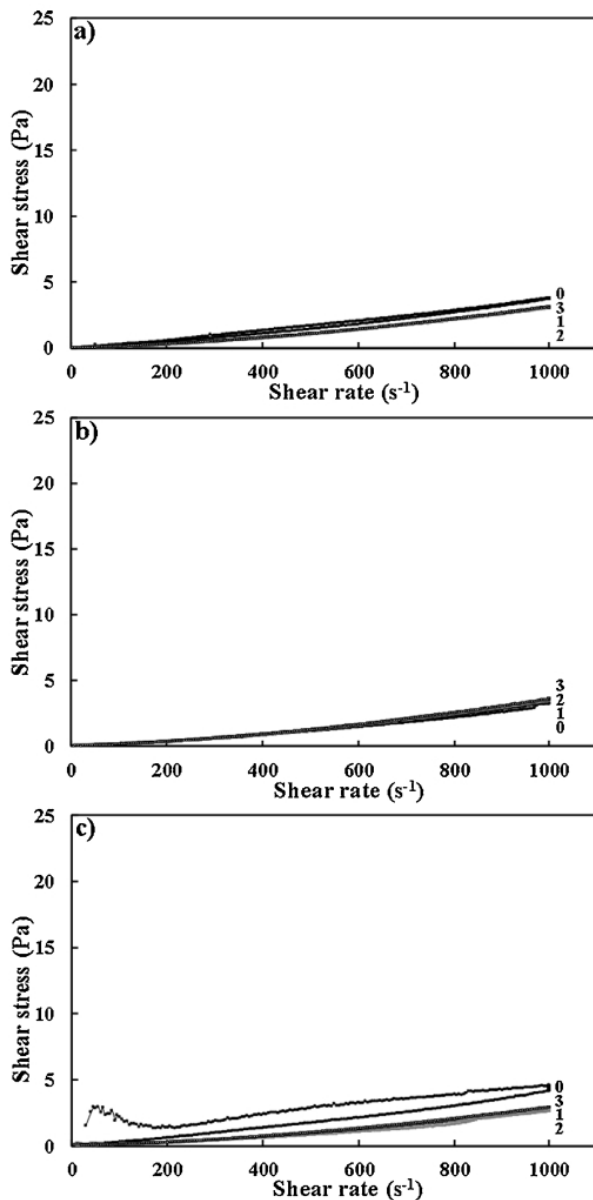


Fig. 8. Flow curves of the diluted suspensions (10 vol.%) prepared with different sonication times. a) Suspension of alumina at 31 wt% and dispersed with 0.2 wt% of PAA, b) Suspension of yttria stabilised zirconia at 40 wt % and dispersed with 0.2 wt% of PAA and c) Suspension of silicon carbide at 26 wt% and dispersed with 1.5 wt% of PKV. The number at the right of each curve denotes the sonication time in minutes.

3.3. Microstructure of coatings obtained from diluted multicomponent suspension

Once the behaviour of the suspensions was observed and the optimal amounts of deflocculants were determined to stabilise the three components mixtures, two suspension feedstocks were prepared to be deposited by SPS. In this first attempt to obtain multicomponent coatings the feedstocks were prepared at a solid content, i.e 35 wt% so as to avoid possible problems related to suspension injection [3]. With regard to the self-healing agent, SiC, two concentrations (6 and 12 wt% referred to total solids) were tested with the aim at better observing the content and distribution of SiC in the final coating matrix. Both coatings were deposited according to the conditions shown in Table 3.

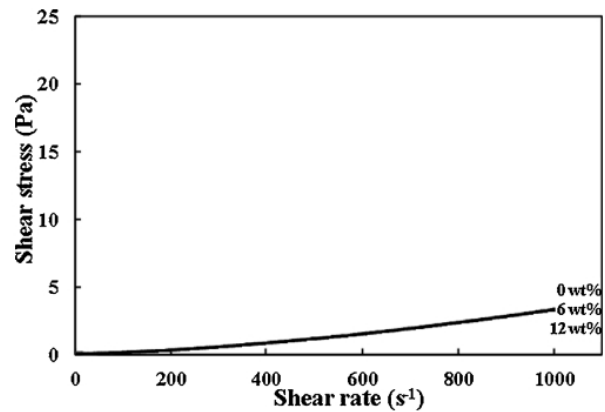


Fig. 9. Flow curves of the diluted suspensions of multicomponent (Al₂O₃, Y-TZP and SiC) prepared at 35 wt% solids (10 vol.%) with two minutes of sonication time for different silicon carbide content.

Table 5

Values of thixotropy and viscosity (measured at 1000 s⁻¹ shear rate in uploading step) of the diluted multicomponent suspensions at 35 wt% (10 vol.%) of alumina and zirconia with and without SiC sonicated for 1 min. The contents of deflocculant were 0.2 wt% PAA for the oxides and 1.5 wt% PKV for SiC.

| Condition | Viscosity (mPa s) | Thixotropy (Pa s ⁻¹) |
|--|-------------------|----------------------------------|
| Al ₂ O ₃ /Y-TZP | 3.3 | 17 |
| Al ₂ O ₃ /Y-TZP/SiC (6 wt%) | 3.3 | 39 |
| Al ₂ O ₃ /Y-TZP/SiC (12 wt%) | 3.3 | 31 |

Fig. 10 shows the FEG-ESEM cross-sectional microstructures of the two coatings. As it can be observed, both microstructures show similarity to those reported in the literature for SPS coatings obtained from aqueous suspensions. Hence, the melted particles are homogeneously found in the coating. On the other hand, the typical plasma-deposited splats are not observed in the coatings seeming that on the surface of the coating the base of the columnar structures, or also called cauliflower-like, begins to form [3,9,27,30,31].

Moreover, the two coatings exhibit similar porosities, partially molten areas, and irregular surface and have constant thicknesses, evidencing the scarce influence of the SiC particles content on the coating microstructural homogeneity. The bond layer has a constant thickness of 25 μm for both coatings, while the top coat thickness is about 55–60 μm.

Fig. 11 shows micrographs of these same coatings at higher magnifications, in order to analyse the different coating zones as well as the presence of SiC particles, their nature and distribution. As observed, both micrographs show the presence of black zones with interconnected pores (marked P in the micrographs) and melted areas of greyish coloration (light grey) characterised by rounded edges (marked LG in the micrographs). This grey-coloured, melted matrix corresponds to the pseudo eutectic mixture of zirconia and alumina [35], which is distributed throughout the coating. Within these melts, it can be distinguished whitish particles or areas (marked W in the micrographs), which correspond to particles with the highest contents of zirconia according to c)-EDX. There are also zones in the matrix with dark grey coloration (marked DG) that correspond to higher contents of alumina, according to d)-EDX. Finally, in both matrices but mainly in the micrograph of Fig. 11b, a high presence of isolated particles with high silicon contents can be observed, the particles present an angular or subangular morphology (marked arrows). These particles are assumed to correspond to silicon carbide as deduced by e)-EDX.

From the above coatings, XRD analysis was performed to determine the crystalline phases present in the coatings and therefore to be able to

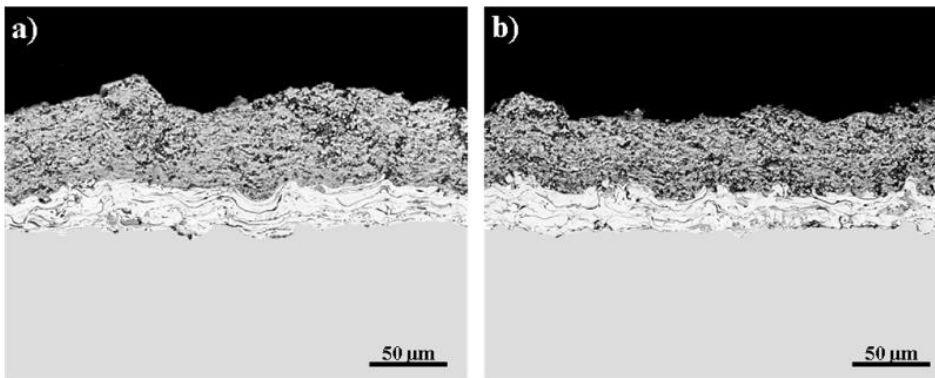


Fig. 10. FEG-ESEM cross-sectional micrographs for coatings obtained with 35 wt% solids content suspensions at two concentration of SiC: a) 6 and b) 12wt%.

assess the protective effect of the chosen strategies carried out in this research. Fig. 12 shows the XRD patterns of both coatings. As observed, the two coatings display practically identical XRD patterns, including almost the same zirconia and alumina peaks, however, a small silicon carbide peak can be distinguished, while peaks or phases of silica are not present. The appreciation of this SiC peak is not easy since it is quite overlapped with alumina and zirconia peaks [13,36]. Nevertheless, the SiC peak is a little bit more visible as the SiC content in the coating sample increases (12 wt% against 6 wt%). This finding indicates that, in principle, a significant amount of the initial SiC has not been either oxidised or decomposed during the plasma deposition. However, this finding should be confirmed by analysing more samples as well as complementary XPS assessment. As a consequence, the addition of

alumina to the zirconia matrix together with SPS projection technique seem to be efficient in order to preserve the nature of the SiC particles in the final plasma sprayed coating.

4. Conclusions

In this work, the combination of two strategies to avoid oxidation of SiC in a zirconia-alumina matrix to be used as thermal barrier coating has been addressed. The multicomponent mixture of zirconia-alumina-silicon carbide has been prepared to be deposited by Suspension Plasma Spraying (SPS). Thus, multicomponent aqueous suspensions were prepared from submicron particle size of the three ingredients at two different percentages of SiC particles. Suspensions were stabilised by

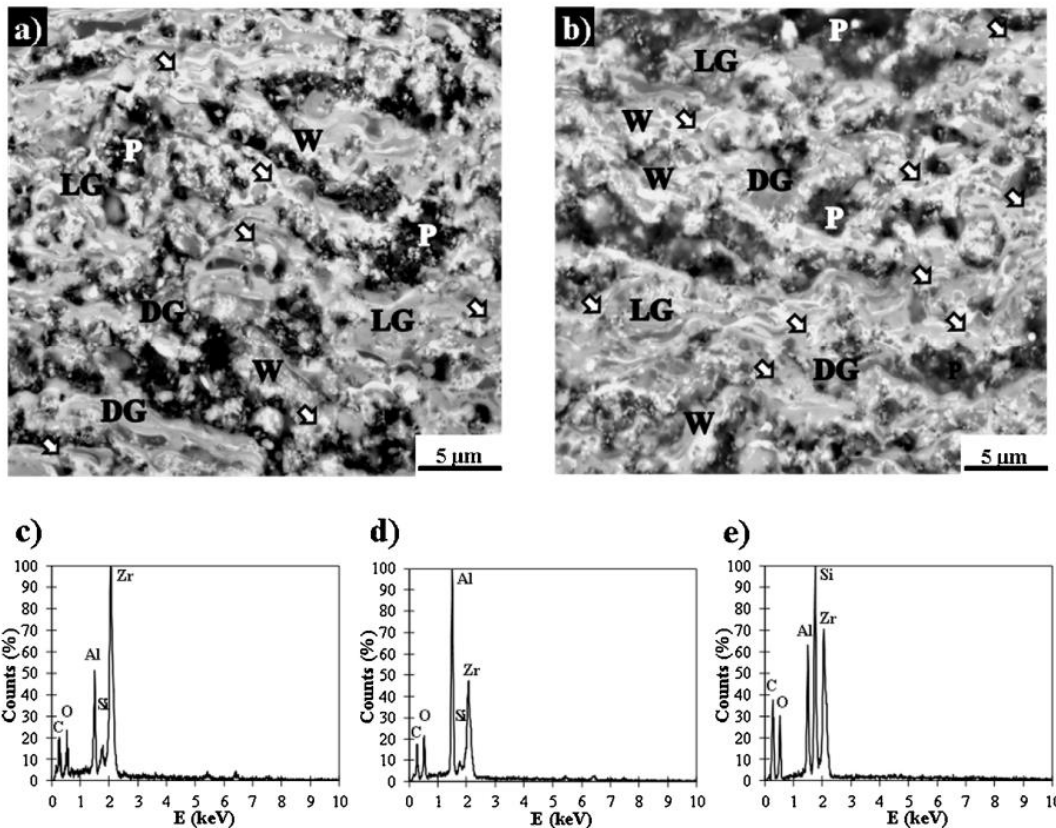


Fig. 11. FEG-ESEM micrographs for coatings obtained from suspensions at 35 wt% solids content at high magnifications, and EDX corresponding to different areas of the coatings. a, b) Coatings obtained with 6 and 12 wt% of silicon carbide respectively, c, d and e) EDX analysis of different areas observed in the matrix of the coatings.

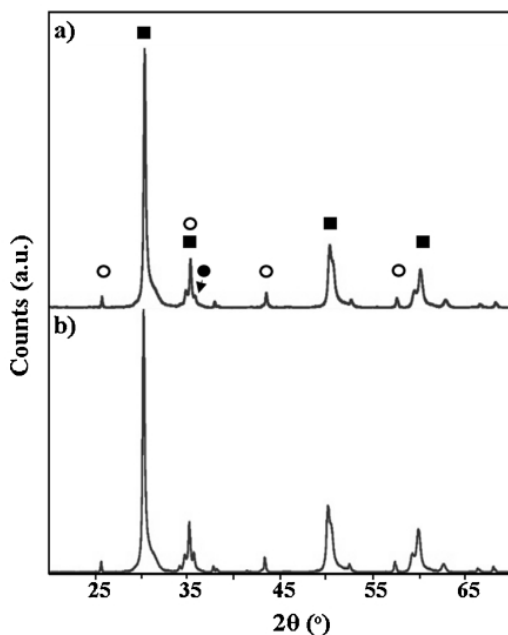


Fig. 12. XRD patterns of the ceramic coatings resulting from the multicomponent suspension SAZ 35 wt% (10 vol.%) with 3 min of sonication. a) Coating with 6 wt% of SiC and b) Coating with 12 wt% of SiC. Bold circle corresponds to the peak of alpha silicon carbide, hollow circle to peaks of alpha alumina, and bold square to peaks of tetragonal Y-TZP.

means of Z-potential and viscosity measurements were carried out to optimise dispersant content and sonication time. High solids content suspensions up to 30 vol.% solids, i.e. more than 60 wt%, firstly for the powders separately and then for the multicomponent mixture were prepared in order to unequivocally detect the best dispersing conditions in terms of dispersant content and sonication time. A minimum of viscosity was found for the following conditions: 0.4 wt% of PAA for oxides, 1.5 wt% of PKV for silicon carbide and three minutes of sonication time.

Optimal suspension feedstock containing two different content of SiC were successfully prepared and then deposited by SPS with the purpose to obtain preliminary coatings. The microstructure was characterised in terms of porosity and phase distribution with special focus on the assessment of the presence of the initial SiC particles. Although the silicon carbide particles in the coating were mainly well preserved, the coating displayed high porosity as a consequence of a lack of energy during plasma deposition. Moreover, the thickness of the coatings is, in general, lower than that of the conventional thermal barriers coatings obtained by SPS process. For that purpose, more research is in progress regarding the optimisation of the thermal spray conditions to improve the coating microstructure by enhancing the melting of the matrix particles but simultaneously preserving SiC particles from oxidation.

The results of this work allow us to conclude that the selected dispersing materials and conditions are adequate to prepare a multi-component submicron size particle suspension to be used in the development of thermal barrier coatings with potential self-healing ability by SPS process.

Acknowledgements

This work has been supported by the Spanish Ministry of Economy, Industry and Competitiveness and FEDER Funds under the Grant no. MAT2015-67586-C3-R.

References

- [1] D.R. Clarke, M. Oechsner, N.P. Padture, Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines, *MRS Bull.* 37 (2012) 891–898, <http://dx.doi.org/10.1557/mrs.2012.232>.
- [2] R. Gadow, M. Floristán, Future Development of Thermal Spray Coatings: Types, Designs, Manufacture and Applications, Woodhead publishing, 2015, <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-85709-769-9.00011-7>.
- [3] A. Guignard, Development of Thermal Spray Processes With Liquid Feedstocks, Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Jülich, Germany, 2012 <http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>.
- [4] C.U. Hardwicke, Y.C. Lau, Advances in thermal spray coatings for gas turbines and energy generation: a review, *J. Therm. Spray Technol.* 22 (2013) 564–576, <http://dx.doi.org/10.1007/s11666-013-9904-0>.
- [5] X.Q. Cao, R. Vassen, D. Stoeber, Ceramic materials for thermal barrier coatings, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 1–10, [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00129-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00129-8).
- [6] S.K. Ghosh, Self-healing Materials : Fundamentals, Design Strategies, and Applications, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2009, <http://dx.doi.org/10.1002/9783527625376>.
- [7] D.G. Bekas, K. Tsirka, D. Baltzis, A.S. Paipetis, Self-healing materials: a review of advances in materials, evaluation, characterization and monitoring techniques, *Compos. Part B Eng.* 87 (2016) 92–119, <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.09.057>.
- [8] Z. Derelioglu, S. Turteltaub, S. Van Der Zwaag, W.G. Sloof, Healing Particles in Self-Healing Thermal Barrier Coatings, (2013), pp. 578–581.
- [9] T. Ouyang, X. Fang, Y. Zhang, D. Liu, Y. Wang, S. Feng, T. Zhou, S. Cai, J. Suo, Enhancement of high temperature oxidation resistance and spallation resistance of SiC-self-healing thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.* 286 (2016) 365–375, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.12.054>.
- [10] F. Nozahic, D. Monceau, C. Estournès, Thermal cycling and reactivity of a MoSi₂/ZrO₂ composite designed for self-healing thermal barrier coatings, *Mater. Des.* 94 (2016) 444–448, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.01.054>.
- [11] R. Das, C. Melchior, K.M. Karumbaiah, Self-healing Composites for Aerospace Applications, Elsevier Ltd, 2016, <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100037-3.00011-0>.
- [12] M. Tului, B. Giambi, S. Lionetti, G. Pulci, F. Sarasini, T. Valente, Silicon carbide based plasma sprayed coatings, *Surf. Coat. Technol.* 207 (2012) 182–189, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.06.062>.
- [13] Z. Károlyi, C. Bartha, I. Mohai, C. Balázsi, I.E. Sajó, J. Szépvölgyi, Deposition of silicon carbide and nitride-based coatings by atmospheric plasma spraying, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 10 (2013) 72–78, <http://dx.doi.org/10.1111/j.1744-7402.2011.02748.x>.
- [14] C. Bartuli, T. Valente, M. Tului, Plasma spray deposition and high temperature characterization of ZrB₂-SiC protective coatings, *Surf. Coat. Technol.* 155 (2002) 260–273, [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00058-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00058-0).
- [15] P. Wang, W. Han, X. Zhang, N. Li, G. Zhao, S. Zhou, (ZrB₂-SiC)/SiC oxidation protective coatings for graphite materials, *Ceram. Int.* 41 (2015) 6941–6949, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.01.149>.
- [16] Z. Derelioglu, A.L. Carabat, G.M. Song, S. van der Zwaag, W.G. Sloof, On the use of B-alloyed MoSi₂ particles as crack healing agents in yttria stabilised zirconia thermal barrier coatings, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 4507–4511, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.08.035>.
- [17] C. Hu, Y. Niu, H. Li, M. Ren, X. Zheng, J. Sun, SiC coatings for carbon/carbon composites fabricated by vacuum plasma spraying technology, *J. Therm. Spray Technol.* 21 (2012) 16–22, <http://dx.doi.org/10.1007/s11666-011-9697-y>.
- [18] F. Mubarak, N. Espallargas, Suspension plasma spraying of sub-micron silicon carbide composite coatings, *J. Therm. Spray Technol.* 24 (2015) 817–825, <http://dx.doi.org/10.1007/s11666-015-0242-2>.
- [19] A. Joulia, G. Bolelli, E. Gualtieri, L. Lusvardi, S. Valeri, M. Vardelle, S. Rossignol, A. Vardelle, Comparing the deposition mechanisms in suspension plasma spray (SPS) and solution precursor plasma spray (SPPS) deposition of yttria-stabilised zirconia (YSZ), *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 3925–3940, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.05.024>.
- [20] D. Li, J. Feng, H. Zhao, C. Liu, L. Zhang, F. Shao, Y. Zhao, S. Tao, Microstructure formed by suspension plasma spraying: from YSZ sput to coating, *Ceram. Int.* 43 (2017) 7488–7496, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.027>.
- [21] W. Fan, Y. Bai, Review of suspension and solution precursor plasma sprayed thermal barrier coatings, *Ceram. Int.* 42 (2016) 14299–14312, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.063>.
- [22] B. Bernard, A. Quet, L. Bianchi, A. Joulia, A. Malié, V. Schick, B. Rémy, Thermal insulation properties of YSZ coatings: suspension plasma spraying (SPS) versus electron beam physical vapor deposition (EB-PVD) and atmospheric plasma spraying (APS), *Surf. Coat. Technol.* 318 (2016) 122–128, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.010>.
- [23] L. Pawlowski, Suspension and solution thermal spray coatings, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 2807–2829, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.03.005>.
- [24] D. Waldbillig, O. Kesler, The effect of solids and dispersant loadings on the suspension viscosities and deposition rates of suspension plasma sprayed YSZ coatings, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 2098–2101, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.11.027>.
- [25] E. Banner, M. Vicent, E. Rayón, R. Benavente, M.D. Salvador, E. Sánchez, Effect of TiO₂ addition on the microstructure and nanomechanical properties of Al₂O₃ suspension plasma sprayed coatings, *Appl. Surf. Sci.* 316 (2014) 141–146, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.168>.

- [26] T. Røn, S. Lee, Reduction in friction and wear of alumina surfaces as assisted with surface-adsorbing polymers in aqueous solutions, *Wear* 368–369 (2016) 296–303, <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2016.09.025>.
- [27] M. Vicent, E. Bannier, P. Carpio, E. Rayón, R. Benavente, M.D. Salvador, E. Sánchez, Effect of the initial particle size distribution on the properties of suspension plasma sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ coatings, *Surf. Coat. Technol.* 268 (2015) 209–215, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.12.010>.
- [28] V.M. Candelario, M.I. Nieto, F. Guiberteau, R. Moreno, A.L. Ortiz, Aqueous colloidal processing of SiC with $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ liquid-phase sintering additives, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 1685–1694, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.01.030>.
- [29] V.M. Candelario, F. Guiberteau, R. Moreno, A.L. Ortiz, Aqueous colloidal processing of submicrometric SiC plus $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ with diamond nanoparticles, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 2473–2482, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.04.016>.
- [30] P. Carpio, R. Moreno, A. Gómez, M.D. Salvador, E. Sánchez, Role of suspension preparation in the spray drying process to obtain nano/submicrostructured YSZ powders for atmospheric plasma spraying, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 237–247, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.08.008>.
- [31] M. Vicent, E. Sánchez, G. Mallo, R. Moreno, Study of colloidal behaviour and rheology of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ nanosuspensions to obtain free-flowing spray-dried granules for atmospheric plasma spraying, *Ceram. Int.* 39 (2013) 8103–8111, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.03.083>.
- [32] P. Carpio, E. Bannier, M.D. Salvador, A. Borrell, R. Moreno, E. Sánchez, Effect of particle size distribution of suspension feedstock on the microstructure and mechanical properties of suspension plasma spraying YSZ coatings, *Surf. Coat. Technol.* 268 (2015) 293–297, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.08.063>.
- [33] P. Sokolowski, S. Kozerski, L. Pawlowski, A. Ambroziak, The key process parameters influencing formation of columnar microstructure in suspension plasma sprayed zirconia coatings, *Surf. Coat. Technol.* 260 (2014) 97–106, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.08.078>.
- [34] R. Moreno, *Reología de suspensiones cerámicas*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2005.
- [35] P. Carpio, M.D. Salvador, A. Borrell, E. Sánchez, R. Moreno, Alumina-zirconia coatings obtained by suspension plasma spraying from highly concentrated aqueous suspensions, *Surf. Coat. Technol.* 307 (2016) 713–719, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.09.060>.
- [36] Y. Lin, L. Chen, Oxidation of SiC powders in SiC/alumina/zirconia compacts, *Ceram. Int.* 26 (2000) 593–598, [http://dx.doi.org/10.1016/S0272-8842\(99\)00102-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0272-8842(99)00102-9).

ARTÍCULO 2

MICROSTRUCTURE ASSESSMENT OF SUSPENSION PLASMA SPRAYING COATINGS FROM MULTICOMPONENT SUBMICRONIC Y-TZP/AL₂O₃/SiC PARTICLES

AUTORES: V. Carnicer, M.J. Orts, R. Moreno, E. Sánchez

REVISTA: Ceramics International 11 (2018) 12014 - 12020

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.186>

PALABRAS CLAVE: SPS process; SiC deposition; TBCs; Self-healing coatings

RESUMEN: En esta investigación se utilizó la técnica de proyección térmica de suspensiones por plasma (SPS) para la deposición térmica de una mezcla multicomponente formada por una matriz de Y-TZP/Al₂O₃ con partículas de SiC. Se probaron dos suspensiones de Y-TZP y Al₂O₃ con diferentes contenidos de partículas de SiC (6 %p y 12 %p) como materias primas en el proceso SPS. Se ensayaron tres distancias de proyección, se evaluó la microestructura y la presencia de SiC en los recubrimientos finales. Los recubrimientos se caracterizaron en términos de porosidad, microestructura y distribución de fases. La estimación de la cantidad de SiC en el recubrimiento se llevó a cabo mediante difracción de rayos X (DRX).

Los resultados mostraron la típica microestructura de SPS en forma de coliflor que se intensifica con la distancia de separación. La porosidad de los recubrimientos varió significativamente entre el 8% y el 25%, mientras que la porosidad mínima se encontró para la distancia de separación intermedia de 40 mm.

El análisis de la microestructura también reveló la presencia de partículas de SiC en los recubrimientos, lo que fue confirmado por análisis EDX, DRX y análisis termogravimétrico (TG). Finalmente, la evaluación del contenido de SiC en los recubrimientos finales mediante DRX mostró que la mayoría de las partículas de SiC ($\approx 80\%$) de las materias primas se conservaron en los recubrimientos finales.



Microstructure assessment of suspension plasma spraying coatings from multicomponent submicronic Y-TZP/Al₂O₃/SiC particles



Víctor Carnicer^{a,*}, M José Orts^a, Rodrigo Moreno^b, Enrique Sánchez^a

^a Instituto de Tecnología Cerámica (ITC), Universitat Jaume I (UJI), Castellón, Spain

^b Instituto Cerámica y Vidrio (ICV), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

SPS process
SiC deposition
TBCs
Self-healing coatings

ABSTRACT

In this research, Suspension Plasma Spraying (SPS) technique was used for the thermal deposition of a multi-component mixture made up of an Y-TZP/Al₂O₃ matrix with SiC particles. Two suspensions of Y-TZP and Al₂O₃ with different SiC particles content (6 wt% and 12 wt%) were tested as feedstocks in the SPS process. Three stand-off distances were varied in order to assess coating microstructure and evaluate the presence of SiC in the final coatings. Coatings were characterised in terms of porosity, microstructure and phase distribution. The estimate of the amount of SiC in the coating was carried out by XRD technique.

Findings showed typical cauliflower-like SPS microstructure which intensifies with stand-off distance. Coatings porosity varied significantly between 8% and 25% whereas minimum porosity was found for the intermedium stand-off distance of 40 mm.

Microstructure analysis also revealed the presence of SiC particles in the coatings which was confirmed by EDX analysis, overall XRD tests as well as TG analysis. Finally, evaluation of SiC content in the final coatings by means of XRD analysis showed that most of SiC particles (c.a 80%) of the feedstocks were preserved in the final coatings.

1. Introduction

The most widely used material of thermal barrier coatings (TBCs) is currently yttria-stabilised zirconia (YSZ), in particular in its tetragonal phase (Y-TZP) due to its low thermal conductivity, a relatively low coefficient of thermal expansion, phase stability and high corrosion resistance [1]. The state-of-the-art TBC system consists of a bilayer coating made up of a thermally insulating yttria-tetragonal zirconia (Y-TZP) top coat applied over an oxidation-resistant MCrAlY (M = Ni and/or Co) bond coat [2]. Atmospheric plasma spraying (APS) is one of the most common techniques to produce these coatings due to its good balance between coating performance and cost [3]. In the last years Suspension Plasma Spraying (SPS), thermal spraying technique in which particle suspensions are used as feedstocks, is attracting great interest in the scientific community to obtain TBCs owing to the possibility of directly feeding very fine particles into the plasma torch leading to enhanced coating microstructure for TBC performance [1,4–6].

However, when in use Y-TZP displays a crystalline-phase change at long lifetimes or at very high temperatures (> 1200 °C), which causes a damage or failure of the TBC. This drawback, together with the growing

demand in the last years for increasing the operational temperature of gas turbines has fuelled an intense research activity to develop coating systems with enhanced thermal performance [7–9]. The greatest requirements of advanced TBC coatings have also led to the search of new materials, the development of new coating architectures for the existing materials or a combination of both approaches. Thus, new materials stable at higher temperatures and with lower thermal conductivity than that of Y-TZP, multilayer systems with different functions or graded structures or compositions are currently being studied [10–14]. Several research groups have recently proposed to develop a new generation of TBCs with self-healing ability, which is expected to contribute to enhance the efficiency of the turbines and prolong their lifetime [15–17]. SiC is considered as the most efficient ceramic self-healing material, although other metals and alloys are being also investigated [18–20]. Nevertheless, in the case of SiC, the coating process should guarantee as much as possible the preservation of the sealing agent particles of the starting feedstock in the final coating.

In a previous paper, the authors reported the first part of a research based on a mixed strategy which was chosen to avoid the oxidation of SiC (self-healing agent) during plasma deposition [21]. Firstly, SPS technique was used for thermal deposition trying to minimise the

* Correspondence to: Víctor Carnicer Postal address: Instituto de Tecnología Cerámica (ITC), Campus Universitario Riu Sec. Av. Vicent Sos Baynat s/n, 12006 Castellón, Spain.
E-mail address: victor.carnicer@itc.uji.es (V. Carnicer).

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.186>

Received 16 January 2018; Received in revised form 9 March 2018; Accepted 20 March 2018

Available online 21 March 2018

0272-8842/ © 2018 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

exposition of SiC particles to an excessively energetic plasma plume by feeding an aqueous suspension instead of a powder mixture. Secondly, a third component (Al_2O_3) was added to the Y-TZP matrix in order to protect SiC particles against oxidation during plasma deposition by means of the formation of an eutectic mixture [22]. The research showed that suspension feedstocks containing SiC particles were successfully deposited by SPS. In this second part of the research spraying conditions (stand-off distance) are being varied in order to assess coating microstructure as well as SiC preservation in the final coating. Two suspensions of Y-TZP/ Al_2O_3 with different SiC content are being used as feedstocks in the SPS process. Coatings are characterised in terms of porosity, microstructure and phase distribution. The estimate of the amount of SiC particles present in the final coating is carried out by X-ray diffraction (XRD).

2. Experimental procedure

2.1. Feedstock preparation and characterisation

As starting raw materials, the following commercially available powders were used: α -alumina (CT3000SG, Almatis, Germany), tetragonal zirconia polycrystals doped with 3 mol% Y_2O_3 (TZ-3YS, Tosoh, Japan) and α -SiC (UF-15, Hermann C. Starck, Germany). The two oxides were mixed together in the eutectic ratio i.e. with a relative zirconia/alumina weight ratio of 59.6/40.4 [23]. Some characteristics of these three powders are shown in Table 1. Further details on these materials were set out in a previous work [21].

Feedstock suspensions containing 10 vol% solids were obtained as follows. Firstly, mixtures of the two oxides were prepared using a two-step process in which zirconia was added to the water containing the deflocculant required for its dispersion and in a second step the alumina powder was incorporated after adding the deflocculant required for its dispersion. In both cases, the deflocculant used was an ammonium salt of polyacrylic acid (PAA; Duramax TM D-3005, Rohm & Haas, USA, with 35 wt% active matter) as reported elsewhere [23]. The deflocculant content was 0.2 wt% PAA for both oxides. Secondly, suspensions with SiC were prepared following the aforementioned sequence with the final addition of SiC after the incorporation of 1.5 wt% of the deflocculant PKV (Produkt KV5088, Zschimmer-Schwarz, Germany) [25]. The contents of SiC in the final formulation were 6 wt% and 12 wt%. The required amount of deflocculant for each component of the feedstock suspension has been reported in a previous research [21]. The rheological behaviour of these two suspensions was determined using a rheometer (Haake RS50; Thermo, Karlsruhe, Germany) operating at a controlled shear rate by loading the shear rate from 0 to 1000 s^{-1} in 5 min, maintaining at 1000 s^{-1} for 1 min and unloading from 1000 to 0 s^{-1} in 5 min. The measurements were performed at 25°C using a double-cone and plate system with a cone angle of 2° , equipped with a solvent trap to avoid evaporation.

Sedimentation tests were carried out to determine the stability of the suspensions by multiple light scattering (Turbiscan™ LAB Stability Analyzer, Formulaction, France), which can measure the variation with time of the amount of light backscattered and the percentage of light transmitted along the glass cell that contains the suspension. As a result, a family of curves (each one corresponding to a time measurement) is

obtained, which represents the percentage of light backscattered or transmitted as a function of glass cell height [26]. Sedimentation measurements were carried out from 1 h to 72 h.

2.2. Coating deposition

Both suspension feedstocks (6 wt% and 12 wt% SiC) were sprayed on metallic substrates by a SPS system. This system, developed by the Institute for Ceramic Technology (ITC, Castellón, Spain), consists of two pressurised containers which force the liquid to flow through a $150 \mu\text{m}$ diameter injector [27]. A filter was used to remove agglomerates larger than $75 \mu\text{m}$ and possible contaminations. Coatings were deposited with a plasma torch (F4-MB, Sulzer Metco, Switzerland) managed by a six axes robot (IRB 1400, ABB, Switzerland) employing argon as primary plasma gas and hydrogen as secondary plasma gas. The substrates, which were made of AISI type 304 stainless steel, had a disc shape with a diameter of 25 mm. Prior to coatings deposition, substrates were grit-blasted using black corundum until a surface roughness (R_a) of $2.2 \pm 0.1 \mu\text{m}$ was reached and then cleaned with ethanol. A commercial bond coat (Amdry 997) was previously deposited on the metallic substrate by atmospheric plasma spraying (APS) as set out elsewhere [28]. The bond coat powder feedstock had a particle size distribution ranging from 5 to $38 \mu\text{m}$ and a composition (in wt%): 43.9 Ni, 8.5 Al, 23 Co, 20 Cr, 4 Ta, 0.6 Y. Finally, metallic substrates were preheated at 300°C to enhance the adhesion of the coating during deposition.

The spraying parameters to deposit the top coat were optimised in a previous work and kept constant through all the experiments: 37 slpm Ar, 8 slpm H_2 , 700 A intensity, 1.25 m/s spraying velocity, 27 ml/min suspension feed rate and 0.72 m/s specimen holder velocity. In order to vary the plasma energy three stand-off distances were tested: 30 mm, 40 mm and 50 mm. Five torch scans were carried out for all the spraying tests.

2.3. Coating characterisation

The coatings microstructure was analysed on as-sprayed surfaces as well as on polished cross-sections using a field-emission scanning electron microscope (Quanta 200FEG, FEI Company, USA). Crystalline phases in the different coatings were identified by X-ray diffraction (XRD) with an Advance Diffractometer, Bruker Theta-Theta, Germany. The analysis was carried out with powder samples, Cu K α radiation ($\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$), energy settings of 40 kV and 40 mA, 2θ range between 5° and 90° , and a scanning speed and a step size of 10 s and 0.02° (2θ) respectively. In addition, in order to quantify the silicon carbide content in the coatings, the test was also carried out using Cu K α radiation ($\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$), energy settings of 40 kV and 40 mA, a limited range in 2θ of $33 - 36.5^\circ$ and a scanning speed and step size of 10 s and 0.01° (2θ). Thus, intensities of the SiC $d = 2.516 \text{ \AA}$ diffraction peak (PDF 04-010-5698) were compared on powder samples before and after being introduced into the plasma torch. Assuming that there is no significant change in the global composition of the powder during plasma deposition (evaporation is not relevant), the mass absorption coefficient of both samples is constant and peak intensity is directly proportional to the SiC content, the SiC peak intensity ratio coincides with the ratio of SiC concentration in the powder before and after passing the plasma torch [29].

Coatings thickness and porosity were estimated by image analysis (MicroImage) from SEM pictures following a procedure set out elsewhere [21]. For each sample, 20 SEM images were examined and the findings averaged. TG-DTG tests were carried out on the same powder samples collected once the suspension feedstocks got through the plasma torch with the aim of a further assessment of SiC presence in the final coatings. These tests were performed in a Mettler TGA/STDA 815e thermobalance at a heating rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$ at a maximum tested temperature of 1200°C .

Table 1

Characteristics of the commercial powders employed.

| | Y-TZP | Al_2O_3 | SiC |
|---|------------|-------------------------|----------|
| Particle size / D_{50} (μm) | 0.4 | 0.5 | 0.6 |
| Main crystalline phases | t/m 68/32* | α | α |
| Specific surface area (m^2/g) | 6.8 | 8.0 | 15.0 |
| Density (g/cm^3) | 6.05 | 3.97 | 3.21 |

* t/m: tetragonal/monoclinic ratio obtained from Garvie's approach [24].

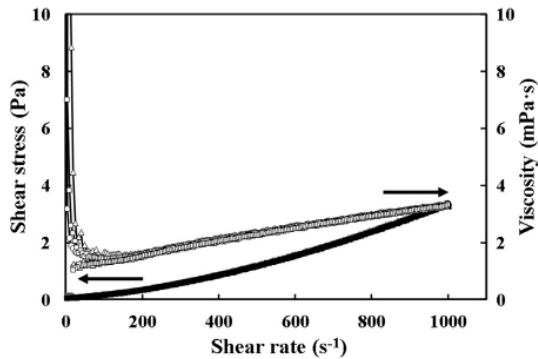


Fig. 1. Flow and viscosity curves for 6 wt% and 12 wt% SiC feedstocks. For comparison, the curves of the alumina/zirconia suspension without SiC particles (0 wt% SiC) are also included (□ 0 wt%, Δ 6 wt% and ○ 12 wt%) open symbols for shear stress plot and bold symbols for viscosity plot.

3. Results and discussion

3.1. Feedstock characterisation

Fig. 1 shows the flow curves of both suspension feedstocks (6 wt% and 12 wt% SiC) prepared at a solids content of 10 vol% (~35 wt%). For comparative purposes, the curve of the alumina/zirconia composition without SiC particles at the same solids content is also included (0 wt% SiC). In this figure, viscosity versus shear rate curves are also displayed. As it can be observed, the addition of SiC particles does not influence on suspension rheology which maintains always Newtonian. In fact, the viscosity is extremely low, of very few mPas, near the minimum range that can be measured with a rotational rheometer. This fact makes the curves present an apparent shear thickening as a consequence of wall slippage that is typically observed in sol-gel solutions, which are known to be Newtonian. As the shear rate inside the suspension injector is very high ($> 1000 \text{ s}^{-1}$) because of the very small nozzle diameter, the viscosity at the maximum measured shear rate (1000 s^{-1}) was determined to be $3.3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ for the three slurries. The extremely low viscosity values at any shear rate allow the suspensions to be stored and fed into the plasma torch through the peristaltic pumping without any problem. As also observed in Fig. 1 thixotropy values which are related to the area enclosed in the hysteresis loop in flow curves are negligible. Therefore, suspension rheological behaviour is expected to keep practically invariable after rest time or after agitation [30].

Otherwise, Fig. 2 sets out the results of the sedimentation tests. As previously reported, sedimentation tests in a multiple light scattering equipment allow to determine the stability of the suspensions [31]. As a result of the test, few curves are obtained, each one representing the percentage of light backscattered or transmitted as a function of glass cell height at a given time. Thus, for 1 h the suspension is quite stable since no sedimentation occurs as Fig. 2 shows. But, over 5 h sedimentation starts to be appreciable, since the curve profile departs from that of the starting suspension at high cell heights [26]. At longer times sedimentation increases. Nevertheless, as the suspension is easily redispersible, it would be enough to agitate this sediment (or longer time stay sediments) to obtain again a stable suspension for 5 h more. On the other hand, both sets of curves display similar evolution with time what indicates that SiC content does not affect suspension stability. This 5 h stability can be considered sufficient for the SPS process. In fact, the estimated time that the suspension stays in the SPS container and circuit for a real sample could be lower than 1 h, depending on the type and dimensions of the coating to be obtained.

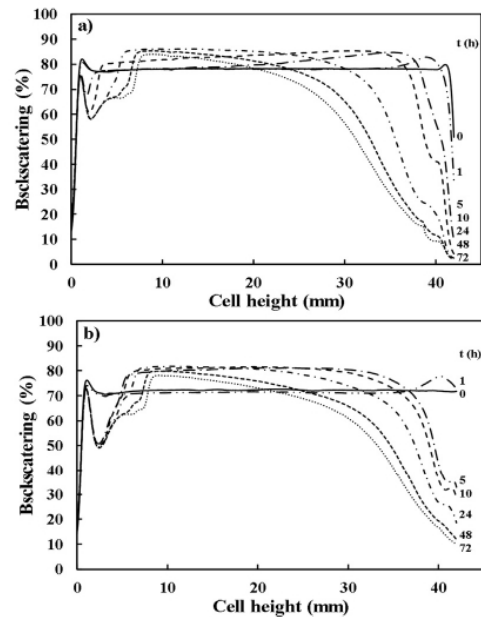


Fig. 2. Sedimentation curves for a) 6 wt% SiC feedstock and b) 12 wt% SiC feedstock at different sedimentation times (in hours), indicated on the right side of the curves.

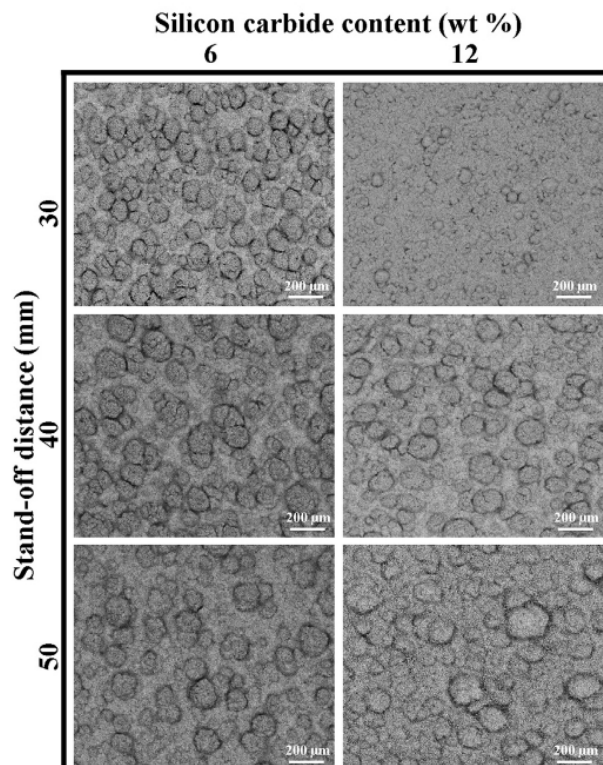


Fig. 3. Micrographs of the coatings surface obtained from the two suspension feedstocks (6 wt% and 12 wt% SiC) at the three stand-off distances (30, 40, and 50 mm).

3.2. Coating microstructure

Fig. 3 shows the micrographs of the surface for coatings obtained from the two suspension feedstocks (6 wt% and 12 wt% SiC) at the three stand-off distances (30, 40 and 50 mm). These micrographs reveal the typical surface microstructure adopted by SPS coatings as reported elsewhere [32,33]. In SPS process the suspension is injected into the plasma jet and the liquid evaporates. The remaining fine solids can melt and agglomerate with other molten particles or can remain unmolten, depending on their trajectory in the plasma jet. Cauliflower-like microstructure (from surface view) or columnar-like microstructure (from cross-sectional view) are described in the literature [4,33] as typical microstructures for different suspension feedstocks regardless the nature or solid concentration of SPS suspension. Sokolowski et al. [33] have modelled these microstructures, which relate to a force balance onto the rough substrate surface. Basically, the SPS technique, due to the lower in-flight velocity of the particles and agglomerates (in comparison with powder feedstocks in APS process) always produces more porous, rougher layers with columnar-like growth. This cauliflower-like structure is clearly observed in the micrographs of Fig. 3. In addition, independently of the amount of SiC particles, the cauliflower-like microstructure becomes more pronounced as the stand-off distance increases as a consequence of the re-solidification phenomenon associated with longer distance run by the molten particles or agglomerates [23,34]. This is particularly visible when stand-off distance grows from 30 to 40 mm.

With regard to cross-sectional micrographs displayed in Fig. 4a, all coatings present a two-zone microstructure also common in SPS coatings [35,36]. These two zones correspond to the dense zone formed from fully molten particles (marked FM in Fig. 4b), and the agglomerated zone (partially molten) formed from solid particles that arrive on the substrate in a solid state (marked PM in Fig. 4b). This microstructure is related to the fact that a high amount of plasma power is used to evaporate the liquid, resulting in particles or agglomerates, which were just partially molten and then embedded by the fully molten solid. Overall, on observing the six micrographs in Fig. 4a no great differences in terms of the two-zones microstructure are appreciated. Finally, the columnar-like microstructure is not well developed in any of the obtained coatings in contrast with results reported in the literature [4,6] because the relatively thin layers of the obtained coatings (lower than 80 μm) do not allow a plenty columnar growth to occur. With regard to coating thickness, no significant differences were observed among the two coatings and stand-off distances since feedstock concentration and amount of torch scans were the same for all the experiments.

Porosity of all the coatings was determined by image analysis coupled to the scanning electron microscope. Fig. 5 shows the porosity results. As it can be seen porosity values vary significantly between 8% and 25% as a consequence of the great variations in stand-off distances tested. Furthermore, for the two types of feedstocks, minimum porosity values were found for the intermedium stand-off distance of 40 mm, while the amount of SiC particles in the feedstock suspension does not seem to have a clear effect on porosity. These values are quite consistent with previous findings obtained with SPS coatings of alumina-zirconia suspensions (without SiC particles) as reported by Carpio et al. [23] who highlighted the effect of spraying distance on coating properties by using the same plasma torch. The optimum distance for minimizing porosity is found when the liquid evaporates and the solid melts but the resolidification is avoided. This balance is also affected by solid concentration in the feedstock. Thus, these authors reported an optimum distance of 40 mm in the case of coatings obtained from 10 and 15 vol% alumina-zirconia SPS suspensions. As a consequence, bearing in mind the potential application of these coatings as TBCs ongoing research efforts will focus on the process conditions (suspension feedstock concentration and plasma spraying variables) to obtain this type of coatings in the low porosity values range.

3.3. Assessment of preserved SiC particles in the coatings

Fig. 6 shows the XRD patterns of both coatings (6 wt% and 12 wt% SiC) obtained at the intermediate 40 mm stand-off distance, together with the pattern of the powder sample collected from the 12 wt% SiC feedstock. Similar diffraction patterns were obtained for the remaining coatings. As observed, the two coatings display practically identical XRD patterns, including almost the same zirconia and alumina peaks, i.e. tetragonal Y-TZP and α -alumina. Also, a small α -silicon carbide peak can be distinguished, while peaks of phases of silica are not visible. Besides, patterns resemble in a large extent the corresponding ones of the initial powder with the only difference that the initial powder shows the peaks of baddeleyite (monoclinic zirconia) contained in the zirconia powder (see Table 1); this phase practically disappears after the plasma spraying process. In all cases, the appreciation of this SiC peak is not easy since it appears partially overlapped with alumina and zirconia peaks [37,38]. Nevertheless, the SiC peak is a little bit more visible as the SiC content in the coating sample increases (12 wt% against 6 wt%). This finding indicates that, in principle, a measurable amount of the initial SiC has not been either oxidised or decomposed during the plasma deposition.

Fig. 7 shows a higher magnification micrograph of the coating obtained from the 12 wt% SiC feedstock at 40 mm stand-off distance. The micrograph shows the presence of black zones with interconnected pores (marked B) and molten areas of greyish colouration characterised by rounded edges (marked G). This grey-coloured, molten matrix corresponds to the pseudo eutectic mixture of zirconia and alumina which is distributed throughout the coating [21,36]. Lighter or darker greyish zones refer to higher or lower amount of zirconia particles respectively. More interestingly, micrograph also shows the presence of isolated particles with high silicon content, characterised by an angular or subangular morphology (marked S). These particles are assumed to correspond to silicon carbide as deduced by EDX analysis also displayed in Fig. 7.

A further identification of SiC in the final coating was carried out by thermogravimetric (TG) analysis. Thus, powder samples of the 12 wt% SiC feedstock before and after being fed into the plasma torch were analysed together with a sample of the used SiC powder. Fig. 8 shows the three plots obtained. As observed, the two powder samples undergo similar weight gain as the reference sample of SiC corresponding to the oxidation of SiC particles starting at 900 °C (marked arrows in the plots) as reported elsewhere [38]. As the test finishes at 1200 °C, no further weight change over this temperature can be determined. Although quantitative assessment is not feasible, Fig. 8 also shows that weight gain in the powder sample after plasma torch is approximately half of that of the same powder before plasma treatment (0.04% against 0.08%). These findings confirm the preservation of a significant amount of the initial SiC particles in the final coatings.

In an attempt to quantify the amount of the preserved SiC in the final coatings, a powder sample collected from both feedstocks (6 wt% and 12 wt% SiC) after being fed into the plasma torch and the dried suspension feedstocks before being plasma sprayed were analysed by XRD technique as set out above. As an example, Fig. 9 shows the XRD patterns obtained for 12 wt% SiC feedstock powders scanned at diffraction angles ranging from 33° to 37°. In this figure, peaks have been identified as set out in previous Fig. 6. Due to peak overlapping, this analysis is only relevant for peak 1 (t-ZrO₂) and 2 (α SiC). From this analysis, Table 2 has been made in which the quantification of the crystalline material preserved in the coatings regarding the amount in the feedstock (referred as % preserved) by means of these two peaks has been carried out for the two feedstocks (6 wt% and 12 wt%). Data in this table show that while around 35% of zirconia matrix melts during plasma spraying, almost 80% of the initial SiC particles is preserved in the final coatings for both feedstocks.

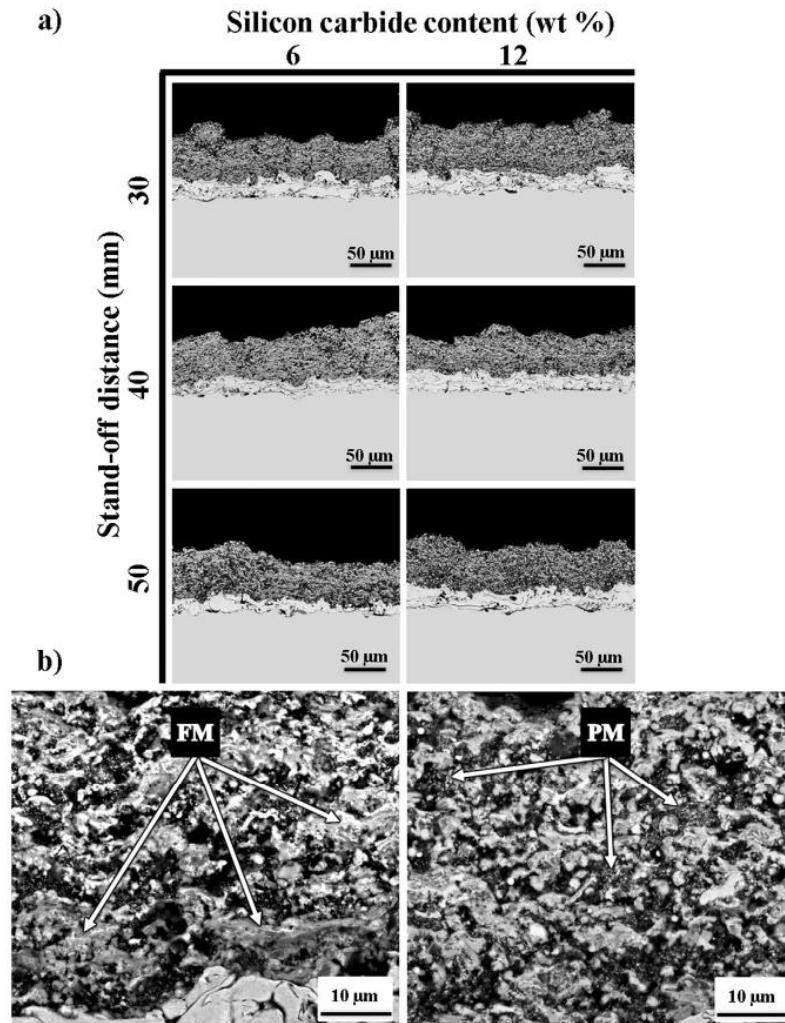


Fig. 4. a) Cross-sectional micrographs of the coatings obtained from the two suspension feedstocks (6 wt% and 12 wt%) at the three stand-off distances (30, 40 and 50 mm). b) Detail of the area in the microstructure of the coatings (molten and partially molten areas).

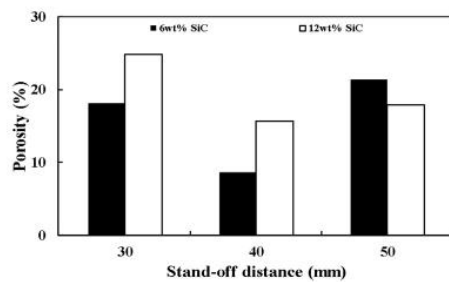


Fig. 5. Porosity values of the coatings obtained from the two suspension feedstocks (6 wt% and 12 wt% SiC) at the three stand-off distances (30, 40, and 50 mm).

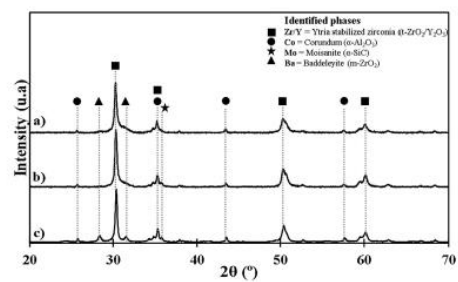


Fig. 6. XRD patterns of the coatings obtained from the two suspension feedstocks a) 6 wt% SiC and b) 12 wt% SiC, at the intermediate stand-off distance of 40 mm, together with the spectrum of the dried powder in the 12 wt% SiC suspension feedstock (c).

4. Conclusions

In this research two suspensions of a Y-TZP/Al₂O₃ matrix with different SiC particle contents (6 wt% and 12 wt%) were prepared as feedstocks for SPS deposition. It was observed that the prepared suspensions presented suitable dispersion degree and stability so as to be fed into the plasma torch by SPS process. Three stand-off distances were

tested with both feedstocks.

Cauliflower-like microstructures similar to those described in the literature were obtained regardless the nature of the feedstock (amount of SiC particles). This type of microstructure intensifies as the stand-off distance increases. A cross-sectional view of the coatings shows the two-zone microstructure also common in SPS coatings. This two-zone

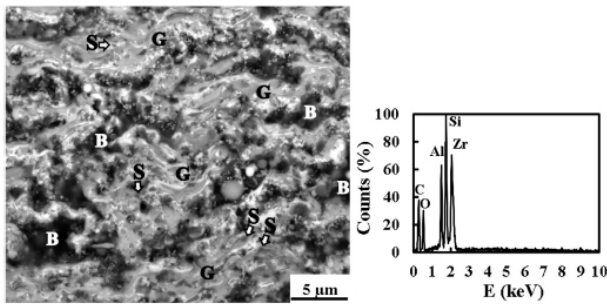


Fig. 7. Higher magnification micrograph of the coating obtained from the 12 wt% SiC feedstock at 40 mm stand-off distance. EDX analysis of S particles is also displayed.

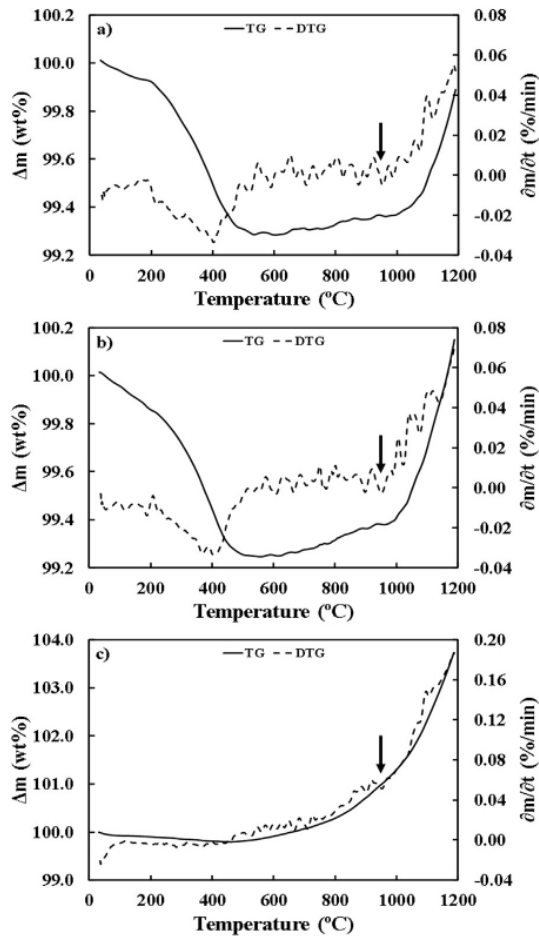


Fig. 8. TG-DTG plots of powder samples of a) 12 wt% SiC coating and b) 12 wt% SiC feedstock c) SiC powder. Arrows refer to the beginning of SiC particles oxidation.

microstructure made up of fully molten particles and an agglomerated zone formed from solid particles that arrive on the substrate in a solid state. Coatings porosity values vary significantly between 8% and 25% as a consequence of the great variations in stand-off distances tested whereas minimum porosity was found for the intermediate stand-off distance of 40 mm with both feedstocks.

Microstructural analysis reveals the presence of SiC particles in the coatings. This presence is demonstrated through EDX analysis and XRD

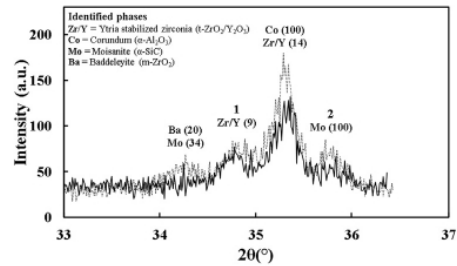


Fig. 9. XRD pattern obtained from powder sample of 12 wt% SiC feedstock suspensions before (dotted line) and after (continuous line) being plasma sprayed.

Table 2

Quantification of the peak areas (peaks 1 and 2) of the crystalline phases as set out in Fig. 9.

| Peak | S/A/Z Powder at 10 vol% Slurry with 6 wt% SiC | | | S/A/Z Powder at 10 vol% Slurry with 12 wt% SiC | | |
|------|---|----------------------|--------------------------|--|----------------------|--------------------------|
| | Area (after plasma) | Area (before plasma) | % preserved [†] | Area (after plasma) | Area (before plasma) | % preserved [†] |
| 1 | 28.9 | 18.6 | 64.3 | 22.2 | 14.5 | 65.3 |
| 2 | 16.1 | 12.4 | 77.0 | 18.5 | 14.9 | 80.1 |

[†] (peak area in plasma sprayed powder/ peak area in feedstock)*100.

tests. Further confirmation of SiC in the coatings was carried out by TG analysis. Finally, quantification of SiC content in the coatings by means of XRD analysis showed that most of SiC particles of the feedstocks (c.a 80%) were preserved in the final coatings. These findings prove the validity of the strategy of using SPS technique as coating process to preserve SiC particles through an atmospheric plasma spray application.

Acknowledgements

This work has been supported by the Spanish Ministry of Economy, Industry and Competitiveness and European Regional Development Fund through Grant no. MAT2015–67586-C3-R.

References

- [1] E. Bakan, R. Vaßen, Ceramic top coats of plasma-sprayed thermal barrier coatings: materials, processes, and properties, *J. Therm. Spray Technol.* 26 (2017) 992–1010, <http://dx.doi.org/10.1007/s11666-017-0597-7>.
- [2] C.U. Hardwicke, Y.C. Lau, Advances in thermal spray coatings for gas turbines and energy generation: a review, *J. Therm. Spray Technol.* 22 (2013) 564–576, <http://dx.doi.org/10.1007/s11666-013-9904-0>.
- [3] D.R. Clarke, M. Oechsner, N.P. Padture, Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines, *MRS Bull.* 37 (2012) 891–898, <http://dx.doi.org/10.1557/mrs.2012.232>.
- [4] B. Bernard, L. Bianchi, A. Malié, A. Joulia, B. Rémy, Columnar suspension plasma sprayed coating microstructural control for thermal barrier coating application, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 1081–1089, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.11.018>.
- [5] A. Ganvir, N. Curry, S. Björklund, N. Markocsan, P. Nylén, Characterization of microstructure and thermal properties of YSZ coatings obtained by Axial Suspension Plasma Spraying (ASPS), *J. Therm. Spray Technol.* 24 (2015) 1195–1204, <http://dx.doi.org/10.1007/s11666-015-0263-x>.
- [6] B. Bernard, A. Quet, L. Bianchi, A. Joulia, A. Malié, V. Schick, B. Rémy, Thermal insulation properties of YSZ coatings: Suspension Plasma Spraying (SPS) versus Electron Beam Physical Vapor Deposition (EB-PVD) and Atmospheric Plasma Spraying (APS), *Surf. Coat. Technol.* 318 (2017) 122–128, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.010>.
- [7] W. Fan, Y. Bai, Review of suspension and solution precursor plasma sprayed thermal barrier coatings, *Ceram. Int.* 42 (2016) 14299–14312, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.063>.
- [8] M.R. Loghman-Estarki, R. Shoja Razavi, H. Jamali, Thermal stability and sintering behavior of plasma sprayed nanostructured 7YSZ, 15YSZ and 5.5YSZ coatings at

- elevated temperatures, *Ceram. Int.* 42 (2016) 14374–14383, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.203>.
- [9] S. Mahade, N. Curry, S. Björklund, N. Markocsan, P. Nylén, Engineered thermal barrier coatings deposited by suspension plasma spray, *Mater. Lett.* 209 (2017) 517–521, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2017.08.096>.
- [10] R. Vaßen, A. Stuke, D. Stöver, Recent developments in the field of thermal barrier coatings, *J. Therm. Spray Technol.* 18 (2009) 181–186, <http://dx.doi.org/10.1007/s11666-009-9312-7>.
- [11] H. Dai, X. Zhong, J. Li, Y. Zhang, J. Meng, X. Cao, Thermal stability of double-ceramic-layer thermal barrier coatings with various coating thickness, *Mater. Sci. Eng. A* 433 (2006) 1–7, <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2006.04.075>.
- [12] V. Viswanathan, G. Dwivedi, S. Sampath, Multilayer, multimaterial thermal barrier coating systems: design, synthesis, and performance assessment, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 1769–1777, <http://dx.doi.org/10.1111/jace.13563>.
- [13] M. Saremi, Z. Valefi, Thermal and mechanical properties of nano-YSZ-Alumina functionally graded coatings deposited by nano-agglomerated powder plasma spraying, *Ceram. Int.* 40 (2014) 13453–13459, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.05.068>.
- [14] A. Portinha, V. Teixeira, J. Carneiro, J. Martins, M.F. Costa, R. Vaßen, D. Stoeber, Characterization of thermal barrier coatings with a gradient in porosity, *Surf. Coat. Technol.* 195 (2005) 245–251, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.07.094>.
- [15] S.K. Ghosh, *Self-healing Materials: Fundamentals, Design Strategies, and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2009, <http://dx.doi.org/10.1002/9783527625376>.
- [16] T. Ouyang, J. Wu, M. Yasir, T. Zhou, X. Fang, Y. Wang, D. Liu, J. Suo, Effect of TiC self-healing coatings on the cyclic oxidation resistance and lifetime of thermal barrier coatings, *J. Alloy. Compd.* 656 (2016) 992–1003, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.271>.
- [17] F. Tavangarian, G. Li, Synthesis, characterization and formation mechanism of SiC/spinel nanocomposite, *J. Alloy. Compd.* 598 (2014) 106–112, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.02.047>.
- [18] F. Nozahic, D. Monceau, C. Estournès, Thermal cycling and reactivity of a MoSi₂/ZrO₂ composite designed for self-healing thermal barrier coatings, *Mater. Des.* 94 (2016) 444–448, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.01.054>.
- [19] Z. Derelioglu, A.L. Carabat, G.M. Song, S. van der Zwaag, W.G. Sloof, On the use of B-alloyed MoSi₂ particles as crack healing agents in yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 4507–4511, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.08.035>.
- [20] T. Ouyang, X. Fang, Y. Zhang, D. Liu, Y. Wang, S. Feng, T. Zhou, S. Cai, J. Suo, Enhancement of high temperature oxidation resistance and spallation resistance of SiC-self-healing thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.* 286 (2016) 365–375, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.12.054>.
- [21] V. Carnicer, C. Alcazar, R. Moreno, E. Sánchez, Aqueous suspension processing of multicomponent submicronic Y-TZP/Al₂O₃/SiC particles for suspension plasma spraying, *J. Eur. Ceram. Soc.* (2017), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.01.006>.
- [22] F. Tarasi, M. Medraj, A. Dolatabadi, J. Oberster-Berghaus, C. Moreau, Effective parameters in axial injection suspension plasma spray process of alumina-zirconia ceramics, *J. Therm. Spray Technol.* 17 (2008) 685–691, <http://dx.doi.org/10.1007/s11666-008-9259-0>.
- [23] P. Carpio, M.D. Salvador, A. Borrell, E. Sánchez, R. Moreno, Alumina-zirconia coatings obtained by suspension plasma spraying from highly concentrated aqueous suspensions, *Surf. Coat. Technol.* 307 (2016) 713–719, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.09.060>.
- [24] R. Garvie, Structural applications of ZrO₂ bearing materials, in: N. Claussen, et al. (Ed.), *Zirconia II.*, Adv. Ceram. American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1984, pp. 465–478.
- [25] V.M. Candelario, F. Guiberteau, R. Moreno, A.L. Ortiz, Aqueous colloidal processing of submicrometric SiC plus Y₃Al₅O₁₂ with diamond nanoparticles, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 2473–2482, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.04.016>.
- [26] E. Cañas, M. Vicent, M.J. Orts, R. Moreno, E. Sánchez, Bioactive glass suspensions preparation for suspension plasma spraying, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 4281–4290, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.06.011>.
- [27] E. Bannier, G. Darut, E. Sánchez, A. Denoirjean, M.C. Bordes, M.D. Salvador, E. Rayón, H. Ageorges, Microstructure and photocatalytic activity of suspension plasma sprayed TiO₂ coatings on steel and glass substrates, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2011) 378–386, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.07.039>.
- [28] P. Carpio, E. Bannier, M.D. Salvador, A. Borrell, R. Moreno, E. Sánchez, Effect of particle size distribution of suspension feedstock on the microstructure and mechanical properties of suspension plasma spraying YSZ coatings, *Surf. Coat. Technol.* 268 (2015) 293–297, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.08.063>.
- [29] B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-ray Diffraction*, Third ed., Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, New York, 2001.
- [30] M. Vicent, E. Sánchez, G. Mallol, R. Moreno, Study of colloidal behaviour and rheology of Al₂O₃-TiO₂ nanosuspensions to obtain free-flowing spray-dried granules for atmospheric plasma spraying, *Ceram. Int.* 39 (2013) 8103–8111, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.03.083>.
- [31] O. Mengual, G. Meunier, I. Cayré, K. Puech, P. Snabre, TURBISCAN MA 2000: multiple light scattering measurement for concentrated emulsion and suspension instability analysis, *Talanta* 50 (1999) 445–456, [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-9140\(99\)00129-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-9140(99)00129-0).
- [32] P. Fauchais, R. Etchart-Salas, V. Rat, J.F. Coudert, N. Caron, K. Wittmann-Ténéze, Parameters controlling liquid plasma spraying: solutions, sols, or suspensions, *J. Therm. Spray Technol.* 17 (2008) 31–59, <http://dx.doi.org/10.1007/s11666-007-9152-2>.
- [33] P. Sokolowski, S. Kozerski, L. Pawlowski, A. Ambroziak, The key process parameters influencing formation of columnar microstructure in suspension plasma sprayed zirconia coatings, *Surf. Coat. Technol.* 260 (2014) 97–106, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.08.078>.
- [34] L. Latka, S.B. Goryachev, S. Kozerski, L. Pawlowski, Sintering of fine particles in suspension plasma sprayed coatings, *Materials (Basel)* 3 (2010) 3845–3866, <http://dx.doi.org/10.3390/ma3073845>.
- [35] S. Kozerski, L. Latka, L. Pawlowski, F. Cernuschi, F. Petit, C. Pierlot, H. Podlesak, J.P. Laval, Preliminary study on suspension plasma sprayed ZrO₂+8wt% Y₂O₃ coatings, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 2089–2098, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.05.014>.
- [36] P. Carpio, A. Borrell, M.D. Salvador, A. Gómez, E. Martínez, E. Sánchez, Microstructure and mechanical properties of plasma spraying coatings from YSZ feedstocks comprising nano- and submicron-sized particles, *Ceram. Int.* 41 (2015) 4108–4117, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.11.106>.
- [37] Z. Károly, C. Bartha, I. Mohai, C. Balázs, I.E. Sajó, J. Szépvölgyi, Deposition of silicon carbide and nitride-based coatings by atmospheric plasma spraying, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 10 (2013) 72–78, <http://dx.doi.org/10.1111/j.1744-7402.2011.02748.x>.
- [38] Y. Lin, L. Chen, Oxidation of SiC powders in SiC/alumina/zirconia compacts, *Ceram. Int.* 26 (2000) 593–598, [http://dx.doi.org/10.1016/S0272-8842\(99\)00102-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0272-8842(99)00102-9).

ARTÍCULO 3

INFLUENCE OF SOLIDS CONCENTRATION ON THE MICROSTRUCTURE OF SUSPENSION PLASMA SPRAYED Y-TZP/AL₂O₃/SiC COMPOSITE COATINGS

AUTORES: V. Carnicer, M.J. Orts, R. Moreno, E. Sánchez

REVISTA: Surface and Coatings Technology 371 (2019) 143 – 150

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.01.078>

PALABRAS CLAVE: Thermal barrier coatings; Suspension plasma spraying; SPS; Suspensions; Self-healing

RESUMEN: La presente investigación se centra en el efecto de la concentración de sólidos de la suspensión en la microestructura de los recubrimientos compuestos de Y-TZP/Al₂O₃/SiC, obtenidos por proyección térmica por plasma de suspensiones. Para ello, se prepararon suspensiones acuosas concentradas de sólidos al 10, 20 y 30 %vol. y se caracterizaron en términos de potencial zeta, comportamiento reológico y estabilidad frente a la sedimentación. Las suspensiones optimizadas se proyectaron por proyección térmica por plasma. En los recubrimientos obtenidos se determinó el espesor, la porosidad, la cantidad de partículas resolidificadas y el contenido de SiC mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X.

Los resultados revelaron que la distancia de proyección térmica y el contenido en sólidos de la suspensión muestran una fuerte influencia en la microestructura del recubrimiento resultante debido al efecto de estos dos parámetros sobre la energía que reciben del chorro de plasma las partículas y el sustrato. En algunos de los recubrimientos se desarrolla una microestructura similar a la estructura en forma de coliflor, sobre todo en el caso de distancias de proyección más alejadas y suspensiones con contenido de sólidos más bajos. Estas características microestructurales se discutieron en base de la teoría del desarrollo de microestructuras columnares en los recubrimientos SPS. La porosidad y la cantidad de partículas resolidificadas en los recubrimientos son más elevadas al aumentar la distancia de proyección y disminuir el contenido en sólidos, mientras que el espesor se ve fuertemente afectado por la variación del contenido de sólidos. Por otra parte, el análisis cuantitativo de fases por el método Rietveld de difracción de rayos X mostró que se conservaba un elevado porcentaje del SiC inicial en los recubrimientos finales, manteniéndose prácticamente constante independientemente del contenido en sólidos ensayado.



Contents lists available at ScienceDirect

Surface & Coatings Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/surfcoat

Influence of solids concentration on the microstructure of suspension plasma sprayed Y-TZP/Al₂O₃/SiC composite coatings

V. Carnicer^{a,*}, M.J. Orts^a, R. Moreno^b, E. Sánchez^a^a Instituto de Tecnología Cerámica (ITC), Universitat Jaume I (UJI), Castellón, Spain^b Instituto Cerámica y Vidrio (ICV), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Thermal barrier coatings
Suspension plasma spraying
SPS
Suspensions
Self-healing

ABSTRACT

The present research focuses on the effect of feedstock suspension solid concentration on the microstructure of suspension plasma sprayed Y-TZP/Al₂O₃/SiC composite coatings. For this purpose, concentrated aqueous suspensions were prepared at 10, 20 and 30 vol% and characterised in terms of zeta potential, rheological behaviour and sedimentation trend. The optimised suspensions were plasma sprayed, and the thickness, porosity, amount of resolidified particles and SiC content remaining in the coatings were evaluated by optical microscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction.

The results revealed that spray distance and suspension solid content show a strong influence on the coating microstructure due to the great impact that these two parameters have on the energy that particles and substrate receive from the plasma jet. Cauliflower-like microstructure develops in some of the coatings, particularly for longer distances and lower solids contents. These microstructural features were discussed on the basis of the theory of columnar microstructure development in SPS coatings. Porosity and amount of resolidified particles in the coatings are favoured by increasing the spray distance and decreasing the solids content, while thickness is strongly affected by solids content variation. On the other hand, Rietveld method from X-ray diffraction showed that large amount of the initial SiC was preserved in the final coatings whereas this amount remains almost constant for the three suspension feedstock tested.

1. Introduction

Thermal barrier coatings (TBCs) are advanced ceramic systems usually applied onto the metallic surface of gas-turbine engines to allow them to operate at higher temperatures for long time without failure [1]. TBCs represent complex multilayer systems with specific requirements such as high melting point, low thermal conductivity, no phase transformation at elevated temperature, high hardness and relatively low density. These systems are made up of a metallic part of the engine (e.g. combustion chamber, rotator blade), a metallic bond layer (bond coat), a developed thermally-grown oxide layer (TGO) and a ceramic top coat. The bond coat is designed with intermediate properties between the metallic substrate and the ceramic top coat to compensate the different thermal expansions, to improve the adhesion between layers and to produce an impervious thermal oxide layer (TGO) with good mechanical properties at high temperature. The TGO comprises a developed thin layer which is responsible for reducing the oxygen diffusivity toward the substrate. Finally, the ceramic top coat is made of

refractory ceramic oxides since these materials exhibit excellent thermal properties as well as much higher melting points than those of metallic substrates [2–4].

According to the state of the art, zirconia stabilised with yttria is the main oxide used in the formation of the ceramic layer of a TBC, due to its good thermal stability, high melting point (2700 °C) and low thermal conductivity. Nevertheless, the more and more demanding requirements of the combustion process in advanced engines results in the search of alternative TBCs systems based on different strategies as for example the addition of oxides (Al₂O₃) to form a pseudoeutectic mixture with better mechanical and tribological properties or the incorporation of other elements (Sr, La...) to form new crystalline structures as perovskite, pyrochlore, hexaaluminates, etc. which enhance TBCs properties such as refractoriness, resistance to high temperature and corrosion by ashes attack [4]. As a result, new coatings that improve the efficiency and protection over the metals offered by the conventional TBCs currently are under intense research activity [5].

Although there is a great number of potential thermal spray

* Corresponding author.

E-mail addresses: victor.carnicer@itc.uji.es (V. Carnicer), mariajose.orts@itc.uji.es (M.J. Orts), mmoreno@icv.csic.es (R. Moreno), enrique.sanchez@itc.uji.es (E. Sánchez).

<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.01.078>

Received 30 August 2018; Received in revised form 26 December 2018; Accepted 22 January 2019

Available online 23 January 2019

0257-8972/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

techniques to obtain TBCs, physical vapor deposition (EB-PVD) and atmospheric plasma spraying (APS) represent the two most employed techniques [2]. The first method produces a characteristic columnar structure with low inter- and intra-granular porosity that increases the lifetime of TBC by reducing the stress during the thermal cycle. Nevertheless, EB-PVD displays some drawbacks as excessive cost and low deposition rate in comparison with APS. Thus, APS process is an easy, inexpensive and versatile technique to produce coatings from micrometric powders. However, these coatings exhibit a lamellar microstructure by stack of multiple splats which lead to relatively great porosity and cracks. As a result, APS coatings are characterised by low thermal conductivity and good thermal insulation, but the thermal stress and the probability of delamination is high though [2,6,7].

Consequently, it is necessary to incorporate techniques to engineer microstructures which allow to balance the characteristics provided by the current deposition techniques. An alternative is to use the suspension plasma spraying process (SPS) [7]. SPS technique is similar to APS process but in SPS the feedstock particles are mixed and dispersed in a liquid to be fed into the plasma torch by injecting or atomizing through a nozzle. The use of a liquid carrier allows to employ submicron or even nanosized particles during the spray process resulting in original coating microstructures [6,8]. Literature reports the benefits of SPS coating microstructures which relate to the appearance of columnar, cauliflower-like structure together with hierarchical porosities ranging from micrometer to nanometer sizes giving rise to further reduction of thermal conductivity as well as a longer operational lifetime [9]. On the other hand, as a suspension feedstock is used, the preparation and characterisation of the suspension is important to obtain long time stable feedstock to avoid agglomeration and sedimentation during the spray process which would negatively influence on final coating microstructure [2,10]. These requirements for the feeding suspension become more and more difficult as the solids content of the suspensions grows [10,11] whereas the technical and economic benefits of minimising the amount of liquid in the suspension feedstock are evident [12]. For this reason, the preparation and use of high solids content suspension feedstocks turn into a challenging task in SPS applications [13].

According to previous research, [13–15] different thermal barrier coatings have been developed with a matrix of zirconia and alumina (Y-TZP/Al₂O₃) and a dispersed phase of silicon carbide (SiC) to improve the mechanical properties and to add a potential self-healing ability in the coating, respect to conventional TBCs. In particular, some previous papers by the authors showed that optimal suspension feedstock containing SiC particles was successfully deposited by SPS resulting in coatings in which a significant amount of the initial SiC particles was preserved [14]. However, solids content of the suspension feedstock was kept constant at a moderate solid concentration of 10 vol%.

Following with this research line this paper addresses the effect of the solids content of the suspension feedstock in the SPS deposition of the same multicomponent mixture made up of an Y-TZP/Al₂O₃ matrix with SiC particles. Solids content starting from 10 vol% and amounting to 30 vol% was used and the effect of feedstock solid concentration on the process performance and coating characteristics were assessed. Together with feedstock variation three different spray distances were tested: 30, 40 and 50 mm. Rheological characterisation and stability of the suspensions by sedimentation tests were determined. A special focus was done on the effect of the suspension concentration on coating microstructure and on the preservation of the feedstock SiC particles throughout the coating matrix.

2. Experimental

2.1. Suspensions preparation and characterisation

The following commercial submicronic powders were used to prepare the multicomponent feedstock suspensions (referred to as S/A/Z):

α -alumina (CT3000SG, Almatix, Germany), tetragonal zirconia polycrystals doped with 3 mol% Y₂O₃ (TZ-3YS, Tosoh, Japan) and α -silicon carbide (UF-15 Hermann C. Starck, Germany), with mean particle sizes of 0.5 μ m, 0.4 μ m, and 0.6 μ m, respectively. More details on these materials were set out in a previous work [14].

The aqueous ceramic suspensions were prepared to solids contents of 10, 20 and 30 vol% (i.e., 34, 54, and 66 wt%, respectively). Moreover, the TZ-3YS and Al₂O₃ particles were mixed together in a weight ratio of 59.6/40.4 to favour the pseudoeutectic mixture, and 15 wt% of silicon carbide particles was added. As reported elsewhere [16,17], two deflocculants were used to maintain the stability of the suspensions: an ammonium salt of polyacrylic acid (PAA; Duramax TM D-3005, Rohm & Haas, USA, with 35 wt% active matter) for the oxide compounds and a synthetic polyelectrolyte (PKV; Produkt KV5088, Zschimmer & Schwarz, Germany) for the non-oxide compound.

The three multicomponent suspensions were prepared and stabilised by ultrasonic probe (UP400S, Dr. Hielscher, Germany) being cooled in ice-water during sonication to avoid overheating. Details of the preparation procedure were reported elsewhere [13]. Colloidal stability of diluted suspensions was already evaluated through zeta potential measurements in previous works [13,17].

All suspension feedstocks were rheologically characterised using a rheometer with double-cone and plate measuring system with a cone angle of 2° (Haake RS50; Thermo, Karlsruhe, Germany) operating at controlled temperature and shear rate from 0 to 1000 s⁻¹ in 5 min, maintaining at 1000 s⁻¹ for 1 min and downloading from 1000 to 0 s⁻¹ in 5 min. Stability of the suspensions was assessed with a multiple light scattering equipment (Turbiscan LAB Stability™ Analyzer, Formulacion, France) which measures the variation of backscattered and transmitted light with time through a glass cell containing the suspension. More details about this procedure were previously reported [19,20]. From these measurements, a Turbiscan Stability Index (TSI) ranging from 0 to 100 was estimated. Turbiscan Stability Index (TSI) is a mathematical parameter to compare the physical stability of different suspensions. A TSI value close to 0 indicates that the suspension shows very good stability, while a value of 100 represents the opposite, i.e. high sedimentation trend. TSI values were calculated using the computer program Easy Soft (Turbiscan LAB Stability™ Analyzer, Formulacion, France) from the Eq. (1):

$$TSI = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - X_{BS})^2}{n - 1}} \quad (1)$$

where: X_i is the mean backscattered light value for each time of measurement, X_{BS} is the average of X_i and n is the number of scans for the experiment.

2.2. Coatings preparation

Substrates used for this study were made of AISI-304 stainless steel with a disc geometry of 25 mm × 10 mm. Bond coats and top coats were obtained by using atmospheric plasma spraying (APS) and suspension plasma spraying (SPS) techniques, respectively. The equipment consisted of a monacathode gun (F4-MB, Sulzer Metco, Switzerland) with a 6 mm internal diameter anode operated by an industrial robot (IRB 1400, ABB, Switzerland). The commercial bond coat powder was AMDRY 997 (Oerlikon Metco, Wohlen, Switzerland), whose composition is based on NiCoCrAlTaY metallic alloy. The deposition parameters were recommended by the manufacturer. Before deposition, the substrates were grit-blasted using a black corundum, cleaned with ethanol and preheated at 150 °C to enhance bond coat adhesion.

SPS layers were sprayed using three different suspensions (10, 20 and 30 vol% of solid content) and three different spray distances (30, 40 and 50 mm) in order to examine the joint effect of both parameters on the resulting coatings while the other spray conditions used for deposition were the same for all the experiments as set out in previous

works [13,14]. The suspensions were injected into the plasma torch using a specific system developed by the Instituto de Tecnología Cerámica (ITC), consisting in a pressure container from which the liquid is pumped through a 150 μm diameter nozzle into the plasma torch. The substrates were fixed in a rotative sample holder with a perpendicular movement respect to the linear trajectory of the plasma spray [21].

2.3. Coatings characterisation

All microstructures were analysed on surface and cross-section using a field emission scanning electron microscope (SEM) (Quanta 200FEG, FEI Company, USA) to assess splats morphology, thickness, porosity and unmelted zones. Previously to observe the cross-section, all sprayed S/A/Z coatings were cut with a diamond cutting blade at very slow speed, in order to avoid coating damage. The cut pieces were cleaned and dried at a controlled temperature of 50 °C mounted with an epoxy resin (EpoFix Resin, Struers) and polished with abrasive grains down to 1 μm. Average values of thickness, porosity and amount of unmelted zones in the coatings were obtained by image analysis (Micro Image software, Olympus Optical Co GmbH, Germany, Europe) from twenty SEM images following a procedure set out elsewhere [13].

Phase composition of different coatings was determined by X-ray diffraction (XRD) with an Advance Diffractometer, BRUKER D8, Theta-Theta, Germany. The analysis was carried out with both feedstock and as-sprayed powder using Cu Kα radiation (λ = 1.54183 Å), energy settings of 40 kV and 40 mA for 2θ range between 5° to 90° with a scanning speed and step size of 10 s and 0.02° (2θ) respectively. Rietveld refinement analysis to quantify the different crystalline phases in the coating was carried out with DIFFRACplus TOPAS software supplied by BRUKER [22,23]. 5 wt% of fluorite was used as an internal standard to quantify the amorphous phase.

3. Results

3.1. Suspension feedstock preparation and characterisation

Concentrated multicomponent S/A/Z suspensions were prepared at 10, 20, and 30 vol% solids in deionised water with the optimised amounts of dispersant as reported above at different sonication times to assess the rheological behaviour. Density values were 1.40, 1.71 and 2.05 g/cm³ for 10, 20 and 30 vol% suspensions, respectively. The calculated viscosity values determined at the high shear rate of 1000 s⁻¹ from Fig. 1 were 3.4, 4.8 and 8.4 mPa·s for 10, 20 and 30 vol% suspensions, respectively. Another information obtained from flow curves is thixotropy (suspension thickening with time) which can be estimated from the area enclosed by the upper and lower curves of the shear stress vs shear rate diagram [24,25]. Thixotropy values for sonicated suspensions were almost negligible (lower than 30 Pa·s⁻¹ for 10 and 20 vol% suspensions and 330 Pa·s⁻¹ for 30 vol% suspension). Moreover, the thixotropic cycle disappeared when sonication was applied.

In Fig. 2, displays the sedimentation trend of the suspensions in terms of the TSI coefficient. On the one hand, the three suspensions increase their respective TSI values with time indicating that sedimentation trend rises. As expected, as the solids concentration grows, TSI values decrease at any time as a consequence of much higher particle interaction and agglomeration resulting in viscosity increase. However, the effect is hardly observed when the concentration goes from 10 vol% to 20 vol% while it is quite significant from 20 vol% to 30 vol%.

3.2. Coating microstructure

In Fig. 3, disc samples of the coatings obtained at different spray distances from the three solids content suspension feedstock can be observed. For any given solid concentration of the suspension feedstock and spray distance, some random dark regions on the surface of samples

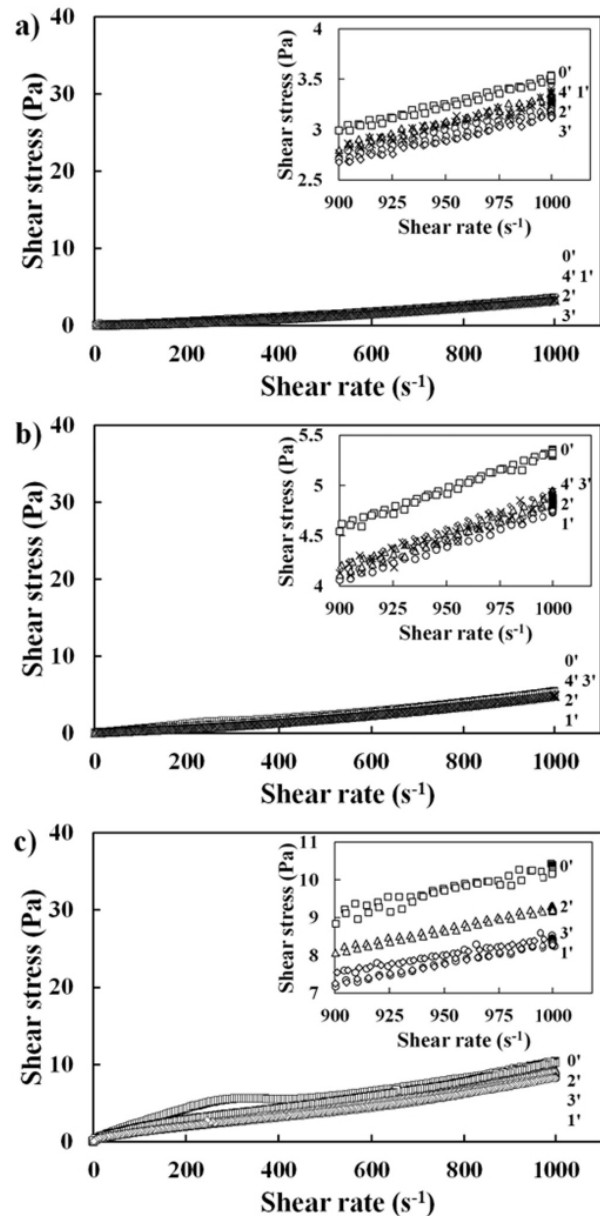


Fig. 1. Flow curves of S/A/Z multicomponent suspensions at 10, 20 and 30 vol% solids.

can be observed (particularly for higher solids content and shorter spray distance). Moreover, for the highest solid content (30 vol%) and the shortest spray distance (30 mm), a little delamination on the edge of the sample appeared.

In Fig. 4, the SEM surface microstructure of the nine coatings can be observed. This surface view allows to show that some coatings display an incipient cauliflower-like topography typically built-up during SPS process [26,27]. As observed in Fig. 4, the spray distance seems to exert some influence on the formation and growth of cauliflower-like topography.

Cross section micrographs of the coatings are displayed in Fig. 5. In the sprayed coatings section, the columnar structure is not well developed for any coating because it is probable that the plasma energy, and above all, the coating thickness may not be sufficient. Nevertheless, the

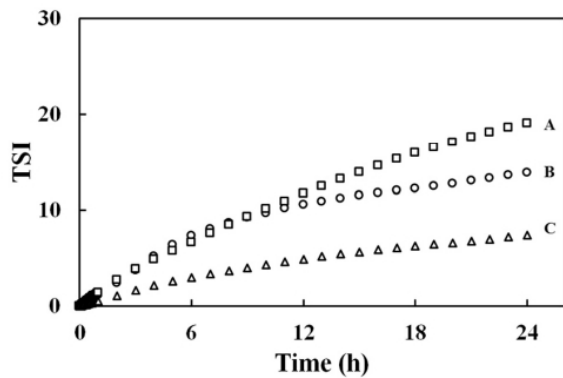


Fig. 2. Comparison of turbiscan stability index (TSI) in function of time for different suspensions. A: 10 vol%, B: 20 vol% and C: 30 vol%.

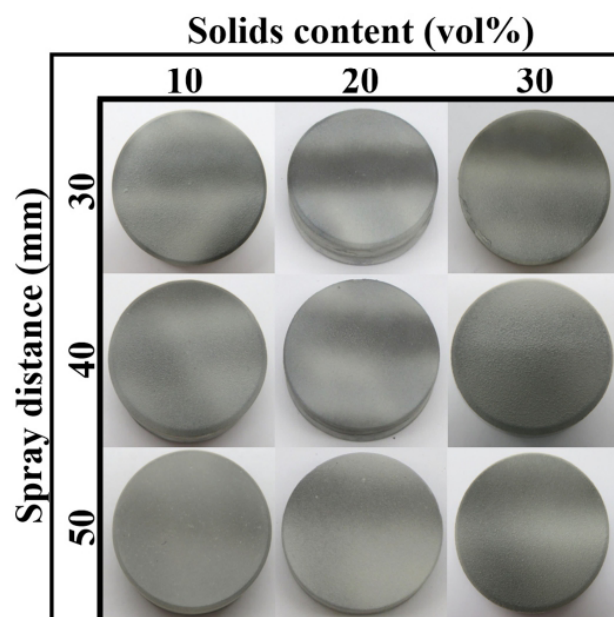


Fig. 3. Macroscopic view of the coatings obtained from the SPS deposition experiments.

columnar structure, seems to begin to form in the surface layers, in particular from the lowest solid concentration feedstocks (10 vol%) at the spray distances of 40 and 50 mm agreeing with the previous observation on cauliflower-like topographies set out above.

In Fig. 6, 3D diagrams of thickness, porosity and resolidified zones percentage in the coatings determined by image analysis are shown. The definition as well as the procedure for their determination have been reported in other works [14,28]. Fig. 6 shows that the solids content has a much greater influence on the growth of the coatings than the spray distance, while both variables influence in a similar way on porosity and resolidified zones.

3.3. Preservation of SiC in the coatings

Fig. 7 shows the XRD patterns of the as-sprayed coatings obtained from the 10, 20 and 30 vol% solid content suspensions at the same spray distance of 40 mm as well as the pattern of the feeding powder for comparison purposes. Similar patterns were obtained for the other two spray distances. The figure reveals that all coatings were practically identical, in terms of crystalline phase content.

Fig. 8 shows the magnification of XRD patterns in the 2θ range 33–37°, in order to determine if there were any differences among the coatings. Rietveld analysis results for α -SiC are presented in Table 1.

4. Discussion

4.1. Suspension feedstock preparation and characterisation

In previous work the evolution of zeta potential with pH of the three powders forming the mixture was studied [13]. The isoelectric points occurred at pH values of ~8, ~6, and 3.8 for Al_2O_3 , ZrO_2 , and SiC, respectively. Without polyelectrolyte, the zeta potential values of the oxides are low and have positive charge. When PAA dispersant is added a significant change of zeta potential occurs, decreasing to negative values with the addition of only 0.1 wt%. For contents higher than 0.2 wt% of PAA, the zeta potential value for both oxides remains stable, indicating that all the particles were efficiently coated by the dispersant. Therefore, 0.2 wt% of PAA was selected as optimum amount of dispersant. For the stabilization of SiC, Candelario et al. [18] determined that the addition of a PKV defloculant results in good stabilization for a wide range of defloculant content, although the maximum stability is reached for 1.5 wt% of PKV, therefore this amount was selected for suspension preparation.

The flow curves (shear stress vs shear rate) of the three suspensions are displayed in Fig. 1(a, b and c) for different sonication time, as it was observed that higher sonication times did not lead to lower viscosities, compared with 1 min of sonication that efficiently decreases viscosity. Therefore, as it can be seen, the three suspensions present a quasi-linear (typical for Newtonian liquids [29]) flow behaviour whereas viscosity increases (slope of the straight lines increases) with solid content. On the other hand, thixotropy values observed in all suspensions were very small and the diminution (and practically disappearance) of thixotropic cycle with sonication agrees with those findings reported elsewhere [16,24,30].

Assuming a maximum viscosity value of 20 mPas for the SPS process to proceed without suspension feeding problems [16], 30 vol% could be considered an upper limit for the feedstock addressed in this work.

For the SPS process, it is of special interest to analyse the suspension stability range without sedimentation or stability problems which could eventually lead to heterogeneous deposition. If we consider an index value of 5 as a guarantee of stability (very low sedimentation tendency), it can be seen that the suspension at 30 vol% could remain stable for longer than 12 h while the other two could be used till 6 h. In addition, in all cases the suspensions were easily redispersible by simple agitation, recovering their initial characteristics and homogeneity. In relation to the latter, it is worth remembering that the suspensions are subjected to continuous agitation during storage in the container of the SPS installation to avoid any sedimentation or agglomeration. All these results allow us concluding that suspensions could be used in the SPS process without sedimentation problems.

4.2. Coating microstructure

The surface darkening may appear due to an increase in the surface temperature which is favoured by spray distance decrease. A similar effect was observed for each spray distance when the solids concentration augmented since lower energy for water evaporation was required. On the other hand, light regions were influenced by trajectory of droplet particles in the periphery of plasma plume, which were not overheated during last spray step. Therefore, both variables (spray distance and suspension solids concentration) strongly affect the temperature received by the particles and the substrate. Nevertheless, specific combinations of these two parameters can contribute with an excess of energy as observed for the sample obtained with the shortest spray distance (30 mm) and the highest suspension solid concentration

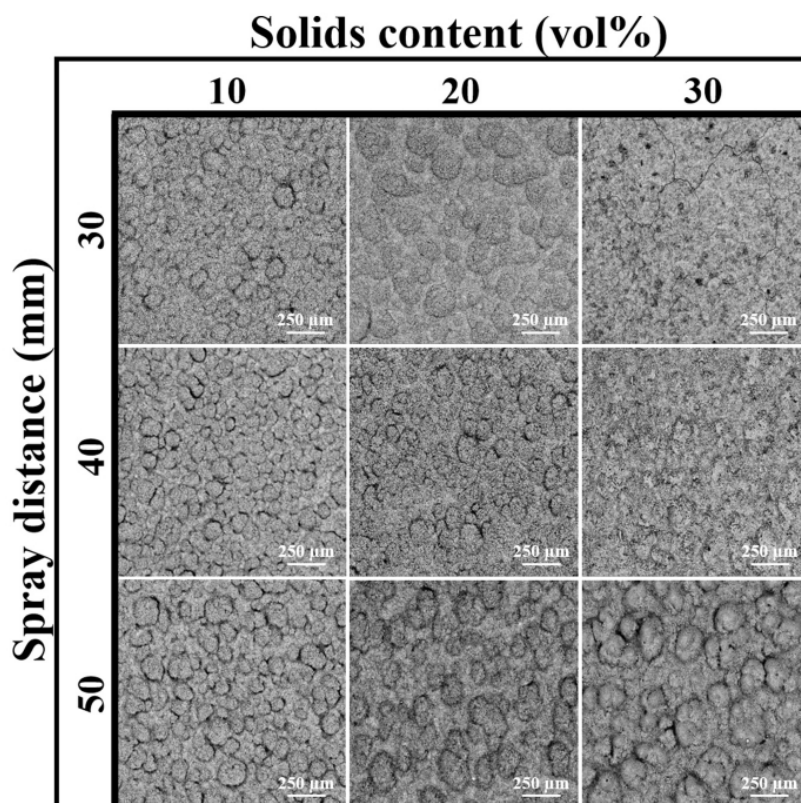


Fig. 4. SEM top surface micrographs obtained with the combination of spray distance and solids content in the suspension feedstock.

(30 vol%). Under these conditions an incipient delamination of coatings took place by thermal shock as observed in Fig. 3. Consequently, spray distance should carefully be adjusted for a specific solid concentration in the suspension feedstock. In fact, according to our previous experience with other applications, the darkening effect disappears as the spray distances increases, i.e. it is a visual effect basically associated with a too short spraying distance.

As reported in the literature, this cauliflower topography relates to the columnar structure observable through the cross-sectional area of thick SPS coatings [31,32]. Thus, VanEvery et al. have postulated a column development theory which basically relies on the suspension droplet trajectory in the plasma plume just before the final impact [27]. As proposed by these authors, cauliflower-like topography and consequently, columnar microstructures are induced by the deviation of the smallest particles (from 1 to 5 μm) for which trajectories follow the plasma flow modified at the substrate vicinity.

Hence, for a given solid content, cauliflower-like structures become more evident as the spray distance grows, making them particularly visible for the highest spray distance of 50 mm. These findings agree with those reported by Ganvir et al. in the light of the mentioned theory [33]. As shown by these authors, when the spray distance decreases the particles arrive at the substrate with higher velocity favouring planar deposition structure without cauliflower topography formation. On the other hand, the fact that the cauliflower-like structures were not plenty developed in most of the coatings, particularly those obtained at shorter spray distances confirms previous reported research which demonstrated the great difficulty of obtaining this type of microstructures by using high surface tension solvents such as water in the suspension feedstock [9,34].

Literature extensively reports the effect of diverse parameters such as substrate roughness, torch linear speed, torch energy or suspension feed rate on the formation of cauliflower-like topographies and

columnar structures [26,31,35]. The influence of solid content of suspension feedstock has been also addressed but few works deal with aqueous suspensions [9,16,34]. When observing Fig. 4 the cauliflower-like structure develops more clearly for solid contents lower than 20 vol%. This finding also agrees with previous literature [9,26,34]. According to these papers, the microstructure of the coatings becomes denser (planar) when solid content in the suspension feedstock grows as a consequence of coarser particles impacting the substrate. As reported by Curry et al., these coarser particles are produced by the higher suspension viscosity and mass concentration in the droplet as the solid concentration in the suspension feedstock augments [9].

The reasons set out above on the effect of spray distance and suspension solids content on cauliflower-like topography could also explain that coating sprayed from the highest solid content feedstock at the shortest spray distance (30 mm) gave rise to no cauliflower-like structure whereas this same feedstock sprayed at the longest sprayed distance (50 mm) resulted in large, isolated cauliflower-like agglomerates plenty of inter-cauliflower voids.

In Fig. 5 all coatings were produced under the same conditions except for spray distance and suspension solid content. For this reason, the strong effect of suspension solid content on the coating thickness was clearly observed, due to the high concentration of particles in the suspensions that favour much higher deposition of material per torch passing. On the contrary, spray distance hardly influenced coating thickness. Moreover, inter-pass boundary layers can be seen within the structure of the individual segments for solid contents above 20 vol%. The formation of these layers can be attributed to particle deposition in the semi-molten or re-solidified state leading to layers of higher porosity and resolidification origin.

As previously discussed, coating thickness (Fig. 6a) was not affected by the spray distance (i.e., 75, 72, and 70 μm for 30, 40, and 50 mm respectively, and 10 vol% suspensions). However, the solids content

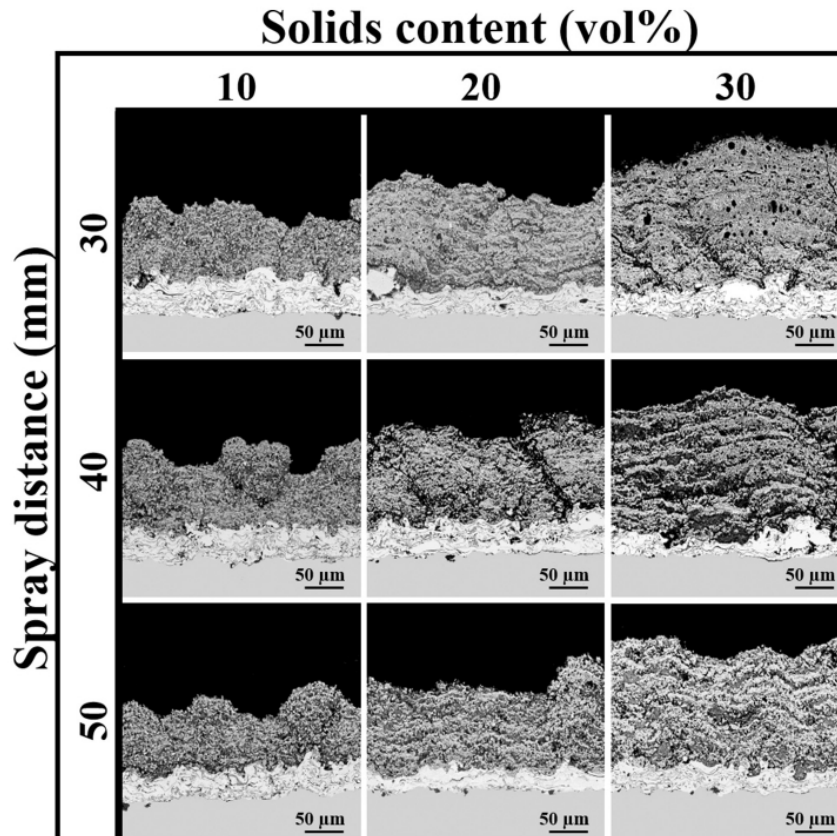


Fig. 5. SEM cross-section micrographs of the coatings obtained with interaction of spray distance and solid content.

dramatically impacted on coating thickness (i.e., 75, 110, and 150 μm for 10, 20, and 30 vol% respectively, and 30 mm of distance).

Fig. 6b shows that coating porosity increases as the solids content grows. In this way, the porosity is 5.5% at the lowest solid concentration and 6.5% at the maximum concentration for 30 mm distance, and the same effect is observed in other distances and solid contents (i.e., 5.6% to 14.4% for 40 mm and 8.2% to 15.1% for 50 mm). As expected, longer spray distance produced greater porosities. The effect observed on porosity with solid content contrasts with some previous literature reports. This is probably attributed to the solid contents in the suspension feedstock used in this research (from 10 vol% to 30 vol%, i.e. from ~34 wt% to ~66 wt%), which are much higher than those commonly employed in SPS processes (1–5 vol%) [9,26,35]. This high concentration could have produced an excess of particles in the plasma torch and therefore, lower number of molten particles. This reduced amount of molten particles favours that their impact on the substrate generates greater irregularities in coatings (voids and resolidified particles). This assumption can be confirmed by observing the Fig. 6c, where the effect produced by spray distance and solid concentration on the amount of resolidified particles can be appreciated that coincides with that observed on porosity. This is because at longer spray distance the particles show higher probability of leaving plasma torch periphery, therefore the cooling time for travelling particles grows. Fig. 6b and c reveal a clear parallelism between the effect of spray distance and suspension solid concentration on coating microstructure, confirming the observations discussed from the surface micrographs as well as the mechanism occurring during the formation of SPS layers.

Fig. 5 showed that increasing suspension solid concentration gave rise to an expected rise of coating thickness. However, it should be analysed whether the deposition efficiency is also affected or not. Thus,

Table 2 shows the deposition thickness and deposition efficiency (the ratio between the amount of solid fed into the plasma torch and solid deposited on the substrate). As it can be observed, the increase of particles in the suspension caused the decrease of the deposition efficiency. As a result of the higher solid concentration in suspensions, lower plasma jet energy was available for the heat treatment of individual particles resulting in reduced deposition efficiency. Nevertheless, the higher amount of solid when the suspension concentration increases counterbalances the aforementioned effect giving rise to larger deposition rate and, consequently, coating thickness as observed in Table 2.

4.3. Preservation of SiC in the coatings

As expected, Fig. 7 shows that tetragonal stabilised zirconia and corundum which comprise the coating matrix represent the major phases in all samples. Some monoclinic zirconia (baddeleyite) is also observed in the starting powder as reported elsewhere [32] but it practically disappears in the coatings due to the high jet temperatures.

The main peak of silicon carbide was difficult to observe in those XRD patterns because it was partially overlapped with alumina and zirconia peaks [14]. For this reason, Fig. 8 shows the XRD patterns scanned from $2\theta = 33^\circ$ to 37° since over this zone the highest intensity peak of silicon carbide, specifically at 35.65° , is located. Table 1 details the SiC content determined by Rietveld analysis as well as the percentage of SiC preserved in the coatings (referred as residual) regarding the amount contained in the feedstock powder (15 wt%). As it can be appreciated between 55 and 67 wt% of the initial silicon carbide is preserved (not decomposed) in the coatings. Besides, the solid content in the suspension feedstock does not appear to affect the preserved

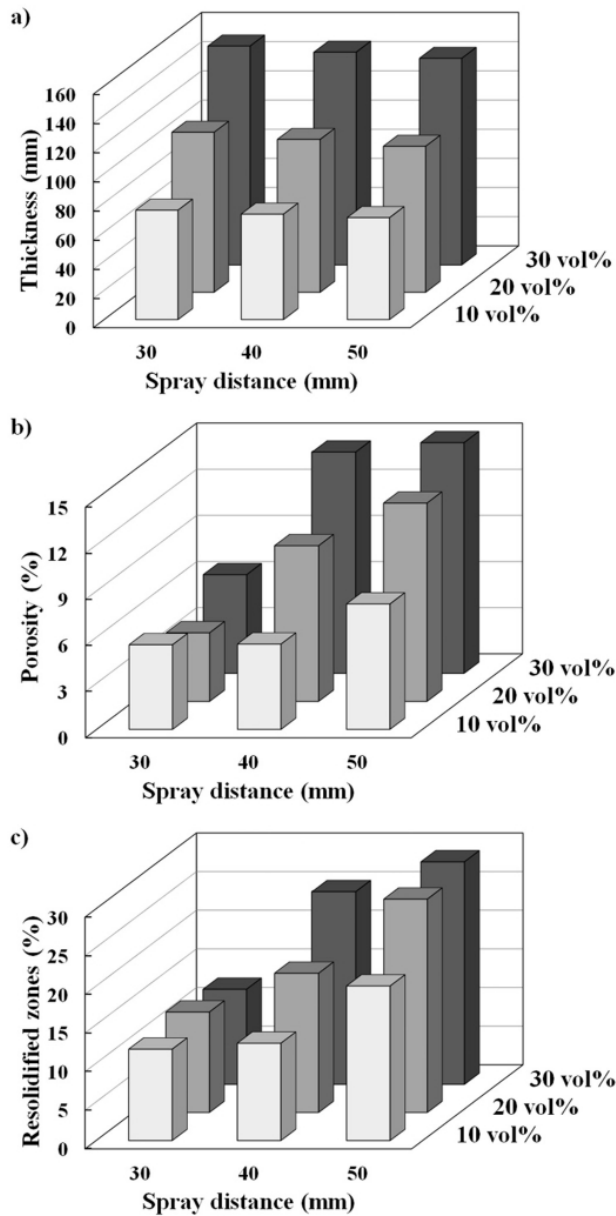


Fig. 6. Variation of thickness, porosity and amount of resolidified particles in the studied coatings with suspension solids content and spray distance.

amount of SiC. Similar findings were obtained by the authors in a previous paper [14]. Nevertheless, the amount of the preserved SiC in the coating found in this research is somewhat lower than that reported in the previous work as a consequence of the use of a much more accurate determination procedure (Rietveld method) in which the whole DRX pattern instead of isolated peaks were taken into account for the phase assessment. On the other hand, no indications of silicon carbide presumably oxidised to quartz during plasma deposition were detected in the XRD pattern. These results confirm that the SPS process, in combination with a pseudoeutectic oxide matrix (TZ-3YS and Al₂O₃) can be a useful tool to produce TBCs with SiC disperse phase since large amounts of the initial SiC particles were preserved in the final coatings. Ongoing research aims at increasing the proportion of silicon carbide preserved by adding some new compounds in the suspension feedstock.

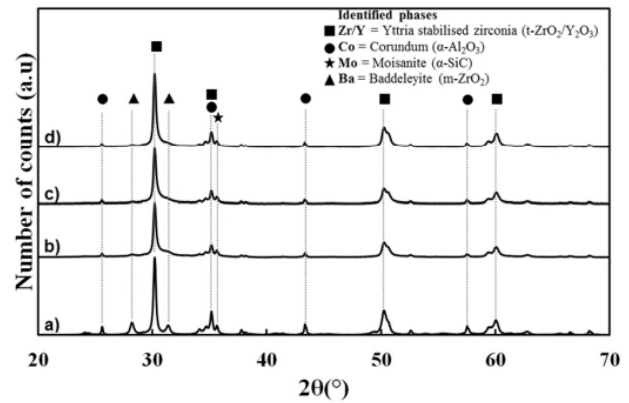


Fig. 7. XRD patterns of the feedstock powder as well as of the powders of coatings obtained from all conditions at the distance of 40 mm with 15 wt% of SiC. a) feedstock powder, b) 10 vol%, c) 20 vol% and d) 30 vol%.

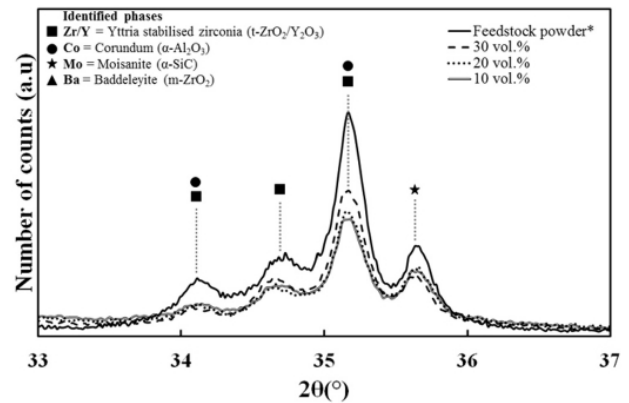


Fig. 8. Magnification of XRD patterns of samples in Fig. 7.

Table 1
SiC content in the feedstock and sprayed powders.

| Condition | Type | Crystalline phase (wt%) moissanite (α-SiC) | Residual* (%) |
|------------------|-----------------|---|------------------|
| Feedstock powder | Initial powder | 15 ± 1 | – |
| 10 vol% | Sprayed coating | 09 ± 1 | 58 |
| 20 vol% | Sprayed coating | 10 ± 1 | 67 |
| 30 vol% | Sprayed coating | 08 ± 1 | 55 |

* (SiC content in the sprayed coating/SiC content in the initial powder)*100.

Table 2
Values of deposition efficiency and deposition rate for all experiments.

| Solids content (vol %) | Spray distance (mm) | Deposition efficiency (%) | Deposition rate (µm/pass) | Coating thickness (µm) |
|------------------------|---------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------|
| 10 | 30 | 59 | 15 | 75 |
| | 40 | 56 | 14 | 72 |
| | 50 | 52 | 14 | 70 |
| 20 | 30 | 43 | 22 | 110 |
| | 40 | 38 | 21 | 108 |
| | 50 | 32 | 20 | 100 |
| 30 | 30 | 36 | 30 | 150 |
| | 40 | 35 | 29 | 146 |
| | 50 | 32 | 28 | 142 |

5. Conclusions

In this study, a better understanding of the dependence between the coating microstructure and some spraying conditions (spray distance and feedstock solid content) was targeted. For this purpose, three aqueous suspensions of TZ-3YS/Al₂O₃/SiC with different solid contents were prepared as feedstocks for SPS deposition. The multicomponent suspensions were characterised in terms of rheological behaviour. In this way, prepared suspensions displayed viscosities lower than 10 mPa·s with almost null thixotropy with 1 min of sonication.

Optimised suspension feedstocks were sprayed at the same spraying conditions onto AISI304 substrates in order to compare the effect produced by spray distance and feedstock solid content on coating microstructure. It was observed that the cauliflower-like structure intensifies when the distance increases and the solids content decreases. These findings were discussed on the basis of the theory of columnar microstructure development in SPS coatings. Hence, the results showed that both spray distance and suspension solid content had a strong influence on the coating microstructure due to the great impact of these variables on the energy supplied to particles and substrate during plasma operation. The effect of suspension viscosity in droplet generation also plays a role. Microstructural features observation revealed a significant influence of solid content on the coatings thickness (doubling the thickness from 75 to 150 µm when solid content grew from 10 to 30 vol%). Moreover, values of porosity and regions of resolidified particles increased when longer distances and higher suspension concentration were used. Finally, XRD Rietveld analysis showed that a large content of the starting silicon carbide (around 60%) was preserved in the final coatings, whereas no effect of suspension concentration on the amount of preserved phase was observed.

Acknowledgements

The authors of this work are grateful to support of Ministry of Economy, Industry and Competitiveness and FEDER Funds under the Grant no MAT2015-67586-C3-R, and the Research Promotion Plan of the Universitat Jaume I for the predoctoral fellowship (re. PREDOC/2017/51).

References

- D.R. Clarke, M. Oechsner, N.P. Padture, Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines, *MRS Bull.* 37 (2012) 891–898, <https://doi.org/10.1557/mrs.2012.232>.
- A. Guignard, Development of Thermal Spray Processes With Liquid Feedstocks, *Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Energie & Umwelt/Energy & Environment*, Jülich, Germany, 2012, <http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>.
- R. Gadow, M. Floristán, Future Development of Thermal Spray Coatings: Types, Designs, Manufacture and Applications, Woodhead publishing, 2015, <https://doi.org/10.1016/B978-0-85709-769-9.00011-7>.
- X.Q. Cao, R. Vassen, D. Stoeber, Ceramic materials for thermal barrier coatings, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 1–10, [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00129-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00129-8).
- E. Bakan, R. Vassen, Ceramic top coats of plasma-sprayed thermal barrier coatings: materials, processes, and properties, *J. Therm. Spray Technol.* 26 (2017) 992–1010, <https://doi.org/10.1007/s11666-017-0597-7>.
- W. Fan, Y. Bai, Review of suspension and solution precursor plasma sprayed thermal barrier coatings, *Ceram. Int.* 42 (2016) 14299–14312, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.063>.
- B. Bernard, A. Quet, L. Bianchi, A. Joulia, A. Malié, V. Schick, B. Rémy, Thermal insulation properties of YSZ coatings: suspension plasma spraying (SPS) versus electron beam physical vapor deposition (EB-PVD) and atmospheric plasma spraying (APS), *Surf. Coat. Technol.* 318 (2017) 122–128, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.010>.
- P. Carpio, E. Rayón, L. Pawlowki, A. Cattini, R. Benavente, E. Bannier, M. Salvador, E. Sánchez, Microstructure and indentation mechanical properties of YSZ nanostructured coatings obtained by suspension plasma spraying, *Surf. Coat. Technol.* 220 (2013) 237–243.
- N. Curry, K. VanEvery, T. Snyder, J. Susnjar, S. Björklund, Performance testing of suspension plasma sprayed thermal barrier coatings produced with varied suspension parameters, *Coatings* 5 (2015) 338–356, <https://doi.org/10.3390/coatings5030338>.
- P. Fauchais, M. Vardelle, A. Vardelle, S. Goutier, What do we know, what are the current limitations of suspension plasma spraying? *J. Therm. Spray Technol.* 24 (2015) 1120–1129, <https://doi.org/10.1007/s11666-015-0286-3>.
- D. Waldbillig, O. Kesler, The effect of solids and dispersant loadings on the suspension viscosities and deposition rates of suspension plasma sprayed YSZ coatings, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 2098–2101, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.11.027>.
- F. Tarasi, M. Medraj, A. Dolatabadi, J. Oberster-Berghaus, C. Moreau, Effective parameters in axial injection suspension plasma spray process of alumina-zirconia ceramics, *J. Therm. Spray Technol.* 17 (2008) 685–691, <https://doi.org/10.1007/s11666-008-9259-0>.
- V. Carnicer, C. Alcazar, E. Sánchez, R. Moreno, Aqueous suspension processing of multicomponent submicronic Y-TZP/Al₂O₃/SiC particles for suspension plasma spraying, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 2430–2439, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.01.006>.
- V. Carnicer, M.J. Orts, R. Moreno, E. Sánchez, Microstructure assessment of suspension plasma spraying coatings from multicomponent submicronic Y-TZP/Al₂O₃/SiC particles, *Ceram. Int.* 44 (2018) 12014–12020, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.186>.
- T. Ouyang, X. Fang, Y. Zhang, D. Liu, Y. Wang, S. Feng, T. Zhou, S. Cai, J. Suo, Enhancement of high temperature oxidation resistance and spallation resistance of SiC-self-healing thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.* 286 (2016) 365–375, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.12.054>.
- P. Carpio, M.D. Salvador, A. Borrell, E. Sánchez, R. Moreno, Alumina-zirconia coatings obtained by suspension plasma spraying from highly concentrated aqueous suspensions, *Surf. Coat. Technol.* 307 (2016) 713–719, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.09.060>.
- V.M. Candelario, F. Guiberteau, R. Moreno, A.L. Ortiz, Aqueous colloidal processing of submicrometric SiC plus Y₂Al₂O₁₂ with diamond nanoparticles, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 2473–2482, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.04.016>.
- V.M. Candelario, M.I. Nieto, F. Guiberteau, R. Moreno, A.L. Ortiz, Aqueous colloidal processing of SiC with Y₂Al₂O₁₂ liquid-phase sintering additives, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 1685–1694, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.01.030>.
- O. Burgos-Montes, R. Moreno, Stability of concentrated suspensions of Al₂O₃-SiO₂ measured by multiple light scattering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 603–610, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.07.044>.
- M. Wiśniewska, Influences of Polyacrylic Acid Adsorption and Temperature on the Alumina Suspension Stability, 198 (2010), pp. 258–266, <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2009.11.016>.
- E. Bannier, G. Darut, E. Sánchez, A. Denoirjean, M.C. Bordes, M.D. Salvador, E. Rayón, H. Ageorges, Microstructure and photocatalytic activity of suspension plasma sprayed TiO₂ coatings on steel and glass substrates, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2011) 378–386, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.07.039>.
- R.A. Young, *The Rietveld Method*, International Union of Crystallography Monographs on Crystallography, Oxford, Oxford, 1996.
- A.L. Ortiz, F. Sánchez-Bajo, N.P. Padture, F.L. Cumbreña, F. Guiberteau, Quantitative polytype-composition analyses of SiC using x-ray diffraction: a critical comparison between the polymorphic and the Rietveld methods, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1237–1248, [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00332-0](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00332-0).
- T. Molina, M. Vicent, E. Sánchez, R. Moreno, Dispersion and reaction sintering of alumina-titania mixtures, *Mater. Res. Bull.* 47 (2012) 2469–2474, <https://doi.org/10.1016/j.jmaterresbull.2012.05.016>.
- P. Carpio, R. Moreno, A. Gómez, M.D. Salvador, E. Sánchez, Role of suspension preparation in the spray drying process to obtain nano/submicrostructured YSZ powders for atmospheric plasma spraying, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 237–247, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.08.008>.
- P. Sokolowski, S. Kozerski, L. Pawlowki, A. Ambroziak, The key process parameters influencing formation of columnar microstructure in suspension plasma sprayed zirconia coatings, *Surf. Coat. Technol.* 260 (2014) 97–106, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.08.078>.
- K. Vanevery, M.J.M. Krane, R.W. Trice, H. Wang, W. Porter, M. Besser, D. Sordelet, J. Ilavsky, J. Almer, Column formation in suspension plasma-sprayed coatings and resultant thermal properties, *J. Therm. Spray Technol.* 20 (2011) 817–828, <https://doi.org/10.1007/s11666-011-9632-2>.
- P. Carpio, A. Borrell, M.D. Salvador, A. Gómez, E. Martínez, E. Sánchez, Microstructure and mechanical properties of plasma spraying coatings from YSZ feedstocks comprising nano- and submicron-sized particles, *Ceram. Int.* 41 (2015) 4108–4117, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.11.106>.
- R. Moreno Botella, *Reología de suspensiones cerámicas*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2005.
- M. Vicent, E. Sánchez, I. Santacruz, R. Moreno, Dispersion of TiO₂ nanopowders to obtain homogeneous nanostructured granules by spray-drying, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 1413–1419, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.01.026>.
- B. Bernard, L. Bianchi, A. Malié, A. Joulia, B. Rémy, Columnar suspension plasma sprayed coating microstructural control for thermal barrier coating application, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 1081–1089, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.11.018>.
- R. Musalek, J. Medricky, T. Tesar, J. Kotlan, Z. Pala, F. Lukac, K. Illkova, M. Hlina, T. Chraska, P. Sokolowski, N. Curry, Controlling microstructure of Ytria-stabilized zirconia prepared from suspensions and solutions by plasma spraying with high feed rates, *J. Therm. Spray Technol.* 26 (2017), <https://doi.org/10.1007/s11666-017-0622-x>.
- A. Ganvir, N. Curry, S. Björklund, N. Markocsan, P. Nylén, Characterization of microstructure and thermal properties of YSZ coatings obtained by axial suspension plasma spraying (ASPS), *J. Therm. Spray Technol.* 24 (2015) 1195–1204, <https://doi.org/10.1007/s11666-015-0263-x>.
- A. Ganvir, R.F. Calinas, N. Markocsan, N. Curry, S. Joshi, Experimental visualization of microstructure evolution during suspension plasma spraying of thermal barrier coatings, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2018) 470–481, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.09.023>.
- P. Sokolowski, P. Nylén, R. Musalek, L. Łatka, S. Kozerski, D. Dietrich, T. Lampke, L. Pawlowki, The microstructural studies of suspension plasma sprayed zirconia coatings with the use of high-energy plasma torches, *Surf. Coat. Technol.* 318 (2017) 250–261, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.03.025>.

ARTÍCULO 4

FEASIBILITY OF INCORPORATING SILICA AEROGEL IN ATMOSPHERIC PLASMA SPRAYING COATINGS

AUTORES: V. Carnicer, E. Cañas, M.J. Orts, E. Sánchez

REVISTA: Ceramics International 47 (2021) 26157 – 26167

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.023>

PALABRAS CLAVE: Aerogel; Suspension; Spray-drying; Thermal barrier coating; Atmospheric plasma spraying

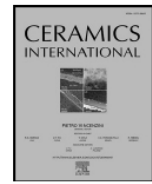
RESUMEN: Este estudio pretende demostrar la viabilidad del desarrollo de recubrimientos cerámicos de circonita con la incorporación de partículas de aerogel de sílice, que presentan excelentes propiedades aislantes. Así, se pretende encontrar una metodología adecuada para dispersar las partículas de aerogel, que son fuertemente hidrofóbicas, en un medio acuoso. En el estudio se ha realizado una doble caracterización reológica, por un lado, para adecuar la dispersión de las partículas de aerogel y, por otro, para caracterizar las diferentes suspensiones compuestas por aerogel de sílice y óxido de circonio, que se pretendía secar por atomización. Se abordaron suspensiones con contenidos en aerogel que iban del 2% al 98% en volumen. Además, los polvos secados por atomización se caracterizaron en términos de fluidez y se proyectaron por proyección térmica de plasma. Se examinó la microestructura de los recubrimientos obtenidos y se determinó su conductividad térmica. Los resultados mostraron que es posible dispersar las partículas de aerogel en un medio acuoso y obtener suspensiones estables de partículas de aerogel y óxido de circonio. Los recubrimientos obtenidos por proyección térmica por plasma atmosférico de los polvos secados por atomización mostraron diferencias microestructurales apreciables al incorporar partículas de aerogel y se incrementó el efecto aislante, ya que disminuía su conductividad térmica, respecto los recubrimientos sin aerogel.



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Ceramics International

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ceramint

Feasibility of incorporating silica aerogel in atmospheric plasma spraying coatings

V. Carnicer*, E. Cañas, M.J. Orts, E. Sánchez

Instituto Universitario de Tecnología Cerámica (IUTC), Universitat Jaume I, 12006, Castellón, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Aerogel
Suspension
Spray-drying
Thermal barrier coating
Atmospheric plasma spraying

ABSTRACT

This study aims to demonstrate the feasibility of developing zirconia ceramic coatings with the incorporation of silica aerogel particles, which exhibit outstanding insulating properties. Thus, the research aims to find a suitable methodology to disperse aerogel particles, which are strongly hydrophobic, in an aqueous medium. In the study, a double rheological characterisation was carried out, firstly, to adapt the dispersion of the aerogel particles and, secondly, to characterise the different suspensions made up of silica aerogel and zirconia to be atomised. Aerogel additions ranging from 2% to 98% in volume were addressed. Spray-dried powders were characterised in terms of flowability. Finally, coatings microstructure was examined, and their thermal conductivity determined. The results showed that it is possible to disperse aerogel particles in an aqueous medium and to obtain stable suspensions together with the addition of zirconia. Suitable spray-dried powders were then produced in all the cases. On the other hand, coatings obtained by atmospheric plasma spraying showed appreciable microstructural differences with the addition of aerogel particles and their insulating effect is evident in the thermal tests, with their improved (decreased) thermal conductivity.

1. Introduction

Atmospheric plasma spraying (APS) is a technique that has been implemented in industry for decades to obtain thick coatings with very diverse applications that range from protecting metal surfaces against abrasion and corrosion at high temperatures to obtaining bioactive coatings on prostheses for the human body [1,2]. One of the most widespread applications is that of thermal barrier coatings (TBCs) whose purpose is to protect engine and turbine components against corrosion and thermal degradation of combustion gases at very high temperatures [3,4]. Given the importance of this application, research into TBCs has largely grown in last years. This research tries to give answer to the challenges that the turbine engines face at the present time, like increasing the energy efficiency and its time of service. The most used material for making TBCs is yttria partially stabilised tetragonal polycrystalline zirconia (Y-TZP), due to its excellent structural and functional properties: resistance to temperature and corrosion by hot gases, resistance to thermal shock and low thermal conductivity [4–6]. However, the increasing demand for performance and durability to which turbine engines are subjected makes it necessary to continuously

improve this type of coating. Thus, in recent years different researchers have developed intense activity based on the addition of other components such as simple (alumina, silica, ceria) or complex oxides (pyrochlores, perovskites or hexaaluminates, among others) that aim to improve the properties of zirconia TBCs, such as increasing their resistance to thermal shock and/or reducing their thermal conductivity [7, 8]. With this same objective and maintaining the zirconia composition of TBC, new microstructures have been produced by using liquid feedstocks (suspensions or precursor solutions) in plasma spray [9,10] or multilayer and functionally graded coatings have been prepared [11, 12]. More recently, it has been reported that new functionalities can be introduced into TBCs to extend its service life, such as the self-healing function [13,14]. The progress of all this research is more than evident, however, the irruption of a new generation of TBCs to replace all or part of the zirconia coatings is still to come.

A route that has been little explored to date is the use of materials that can contribute to the improvement of the thermal insulation of the coating without significantly compromising the other properties required by the TBC. Thus, aerogels are one of the materials with the highest thermal insulation efficiency, being silica the most common of

* Corresponding author.

E-mail addresses: victor.carnicer@itc.uji.es (V. Carnicer), eugeni.canas@itc.uji.es (E. Cañas), mariajose.orts@itc.uji.es (M.J. Orts), enrique.sanchez@itc.uji.es (E. Sánchez).

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.023>

Received 8 April 2021; Received in revised form 31 May 2021; Accepted 2 June 2021

Available online 7 June 2021

0272-8842/© 2021 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

Table 1

Some characteristics of the aerogel IC3100 and TZ – 3 YS powder samples used in this research.

| Characteristics | Aerogel IC3100 | TZ – 3 YS |
|--|------------------|------------------|
| Size range (m) · 10 ⁻⁶ | 2–40 | 0.1–1.4 |
| Density (kg · m ⁻³) | 120–150 | 6050 |
| Surface area (m ² · kg ⁻¹) · 10 ⁻³ | 600–800 | 5–9 |
| Thermal conductivity (W · m ⁻¹ · K ⁻¹) | 0.012 (at 298 K) | 2.010 (at 298 K) |

them all. Silica aerogels are materials with unusual properties, such as an extraordinary specific surface area (500 · 10³–1000 · 10³ m² kg⁻¹), ultra-high porosity (around 80–99%), extremely low density (<5 kg m⁻³), very low thermal conductivity (<5 · 10⁻³ W m⁻¹ K⁻¹), ultra-low dielectric constant (between 1 and 2) and a low refractive index (approximately 1.05) [15–19]. This compendium of properties has given rise to intense scientific activity since its discovery back in the 1930s, with a view to developing materials that could be scaled to industry. Thus, a large number of commercial applications in high-tech industries have been documented, such as insulation in thermal windows, acoustic barriers, superconductors or catalytic supports [20–22]. The synthesis of silica aerogel always involves three stages: preparation of the gel, ageing and drying under supercritical conditions. In recent years, the study of the drying process at atmospheric pressure has been intensified, which would greatly facilitate the scaling and marketing of the material [22, 23].

The excellent thermal insulation capacity of silica aerogel allows to think about its possible application in thermal spray coatings where this property is of special interest, as for example in TBCs. However, to date, hardly any work has been reported where this approach has been addressed. One of the reasons, could be the enormous difficulty involved in handling a powder with the characteristics described above, which, a priori, cannot be directly fed into a plasma torch. Only some work has been found in which an attempt has been made to mix silica aerogel with other materials to develop suitable powder feedstocks for thermal spray. Applying an experimental design to the atomisation process, *Bheekhun* et al. tried to optimise the atomisation conditions in order to obtain granulated silica powders that could be used in plasma spray. The atomisation was performed using different mixtures of silica aerogel with Y-TZP, obtaining granulated powders that, a priori, could be successfully sprayed, although they did not manufacture coatings with these granulated powders [24]. In a similar work, *Mohd-Zulkifli* et al. dealt with the atomisation of aerogel samples [25], in this case without mixing with any other material, with a view also to their application in thermal spraying coatings, obtaining agglomerated powders that did not spray either. In another investigation [26], these same researchers performed mixtures of aerogel with silica and boron glass microspheres in order to obtain feed powders for plasma spraying with adequate flowability, but they also did not spray them.

From the above, it is concluded that, although silica aerogel seems to have attracted the interest of the scientific community for its use in the manufacture of coatings by thermal spraying, this interest has not yet materialized in the preparation of coatings, addressing to date only the preparation of the feedstock. The reason is probably, as mentioned above, the enormous difficulty involved in the handling and incorporation of aerogel, either in powder or suspension form, into a thermal spray torch.

Therefore, this research addresses, the reconstitution of silica aerogel and Y-TZP powders by an atomisation process, and, for the first time, the subsequent thermal deposition by atmospheric plasma spraying of the resulting atomised powders. Y-TZP has been chosen as the raw material for mixing with silica aerogel because of the possible application of this material to the preparation of TBCs. The research includes the preparation and characterisation of the aqueous suspensions, the atomisation process, the characterisation of the resulting powders, and deposition and microstructural characterisation of plasma sprayed coatings.

2. Experimental

2.1. Feedstocks preparation and characterisation

A commercial silica aerogel powder supplied by Cabot Speciality Chemicals (Enova® Aerogel IC3100, Cabot Speciality Chemicals, Belgium) was used. Table 1 shows some of the characteristics of this powder according to the information provided by the manufacturer. Micrographs at different magnifications of this material are also shown in Fig. 1. To obtain silica aerogel and zirconia mixtures, a submicron zirconia powder supplied by Tosoh Co. (TZ-3YS, Tosoh Co., Japan), commonly used in TBC coatings, was employed. Some characteristics of this material are also shown in Table 1.

Initially, a suspension of silica aerogel in water was addressed at 25 vol%. As the aerogel particles employed in this study display strong hydrophobic character and high specific surface area, a non-ionic surfactant mostly composed of a polyether-modified siloxane (BYK-347, BYK Additives & Instruments, Germany) was used to facilitate the preparation of an aqueous suspension. The surfactant ratio was optimised based on viscosity and surface tension measurements. For that purpose, aliquots of water containing only three different quantities of BYK-347 referred to the amount of water (0%, 1% and 10% all percentages in weight) were prepared and tested with a rotational rheometer (CVO 120, Bohlin Instruments, Great Britain), using a double-gap system and a shear rate of 500 s⁻¹, and a plate-cone tensiometer using the plate element (KRÜSS K12, KRÜSS GmbH, Germany). Once the amount of surfactant has been determined, the suspensions containing only aerogel particles were subjected to different times of sonication in order to evaluate their rheological behaviour for subsequent mixing with Y-TZP powders.

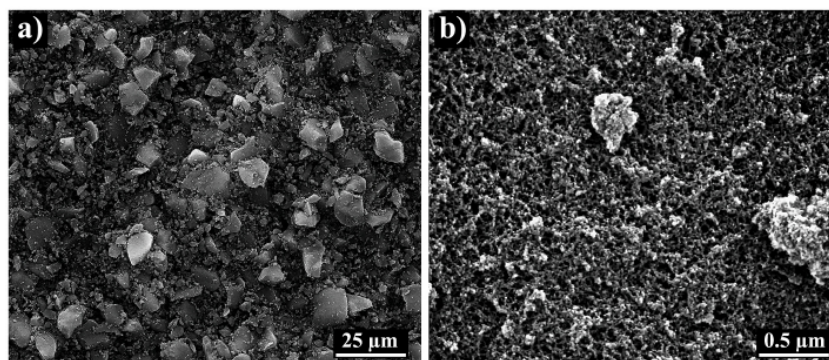


Fig. 1. Micrographs at different magnifications of silica aerogel sample used in the research. a) different silica aerogel particles and b) silica aerogel particle surface.

Table 2
Prepared suspensions at 25 vol% with different proportions of Y-TZP (Z) and silica aerogel (A) powders.

| Suspension reference | Composition of the total solid (vol%) | |
|----------------------|---------------------------------------|----------------|
| | Y - TZP | Silica aerogel |
| 100Z - 0A | 100 | – |
| 98Z - 2A | 98 | 2 |
| 70Z - 30A | 70 | 30 |
| 2Z - 98A | 2 | 98 |

Then, concentrated stable suspensions at 25 vol% were prepared mixing different proportions of silica aerogel and Y-TZP powders, thus covering coatings in which aerogel particles will act as a minor (dispersed) phase in a Y-TZP matrix against a mixture in which silica aerogel will be the major component (matrix). For comparison purposes, a suspension only with Y-TZP powder was prepared to assess the effect of the aerogel on the coatings. Specifically, the mixtures are detailed in Table 2, as well as the reference of each suspension.

The modus operandi for the preparation of the different mixtures in this work was: first, a stable aqueous Y-TZP suspension was prepared following the route set out in a previous research [27]. Secondly, the optimised amount of BYK-347 was added drop by drop to the stable Y-TZP suspension under mechanical stirring, and finally, the silica aerogel powders were slowly added to the suspension until all ingredients were completely homogenised.

The suspensions were characterised from the rheological point of view. The rheological study, performed at 298 K and using the same rheometer with the same double – gap system as in the case of the selection of the amount of BYK – 347, was done controlling the shear rate (CR) by loading it from 0 to 500 s⁻¹ in 5 min, maintaining the shear rate at 500 s⁻¹ for 1 min and downloading it from 500 to 0 s⁻¹ in 5 min.

Then, the feedstocks were spray-dried in an atomiser (Mobile Minor, Gea Niro, Denmark) with a drying capacity of 7 kg water/h, in order to obtain reconstituted powders (granules) suitable for its application in plasma spraying. Each feedstock was introduced into the chamber of the atomiser using a pneumatic nozzle at constant flow. The employment of this atomiser implies working in counter current since the nozzle is in the lower part of the chamber and the entry of hot air is made through the upper area of the chamber, thus achieving a longer residence time of the drops in the chamber interior and greater drying efficiency. Concerning the parameters employed for the atomisation step (air flow rate and pressure, feedstock flow rate, inlet gas temperature and nozzle diameter), these were chosen for each suspension based on the height of the droplet column inside the chamber, so that it reached its maximum height and thus, the residence time of the droplets was as long as possible.

All powders resulting from the atomisation step were characterised

in accordance with its size and flowability. The agglomerate size distribution was determined by image analysis software (MicroImage, Olympus Optical Co., Germany). For that purpose, 20 different micrographs of each powder were taken with field emission gun environmental scanning electron microscope (FEG-ESEM, QUANTA 200FEG, FEI Company, USA). Then, the micrographs were treated with the software to determine the total number of agglomerates and its diameter per micrograph to assess the average agglomerate size and the agglomerate size distribution. The micrographs of the atomised powder samples were also employed to analyse their morphology. Likewise, the flowability of the atomised powders was determined from two methods: Hausner ratio test (HR) and angle of repose test (α_M) [28–30]. HR is defined as the quotient of the tapped density (ρ_t) to the bulk (or poured) density of the powder (ρ_o), and as it represents a very simple method (Fig. 2a), it is extensively used in the thermal spraying field [29]. Angle of repose was also determined as a complementary measurement for HR. To determine this parameter, an aliquot of each powder was introduced in a truncated cone plastic container Fig. 2b). Then, the inner part of the container was unlocked, which caused the powder sample to free fall onto a flat and polished metallic surface resulting in a cone of powder. Different runs were done for each powder sample, and for each run several pictures of the powder cone were taken to determine the angle of repose with image analysis software as shown in (Fig. 2b).

2.2. Coatings preparation and characterisation

Once the agglomerated feedstocks were developed and fully characterised, they were plasma sprayed to obtain coatings. The APS facility is comprised by a mon cathode plasma torch (F4-MB, Oerlikon Metco, Switzerland), coupled to a six-axis robot (IRB 1400, ABB, Switzerland),

Table 3
Plasma spraying parameters used for the bond coat powder and the spray – dried agglomerates prepared in this research.

| Parameters | Bond coat | Z/A agglomerates |
|--|-----------|------------------|
| Argon flow rate (slpm ^a) | 65 | 35 |
| Hydrogen flow rate (slpm ^a) | 8 | 12 |
| Intensity (A) | 650 | 600 |
| Stand – off distance (m)·10 ³ | 145 | 80 |
| Traverse robot speed (m·s ⁻¹) | 1 | 1 |
| Number of scans | 2 | 10 |
| Scan step (m)·10 ³ | 2 | 4 |
| Nozzle diameter (m)·10 ³ | 1.5 | 1.8 |
| Carrier gas flow rate (slpm ^a) | 2 | 3 |
| Powder flow rate (kg·s ⁻¹)·10 ⁴ | 6.7 | 7.5 |
| Preheating (K) | 423 | – |

^a Slpm: standard litre per minute.

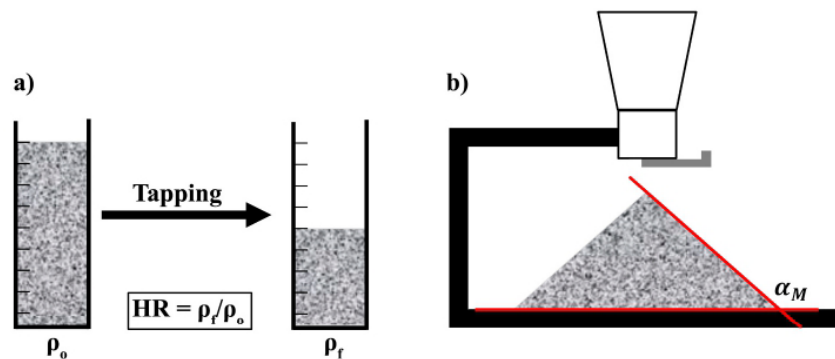


Fig. 2. Diagram of the procedures employed for the characterisation the flowability of the agglomerate powders: a) refers to the Hausner ratio procedure and b) refers to the angle of repose procedure.

which uses argon and hydrogen as primary and secondary plasma gases, respectively. The feeding system is a commercial one (Twin-120A, Oerlikon Metco, Switzerland), in which the powder contained in the hopper is fed into the plasma plume by pneumatic transport using argon as carrier gas.

The substrates used were rectangular sheets of 0.1×0.03 m and $3 \cdot 10^{-3}$ m of thickness made of AISI type 304 stainless steel. Prior to the coating deposition process, the surface of the substrates was grit-blasted using black corundum with a pressure of 4.2 bar, until a total surface roughness of approximately $2 \mu\text{m}$, and then cleaned with ethanol in an ultrasonic bath. Moreover, an intermediate layer known as bond coat, was sprayed between the substrate and the final coating to enhance its adhesion. The bond coat was deposited by APS from commercial metallic alloy powder (Amdry 997, Oerlikon Metco, Switzerland). The spraying parameters used for its deposition are shown in Table 3 which were given by the supplier. Finally, the different agglomerated powders were sprayed onto the bond coat by APS using the parameters shown in Table 3. These parameters were the same as those employed in the deposition of TBCs from Y-TZP agglomerated powders by APS, extracted from previous research [31,32].

The coatings obtained were inspected with FEG – ESEM on the surface and in cross-section to examine their microstructure. For cross section examination, coatings were cut, mounted in an epoxy resin and polished with different clothes decreasing the grain size of the polishing agent. The resulting cross section micrographs were also employed to estimate the thickness and porosity of the coatings by image analysis (MicroImage). Moreover, qualitative analysis by energy-dispersive X-ray microanalysis (EDX, Genesis 7000 SUTW, EDAX, USA) was performed on different areas of the coatings and the crystalline phases present in the coatings were identified by means of X-ray diffraction (XRD, Advance diffractometer, Bruker Theta – Theta, Germany) using $\text{Cu K}\alpha$ radiation.

Furthermore, powder sprayed during the thermal spraying process was collected to determine the chemical composition of the coating. The determination of the chemical composition was performed with a PANalytical model AXIOS X-ray fluorescence wavelength-dispersive spectrometer, with 4 kW power and Rh tube, fitted with flow, scintillation and sealed detectors, and eight analysing crystals: LIF200, LIF220, Ge 111, TLAP, InSb 111-C, PET 002, PX1 and PX7”.

Finally, all top coatings were thermally characterised. For this purpose, the thermal conductivity of the coatings for a range of temperatures from 298 K to 1273 K was calculated through the following equation:

$$\lambda(T) = \alpha(T) \cdot c_p(T) \cdot \rho \quad (1)$$

where λ is the thermal conductivity ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), α is the thermal diffusivity ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$), c_p the specific heat ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) and ρ is the bulk density ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$).

The different parameters of eq. (1) were calculated previously. Thus, thermal diffusivity values were measured with a laser flash equipment (LFA 467 HT Hyperflash, Netzsch, Germany) employing a specific software (Proteus Analysis, Netzsch, Germany). For the measurements, the same procedure described in a previous work [33] has been followed, where some samples with a three layer configuration (substrate, bond coat and ceramic layer) were cut in squares (0.01×0.01 m) and covered by a thin layer of graphite aerosol spray to enhance the absorbance and to avoid reflectivity of the surface of metallic substrate. For each temperature, three samples of each coating were tested, and for each combination of sample and studied temperature between 5 and 10 laser beam shots were made, and all findings were averaged.

Concerning the determination of the specific heat, this parameter was measured by means of differential scanning calorimetry (DSC, STA 449C, Netzsch, Germany). For that purpose, each raw material (Y-TPZ and silica aerogel powders) was placed in a platinum crucible inside the DSC. The measurements were carried out in a mixed atmosphere of air

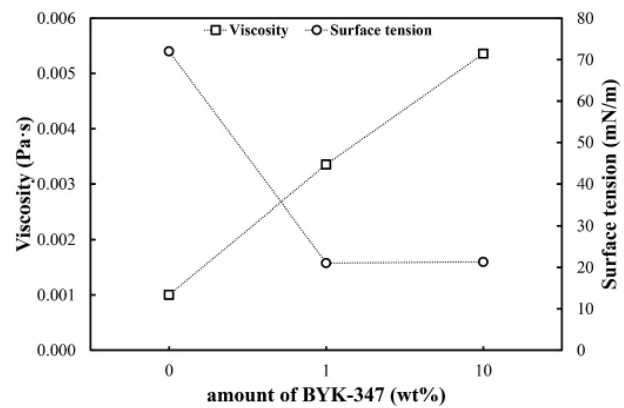


Fig. 3. Variation of water viscosity and water surface tension as a function of the amount of surfactant (BYK-347) added.

and argon. Each raw material was heated from room temperature to 313 K with a heating rate of 3 K min^{-1} , maintained at 313 K for 10 min, then taken from 313 K to 1273 K with a heating rate of 5 K min^{-1} and finally maintained at 1273 K for 10 min.

The specific heat capacity values of Y-TZP/SiO₂ mixtures at various temperatures were calculated from the rule of mixtures, according to the experimental values of the raw material powders.

Regarding the bulk density of the coating, it was calculated theoretically through equation (2) [33].

$$\rho = \rho_s \cdot (1 - p) \quad (2)$$

where ρ is the bulk density of the coating ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), ρ_s is the real density of the solid material ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) and p is the porosity of the coating. As in the case of the determination of the heat capacity, since the solid material is composed of a mixture of two components, ρ_s was determined by the law of mixtures from the real density of each component, i.e., Y-TZP and silica aerogel.

3. Results and discussion

3.1. Preparation and characterisation of silica aerogel aqueous suspensions

As described above, aerogel particles have a strong hydrophobic character together with a high specific surface area, which increases the difficulty of dispersing such particles in water. Thus, the addition of a surfactant was necessary. Fig. 3 shows the variations in surface tension and viscosity at a shear rate of 500 s^{-1} , as a function of the amount of surfactant added (BYK-347). As can be seen, an addition of 1 wt% is sufficient to minimise the surface tension of the water and, at the same time, the viscosity of the mixture remains virtually unchanged, which will favour the wettability of the aerogel particles, while maintaining a low suspension viscosity. For that reason, 1 wt% additive will be the proportion used in all experiments. In Fig. 4, the effectiveness of the surfactant was checked with the selected proportion of additive. For this purpose, three different suspensions were prepared, without additive, with additive, and with additive and 1 min of sonication (US). The results show the strong hydrophobic character of the aerogel particles (Fig. 4a) which are floating on the water surface hindering the mixing process. The separation between the solid phase and the liquid phase can be clearly seen, since the hydrophobicity of the solid material causes the generation of a thin layer of air at the interface between both materials (water and aerogel particles). In turn, the importance of adding surfactant to promote the wetting of the aerogel particles in water is confirmed, which together with a slight and constant mechanical agitation favours the dispersion of the particles (Fig. 4b), although

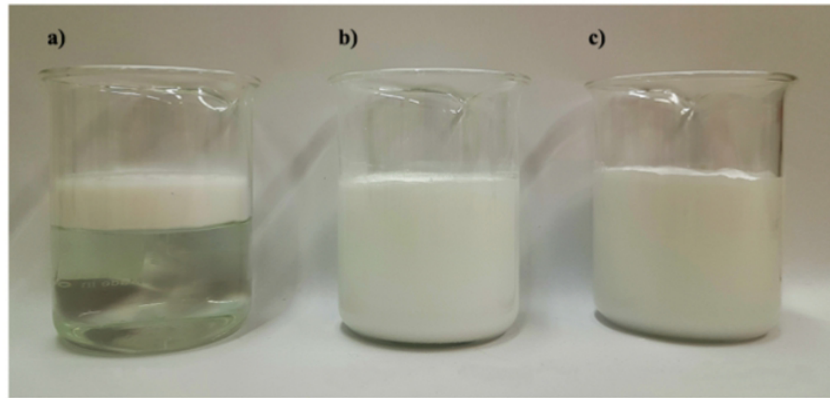


Fig. 4. Appearance of an aqueous suspension of silica aerogel at 25 vol% solids content a) without the addition of surfactant, b) after the addition of 1 wt% surfactant and c) after applying 1 min of sonication to the suspension.

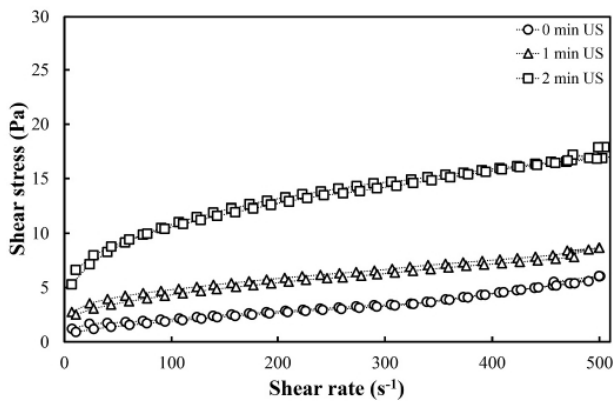


Fig. 5. Flow curves of suspensions at 25 vol% prepared with silica aerogel for different sonication times.

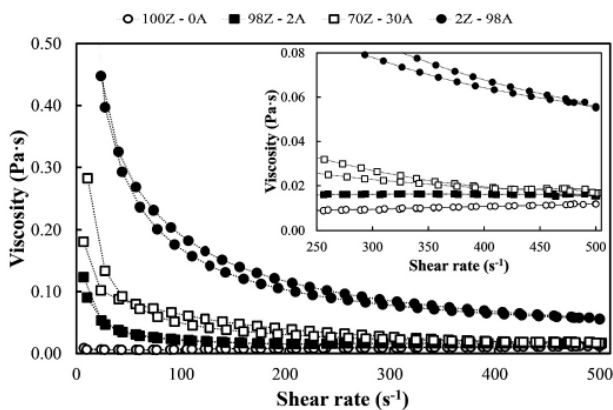


Fig. 6. Viscosity curves as a function of the shear rate of zirconia suspensions and aerogel mixtures with zirconia. For better visualization, the lower part of the graph has been enlarged on the right side of the figure.

vigorous mechanical stirring produces the appearance of a surface cream. Finally, the use of sonication seems to promote the incorporation of air bubbles into suspension easily (Fig. 4c), as well as vigorous mechanical stirring.

In addition, Fig. 5 shows the flow curves obtained for the same

concentration of solids (25 vol%) and different sonication times. It can be concluded that the application of sonication to stabilise the aerogel is not beneficial because the shear stress increases when US time goes from 0 to 2 min, and consequently the viscosity (ratio between shear stress and shear rate) rises from $12 \cdot 10^{-3}$ Pa s to $36 \cdot 10^{-3}$ Pa s, respectively.

3.2. Preparation and characterisation of spray-dried powder feedstocks of silica aerogel/Y-TZP mixtures

According to the above results, the same particle concentration (25 vol %) was chosen for the preparation of the suspensions because it was observed that aerogel could be dispersed. Furthermore, the new suspensions were prepared with variable proportions of zirconia. The addition of zirconia particles should not be a problem because mono and multi component suspensions with high solids content of zirconia particles with low viscosities and good stability have been successfully prepared in a previous work [27,34].

Fig. 6 shows the viscosity curves in function of the shear rate of the zirconia suspension and its mixtures with aerogel. The zirconia suspension displays a quasi-Newtonian behaviour with very low viscosities, which are in line with previous research [27,35], while all the samples with silica aerogel particles show a shear-thinning behaviour, which is consistent with results observed above with suspensions containing this material.

Thus, as expected, the shear thinning behaviour increases as the amount of silica particles in the suspension grows. In fact, only the addition of 2 vol % of aerogel particles to the zirconia suspension converts the quasi-Newtonian behaviour of the suspension into a clearly pseudoplastic behaviour. It can also be observed that the viscosity of the suspensions at high shear rates increases with the amount of aerogel particles, as a consequence of the extremely high specific surface area of these particles. For the same reason, the presence of aerogel particles gives the suspension a certain thixotropic character which can be deduced from the area of hysteresis enclosed by the viscosity curves. This thixotropy augments with the increase of aerogel content in the

Table 4

Agglomerate size distribution of the agglomerated powders obtained by spray-drying of the studied suspensions.

| Coating | Characteristic agglomerate sizes (μm) | | |
|-----------|--|-----------------|-----------------|
| | D ₁₀ | D ₅₀ | D ₉₀ |
| 100Z - 0A | 2.0 | 12.0 | 45.0 |
| 98Z - 2A | 2.0 | 6.0 | 16.0 |
| 70Z - 30A | 1.6 | 5.2 | 13.0 |
| 2Z - 98A | 1.6 | 4.5 | 12.6 |

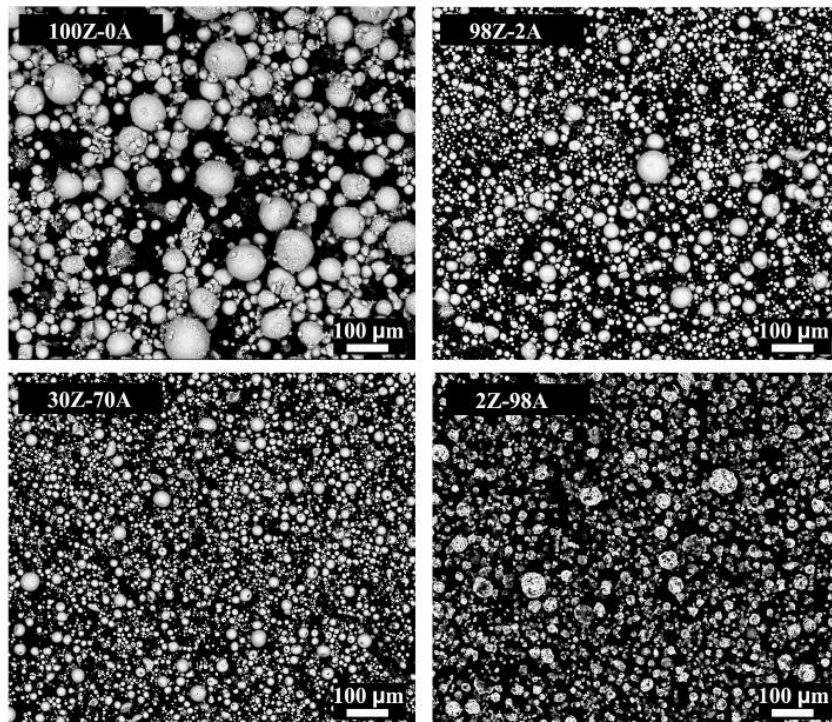


Fig. 7. Micrographs of samples of the atomised powders obtained in the research.

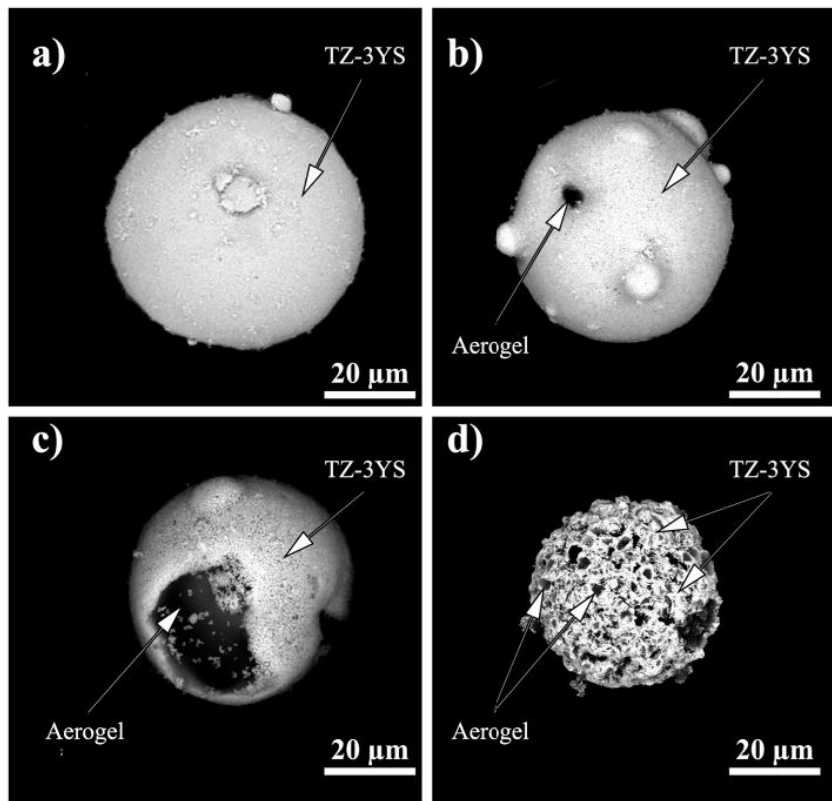


Fig. 8. Detail of the agglomerated powders and the coverage of the zirconia on the aerogel particles. The agglomerated powders correspond to a) 100Z – 0A, b) 98Z – 2A, c) 70Z – 30A and d) 2Z – 98 A.

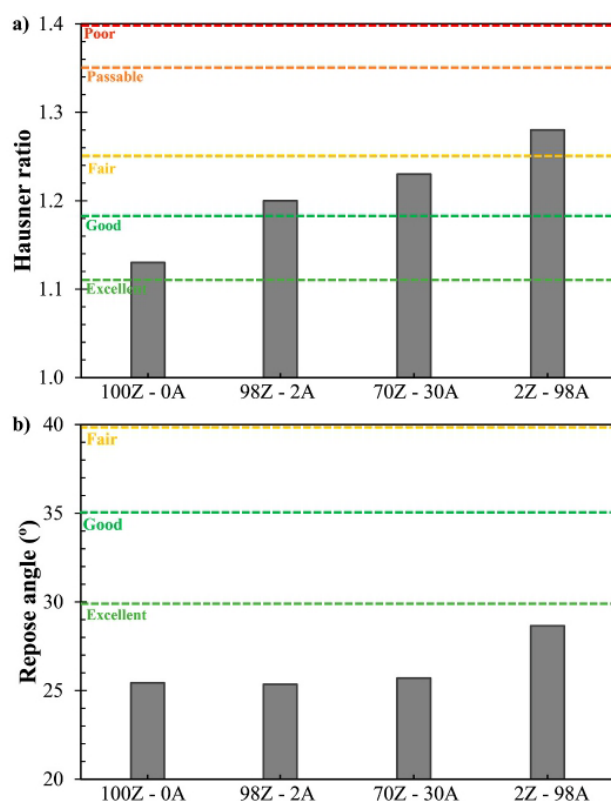


Fig. 9. Flowability of the different agglomerates: a) Hausner ratio test, and b) response angle test. Lines delimiting flowability regions for each test are also included in these plots [30,36].

suspension and it is clearly visible in contents higher than 30 vol %. On the other hand, all the suspensions showed sufficient stability (absence of sedimentation and/or agglomeration) over time to ensure an adequate atomisation process.

Once the rheological behaviour and stability of all the prepared suspensions had been studied, they were atomised in order to obtain reconstituted powders suitable for incorporation into the plasma torch. Table 4 details three agglomerate characteristic diameters which represent the agglomerate size distribution (D_{10} , D_{50} and D_{90}) obtained by image analysis from FEG-ESEM micrographs, while Fig. 7 shows the micrographs of each agglomerated powder in order to appreciate the morphology of the resulting agglomerates.

The results show that only the addition of 2% of aerogel strongly reduces the agglomerate average size and narrows the agglomerate size distribution. The effect is not proportional to aerogel addition since further aerogel amounts hardly affect the distribution characteristics. This reduction in agglomerate size is related to the decrease in surface tension, as a consequence of the surfactant added to promote wetting of the aerogel particles. Hence, the decrease in surface tension gives rise to finer droplet size during atomisation, and therefore smaller agglomerates are obtained. In Fig. 8, the detail of agglomerates in which the zirconia particles tend to coat the aerogel particles can be seen. Fig. 8a shows that for the composition without aerogel, spherical or donut-like agglomerates wrapped in small residual zirconia particles are produced, a morphology characteristic of the atomisation of suspensions. In the compositions with a high amount of zirconia (Fig. 8b y c) zirconia particles homogeneously cover the surface of the aerogel particles. On contrary, when the amount of aerogel prevails over zirconia particles rough agglomerates are produced which are characterised by an expected, deficient coverage of zirconia (Fig. 8d), due to the scarce amount

of zirconia present in the composition. Despite this, all the agglomerates obtained are more or less spherical in morphology.

Fig. 9 shows the rheological behaviour of the powders, which were evaluated by means of the Hausner ratio and angle of repose tests. The Hausner ratio indicates that all powders display good flowability, although, this property is worsened by increasing the addition of aerogel, as a consequence of the decrease of agglomerate size as well as its loss of sphericity as observed in Fig. 7 micrographs. Although the angle of repose confirms the good flowability of the four powders, the worsening effect associated to aerogel addition can also be observed. Overall, the four feedstocks possessed quite good flowability, and consequently, all of them are suitable for APS application.

3.3. Microstructure characterisation of coatings

The four agglomerate powders were satisfactorily deposited by plasma spray as set out in cross-sections of Fig. 10. All the coatings are made up of two clearly differentiated layers, i. e the ceramic coating (light layer) and the bond coat (light grey layer) which are deposited on top of the metal substrate (dark grey layer). Besides, the four top coatings display the typical “two-zones” microstructure which results from spraying fine agglomerated powders by APS [37–39]. According to the literature [38], this bimodal microstructure is formed by semi-molten feedstock particles that are surrounded by molten particles that act as a binder to maintain the integrity of the coating. This characteristic is essential in the deposition of submicron or nanostructured coatings and it explains how a certain amount of the initial nanostructure of the feedstock can be preserved. In the coatings of Fig. 10, the appearance of some areas of unmolten particles (black arrows) indicates that the particles have not fully molten and therefore the probability to preserve aerogel particles with their initial integrity (highly porous) grows. In the coatings 98Z – 2A and 70Z – 30A, it can be seen that there is a large amount of zirconia matrix (practically the whole coatings display light colour) with dispersed aerogel particles as shown by the white arrows. On the other hand, in the 2Z – 98A micrograph a greater presence of aerogel is observed together with zirconia which causes a mixed pattern between light and greyish colours throughout the coating.

Some characteristics of the coatings can be observed in Table 5. The thickness of the coatings is around 110 μm , while the porosity significantly increases with the addition of aerogel. This increase of porosity for the same thermal spray conditions is an expected consequence of the high specific surface area and high porosity of aerogel particles (around 90% porosity). However, the increase in porosity due to the addition of aerogel has a minor impact when compared to the amount of pores in the aerogel particles. Thus, if the aerogel particles would keep their integrity after plasma spraying, a super porous coating would be obtained (i.e., around 88% for 2Z – 98A coating as shown in Table 5), while the actual porosity of the coating reaches only 19%. This difference confirms that aerogel particles do not maintain their integrity during thermal spraying, lose great part of their large porous structure, most likely due to sintering and melting processes as well as possible particle evaporation or sublimation which can occur in the plasma torch due to the extremely high plasma temperatures.

A more detailed view of the coatings’ microstructure is shown in Fig. 11. The components of the different zones of the coating have been corroborated with EDX analyses as shown in Fig. 12. Thus, in the coatings, i) the black zones are associated with the porosity of the coating, ii) the dark zones refer to the aerogel particles (A) whose shape is similar to that of the initial particles (Fig. 1), iii) the light zones indicate zones with high content of molten zirconium particles (C), iv) the intermediate grey zones refer to a molten mixture of silicon and zirconium (B), which causes the partial loss of the porous properties of the aerogel particle, and which would corroborate the lack of porosity in the coating.

XRD of the coatings of opposite composition (2Z – 98A and 98Z – 2Z) were also carried out to check the possible phases developed during the

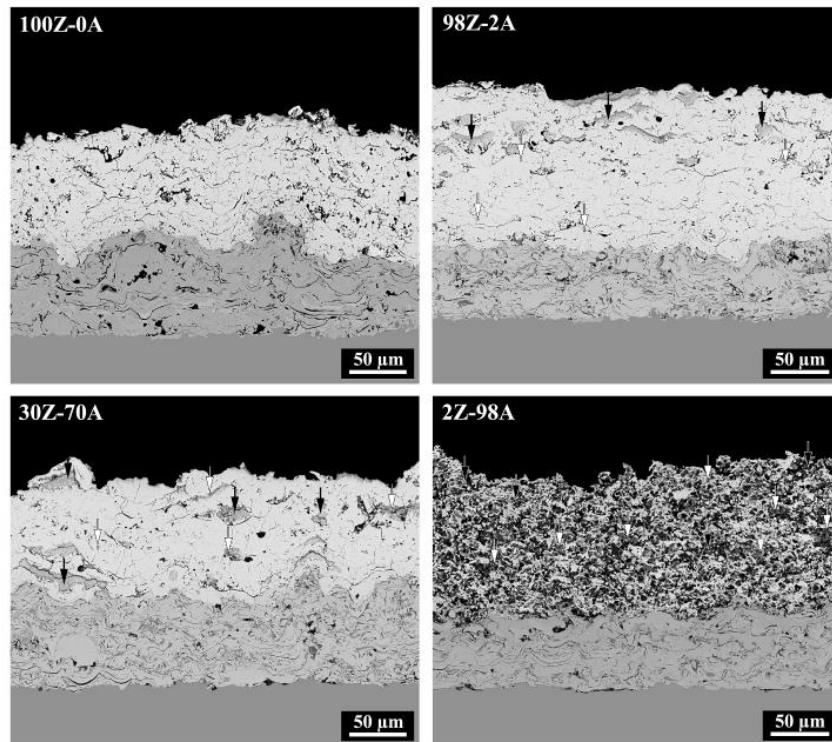


Fig. 10. Detail of the micrographs obtained in cross-section corresponding to the coatings deposited from the four samples tested. Unmolten matrix zones and unmolten aerogel zones are indicated by black and white arrows respectively.

Table 5

Thickness and experimental porosity values obtained by image analysis together with the theoretical porosity values of the coatings.

| Coating | Thickness | Experimental porosity | Theoretical porosity ^a |
|-----------|-----------|-----------------------|-----------------------------------|
| 100Z – 0A | ~110 µm | 5.0 | 5.0 |
| 98Z – 2A | | 5.3 | 6.7 |
| 70Z – 30A | | 6.4 | 30.5 |
| 2Z – 98A | | 19.1 | 88.3 |

^a Estimated from as-received aerogel particles porosity.

thermal spraying. The resulting diffraction patterns are shown in Fig. 13, where all the peaks associated to the tetragonal phase of yttria-stabilised zirconia can be visualised, while no further phases which could be related to crystalline silica or zirconia and silica reaction products were identified.

To better understand the thermal behaviour of the silica aerogel particles, some experiments in heating microscope (HM 867, TA Instruments) up to 1773 K in air atmosphere were performed. Fig. 14 shows the comparison of micrographs of aerogel particles after this test and after thermal spraying at the conditions used to obtain the coatings. As it can be seen, the sintering process is evident as denoted by particle necking and enlargement. From the heating microscope test it was determined that the sintering of the aerogel particles starts at 1123 K leading to a high shrinkage of about 40%. Concerning the aerogel powder collected after thermal spraying, it can be observed the formation of spherical, clustered particles due to the sintering process, some angular particles are still visible though. Consequently, the sintering process that aerogel particles undergo is one of the reasons for their lower contribution to increasing the final porosity of the coatings.

Another hypothesis related to the lower porosity contribution of aerogel particles in comparison to the theoretical, expected contribution

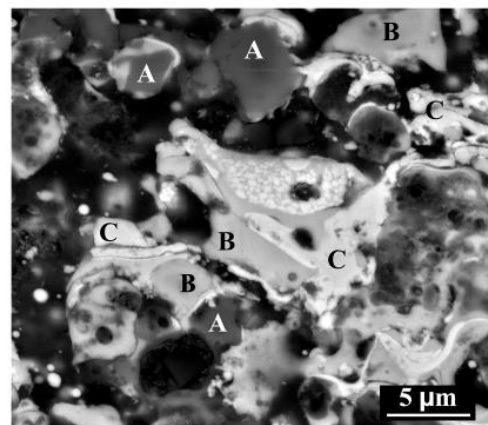


Fig. 11. Detail of the microstructure of 2Z – 98A coating at higher magnification with different zones. The letters A, B and C refer to the zones with high silicon content, a mixture of silicon with zirconia, and high zirconia content respectively.

was the possibility of losing silica particles due to sublimation. Therefore, in order to determine the amount of silica in the final coatings, a chemical analysis of sample 70Z – 30A by FRX was performed, and the results are shown in Table 6. Thus, only 0.5% in weight of silica was determined with the chemical analysis with respect to the 0.9% in weight of initial silica (which corresponds to 30% volume of aerogel). This finding confirms that a significant part of the aerogel melts and then evaporates or directly sublimates during thermal spraying (about 44%), which corroborates what was observed in the cross-section micrographs

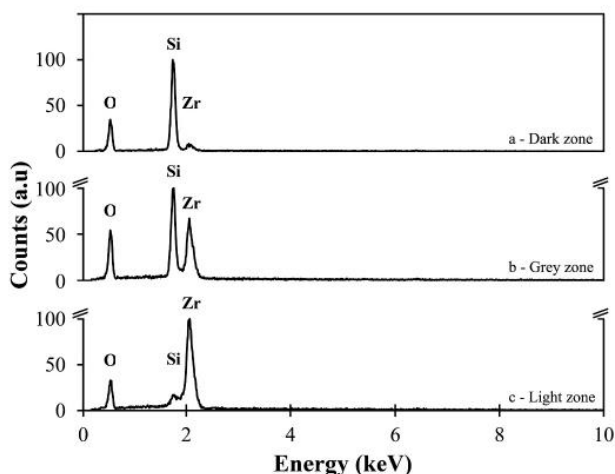


Fig. 12. EDX analysis of different microstructure zones of the 2Z – 98A coating. The letters a, b and c refer to the zones with a high silicon content, a mixture of silicon with zirconia, and a high zirconia content respectively as shown in Fig. 11.

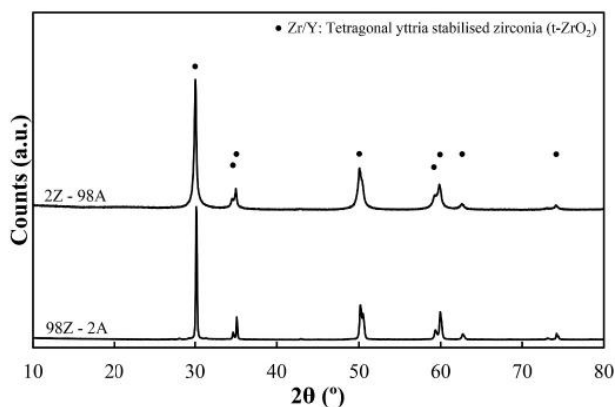


Fig. 13. X-Ray diffractograms of the coatings with 2 and 98 vol% of aerogel and with zirconia, i. e 2Z – 98A and 2A–98Z.

(Fig. 10) and porosity values (Table 5), where the microstructure of the coating does not undergo a substantial modification until high aerogel contents (98 vol%) are incorporated. The other components observed in

chemical analysis, such as zirconia or yttria, are within the expected range because of their high melting point. Other oxides were also observed in smaller proportions from possible contamination during powder collection.

3.4. Thermal conductivity of coatings

Finally, the variation in thermal conductivity was determined from the measurement of thermal diffusivity, specific heat and apparent density of the coatings, as indicated in the experimental section. Average values of experimental specific heat of the powders were as follows: 0.551 and 0.405 J/g·K for TZ – 3 YS and aerogel particles, respectively. In all the cases, the obtained average values are consistent with those reported in the literature [40,41]. From these values, calculations of the specific heat of the compositions were carried out by the mixing rule with the following average values: 0.552, 0.550, 0.507 and 0.406 J/g·K for the 100Z, 98Z – 2A, 70Z – 30A and 2Z – 98A coatings, respectively.

Table 6

Chemical analysis by FRX of the powder sprayed from composition 70Z – 30A.

| Oxides | % Weight |
|-------------------------------|----------|
| ZrO ₂ | 92.2 |
| SiO ₂ | 0.5 |
| Y ₂ O ₃ | 5.6 |
| Others | 1.7 |

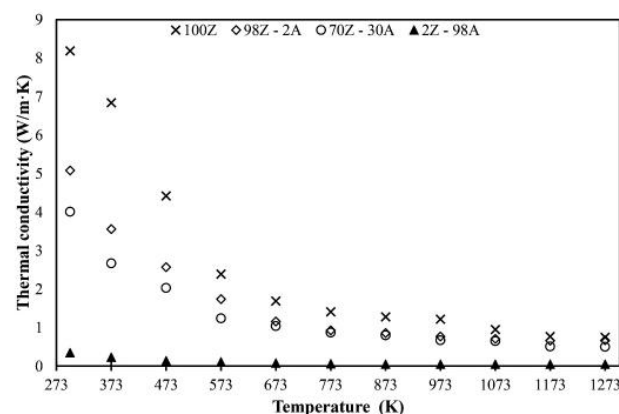


Fig. 15. Plot of thermal conductivity as a function of temperature for the four coatings obtained by atmospheric plasma spraying.

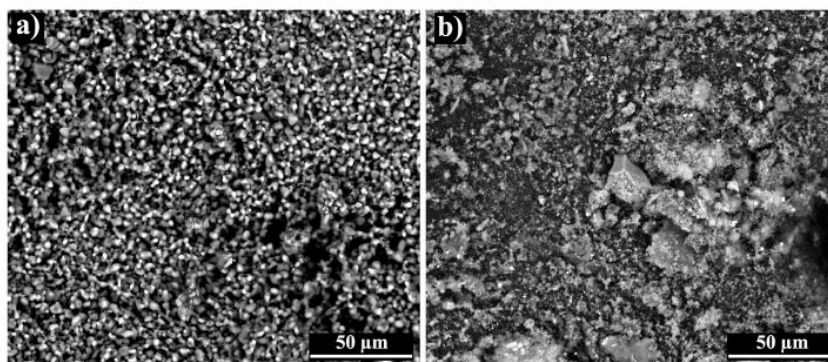


Fig. 14. Comparison of aerogel particles to different thermal treatments to observe the state and thermal behaviour of the particles, a) heating microscopy at 1773 K, and b) thermal spraying of powders.

Table 7

Effectiveness of aerogel addition on thermal conductivity and cost overrun in the production of thermal barrier coatings.

| | Thermal conductivity (at 1000 °C) | TC reduction ¹ (%) | Addition of aerogel (%) (vol/wt) | Cost overruns ² (%) |
|-----------|-----------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| 100 Z | 0.75 | 0.0 | 0/0 | 0.0 |
| 98Z – 2A | 0.67 | 10.6 | 2/0.01 | 0.2 |
| 70Z – 30A | 0.50 | 33.3 | 30/0.9 | 0.8 |
| 2Z – 98A | 0.05 | 93.3 | 98/52 | 21.3 |

(1) TC reduction: Thermal conductivity reduction.

(2) Overcost of suspension in relation to the amount of raw material employed (only the cost of powders is considered).

Fig. 15 shows the thermal conductivity of the coatings versus temperature. The trend of thermal conductivity for all curves shows a very similar profile: a strong decrease up to 673 K, then a moderate decrease down to values around 1 W/m·K and finally a stabilization to reach values below 0.75 W/m·K at maximum temperatures. It can be seen that the addition of aerogel is beneficial to reduce the thermal conductivity in any proportion, although the decrease is not proportional to the percentage of aerogel added, as shown in Table 7. However, very low thermal conductivities can be achieved with high aerogel additions, as observed in the 2Z – 98A ratio, which presents an evident morphological change in the coating (e.g., high porosity) that together with the characteristics of the aerogel particles favour this large decrease. In addition, it can be observed that the material over cost for the addition of aerogel is not very high (up to 98 vol%) and a good reduction of the thermal conductivity is achieved, so that, a priori, the design of TBCs coatings by using silica aerogel particles could be feasible. These coatings could be engineered from mixtures of zirconia-aerogel particles in multilayer or functionally graded structures.

4. Conclusions

The incorporation of silica aerogel particles in zirconia ceramic coatings obtained by plasma spraying has been explored in this research. Amounts of silica aerogel addition to zirconia powder ranging from 2% to 98% (vol%) have been addressed. However, some limitations appear due to the difficulty in dispersing the aerogel particles in an aqueous medium as a consequence of the extremely high hydrophobicity and specific surface area of this powder. The following conclusions can be then drawn: i) With a rheological adaptation and including a surfactant it is possible to disperse highly hydrophobic aerogel particles in water to obtain concentrated suspensions. ii) A valid methodology was achieved to prepare concentrated suspensions of zirconia and aerogel particles in different proportions and to subsequently atomise them satisfactorily to obtain spray-dried powders. iii) The agglomerated powders display a good morphology and size distribution that give them suitable flowability. Although the addition of aerogel slightly worsens this flowability, all powders exhibit suitable characteristics to be fed into the plasma torch. iv) The coatings obtained by plasma spraying display similar thickness, but the addition of aerogel increases the porosity, as a consequence of the inner porosity and specific surface area of aerogel particles. v) The microstructural characterisation of the coatings and powder samples confirms that part of the aerogel particles sinter and melt, a significant amount of the particles disappear as a result of evaporation or sublimation while others remain integrated in the matrix of the coating without forming other phases with zirconia. Crystallisation of silica phases was not observed. vi) The addition of aerogel in the coatings had beneficial effects in the reduction of the thermal conductivity of the coatings with a high feasibility due to its affordable cost.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The authors of this study thank Universitat Jaume I of Castellon for the support provided in funding the AEROPLASMA project (UJI-B2017-77) and Spanish Ministry of Science, Innovation and Universities (MCIU), the State Research Agency (AEI) and the European Regional Development Fund (FEDER) for the support provided in funding the ACCESO project (RTI2018-099033-B-C31). V. Carnicer thanks the Research Promotion Plan of the University Jaume I of Castellon for the predoctoral fellowship (re. PREDOC/2017/51).

References

- [1] N. Espallargas, Future development of thermal spray coatings: types, designs, manufacture and applications, Woodhead publishing (2015), <https://doi.org/10.1016/B978-0-85709-769-9.00011-7>.
- [2] A. Vardelle, C. Moreau, J. Akeo, H. Ashrafizadeh, C.C. Berndt, J.O. Berghaus, M. Boulos, J. Brogan, A.C. Bourtsalaz, A. Dolatabadi, M. Dorfman, T.J. Eden, P. Fauchais, G. Fisher, F. Gaertner, M. Gindrat, R. Henne, M. Hyland, E. Irissou, E. H. Jordan, K.A. Khor, A. Killinger, Y.-C. Lau, C.-J. Li, L. Li, J. Longtin, N. Markocsan, P.J. Masset, J. Matejicek, G. Mauer, A. McDonald, J. Mostaghimi, S. Sampath, G. Schiller, K. Shinoda, M.F. Smith, A.A. Syed, N.J. Themelis, F.-L. Toma, J.P. Trelles, R. Vassen, P. Vuoristo, The 2016 thermal spray roadmap, *J. Therm. Spray Technol.* 25 (2016) 1376–1440, <https://doi.org/10.1007/s11666-016-0473-x>.
- [3] N.P. Padture, Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications, *Science* 296 (2002) 280–284, <https://doi.org/10.1126/science.1068609>.
- [4] R. Vassen, M.O. Jarlago, T. Steinke, D.E. Mack, D. Stöver, Overview on advanced thermal barrier coatings, *Surf. Coating Technol.* 205 (2010) 938–942, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.151>.
- [5] D.R. Clarke, Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings, *Surf. Coating Technol.* 163–164 (2003) 67–74, [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00593-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00593-5).
- [6] X.Q. Cao, R. Vassen, D. Stoeber, Ceramic materials for thermal barrier coatings, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 1–10, [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00129-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00129-8).
- [7] R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu, D. Stöver, Zirconates as new materials for thermal barrier coatings, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2004) 2023–2028, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01506.x>.
- [8] E. Balkan, R. Vassen, Ceramic top coats of plasma-sprayed thermal barrier coatings: materials, processes, and properties, *J. Therm. Spray Technol.* 26 (2017) 992–1010, <https://doi.org/10.1007/s11666-017-0597-7>.
- [9] W. Fan, Y. Bai, Review of suspension and solution precursor plasma sprayed thermal barrier coatings, *Ceram. Int.* 42 (2016) 14299–14312, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.063>.
- [10] A. Ganvir, N. Curry, S. Govindarajan, N. Markocsan, Characterization of thermal barrier coatings produced by various thermal spray techniques using solid powder, suspension, and solution precursor feedstock material, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 13 (2016) 324–332, <https://doi.org/10.1111/ijac.12472>.
- [11] V. Stathopoulos, V. Sadykov, S. Pavlova, Y. Bepalko, Y. Fedorova, L. Bobrova, A. Salanov, A. Ishchenko, V. Stoyanovsky, T. Larina, V. Ulianitsky, Z. Vinokurov, V. Kriventsov, Design of functionally graded multilayer thermal barrier coatings for gas turbine application, *Surf. Coating Technol.* 295 (2016) 20–28, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.11.054>.
- [12] F. Kirbiyik, M.G. Gok, G. Goller, Microstructural, mechanical and thermal properties of Al₂O₃/CYSZ functionally graded thermal barrier coatings, *Surf. Coating Technol.* 329 (2017) 193–201, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.08.025>.
- [13] Y. Chen, X. Zhang, S. van der Zwaag, W.G. Sloof, P. Xiao, Damage evolution in a self-healing air plasma sprayed thermal barrier coating containing self-shielding MoSi₂ particles, *J. Am. Ceram. Soc.* 102 (2019) 4899–4910, <https://doi.org/10.1111/jace.16313>.
- [14] V. Carnicer, M.J. Orts, R. Moreno, E. Sánchez, Microstructure assessment of suspension plasma spraying coatings from multicomponent submicronic Y-TZP/Al₂O₃/SiC particles, *Ceram. Int.* 44 (2018) 12014–12020, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.186>.
- [15] J. Fricke, Aerogels — highly tenuous solids with fascinating properties, *J. Non-Cryst. Solids* 100 (1988) 169–173, [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90014-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90014-2).
- [16] J. Fricke, A. Emmerling, Aerogels, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 2027–2035, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb04461.x>.
- [17] G.S. Kim, S.H. Hyun, H.H. Park, Synthesis of low-dielectric silica aerogel films by ambient drying, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2004) 453–455, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00677.x>.

- [18] J. Schultz, K. Jensen, F. Kristiansen, Super insulating aerogel glazing, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 89 (2005) 275–285, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.01.016>.
- [19] C.E. Carraher, Silica aerogels - properties and uses, *Polym. News* 30 (2005) 386–388, <https://doi.org/10.1080/00323910500402961>.
- [20] L.W. Hrubesh, Aerogel applications, *J. Non-Cryst. Solids* 225 (1998) 335–342, [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00135-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00135-5).
- [21] M. Schmidt, F. Schwertfeger, Applications for silica aerogel products, *J. Non-Cryst. Solids* 225 (1998) 364–368, [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00054-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00054-4).
- [22] A. Soleimani Dorcheh, M.H. Abbasi, Silica aerogel; synthesis, properties and characterization, *J. Mater. Process. Technol.* 199 (2008) 10–26, <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.10.060>.
- [23] H. Maleki, L. Durães, A. Portugal, An overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies, *J. Non-Cryst. Solids* 385 (2014) 55–74, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.10.017>.
- [24] N. Bheekhun, A.R.A. Talib, S. Mustapha, R. Ibrahim, M.R. Hassan, Towards an aerogel-based coating for aerospace applications: reconstituting aerogel particles via spray drying, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 152 (2016), 012066, <https://doi.org/10.1088/1757-899X/152/1/012066>.
- [25] I.S.M. Zulkifli, M.A.M. Yajid, H. Hamdan, M.N.M. Muhid, Maerogel: alternative for thermal barrier coating topcoat, *Adv. Mater. Res.* 845 (2013) 330–334, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.845.330>.
- [26] I. Syaquirah, M. Zulkifli, M. Azizi, M. Yajid, M.H. Idris, H. Hamdan, Granulation of maerogel with solid sphere soda-lime and boro-silicate glass powder by using spray-drying process, *Aust. J. Basic Appl. Sci.* 8 (2014) 313–318.
- [27] V. Carnicer, C. Alcazar, E. Sánchez, R. Moreno, Aqueous suspension processing of multicomponent submicronic Y-TZP/Al₂O₃/SiC particles for suspension plasma spraying, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 2430–2439, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.01.006>.
- [28] A.C.-Y. Wong, Use of angle of repose and bulk densities for powder characterization and the prediction of minimum fluidization and minimum bubbling velocities, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 2635–2640, [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00150-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00150-1).
- [29] M. Vicent, E. Bannier, R. Benavente, M.D. Salvador, T. Molina, R. Moreno, E. Sánchez, Influence of the feedstock characteristics on the microstructure and properties of Al₂O₃-TiO₂ plasma-sprayed coatings, *Surf. Coating. Technol.* 220 (2013) 74–79, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.09.042>.
- [30] R. Soldati, C. Zanelli, G. Guarini, S. Fazio, M.C. Bignozzi, M. Dondi, Characteristics and rheological behaviour of spray-dried powders for porcelain stoneware slabs, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 4118–4126, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.04.042>.
- [31] P. Carpio, E. Bannier, M.D. Salvador, R. Benavente, E. Sánchez, Multilayer and particle size-graded YSZ coatings obtained by plasma spraying of micro- and nanostructured feedstocks, *J. Therm. Spray Technol.* 23 (2014) 1362–1372, <https://doi.org/10.1007/s11666-014-0143-9>.
- [32] P. Carpio, R. Moreno, A. Gómez, M.D. Salvador, E. Sánchez, Role of suspension preparation in the spray drying process to obtain nano/submicrostructured YSZ powders for atmospheric plasma spraying, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 237–247, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.08.008>.
- [33] V. Carnicer, F. Martínez-Julian, M.J. Orts, E. Sánchez, R. Moreno, Effect of fructose-containing feedstocks on the microstructure of multicomponent coatings deposited by suspension plasma spraying, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.04.042>.
- [34] V. Carnicer, M.J. Orts, R. Moreno, E. Sánchez, Influence of solids concentration on the microstructure of suspension plasma sprayed Y-TZP/Al₂O₃/SiC composite coatings, *Surf. Coating. Technol.* 371 (2019) 143–150, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.01.078>.
- [35] V. Carnicer, C. Alcázar, M.J. Orts, E. Sánchez, R. Moreno, Microfluidic rheology: a new approach to measure viscosity of ceramic suspensions at extremely high shear rates, *Open Ceram* 5 (2021) 100052, <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2020.100052>.
- [36] A.P. Gorle, S.S. Chopade, Liquid technology: preparation, characterization and applications, *J. Drug Deliv. Therapeut.* 10 (2020) 295–307, <https://doi.org/10.22270/jddt.v10i3-s.4067>.
- [37] R.S. Lima, B.R. Marple, Nanostructured YSZ thermal barrier coatings engineered to counteract sintering effects, *Mater. Sci. Eng.* 485 (2008) 182–193, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.07.082>.
- [38] R.S. Lima, B.R. Marple, Thermal spray coatings engineered from nanostructured ceramic agglomerated powders for structural, thermal barrier and biomedical applications: a review, *J. Therm. Spray Technol.* 16 (2007) 40–63, <https://doi.org/10.1007/s11666-006-9010-7>.
- [39] P. Fogarassy, D. Gerday, A. Lodini, Agglomerated nanostructured particles disintegration during the plasma thermal spraying process, *Mech. Res. Commun.* 32 (2005) 221–239, <https://doi.org/10.1016/j.mechrescom.2004.05.007>.
- [40] P. Sokolowski, S. Björklund, R. Musalek, R.T. Candidato, L. Pawlowski, B. Nait-Ali, D. Smith, Thermophysical properties of YSZ and YCeSZ suspension plasma sprayed coatings having different microstructures, *Surf. Coating. Technol.* 318 (2017) 28–38, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.02.054>.
- [41] F. Yang, X. Zhao, P. Xiao, Thermal conductivities of YSZ/Al₂O₃ composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 3111–3116, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.07.007>.

ARTÍCULO 5

MICROFLUIDIC RHEOLOGY: A NEW APPROACH TO MEASURE VISCOSITY OF CERAMIC SUSPENSIONS AT EXTREMELY HIGH SHEAR RATES

AUTORES: V. Carnicer, C. Alcázar, M.J. Orts, E. Sánchez, R. Moreno

REVISTA: Open Ceramics 5 (2021) 100052

MENCIÓN: Premio “Young Ceramists in the Spotlight 2021” de ECerS Open Access Journal (Open Ceramics)

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2020.100052>

PALABRAS CLAVE: Colloidal processing; Rheology; Zirconia suspensions

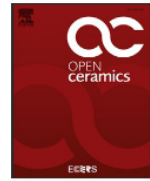
RESUMEN: En este trabajo se describen los principios de funcionamiento del equipo de reometría óptica a microescala basado en la tecnología de microcanales en un chip y se compara con un reómetro a macroescala convencional de tipo rotacional. Ambas técnicas se utilizan para el estudio de diferentes soluciones y suspensiones de partículas cerámicas con distintos sacáridos, que se someten a una amplia variedad de velocidades de cizalla desde su preparación hasta su procesamiento e inyección en procesos de proyección térmica. Los resultados han mostrado una clara diferencia entre los valores de los parámetros reológicos obtenidos con ambos equipos, claramente influenciados por el diferente método de medida. Sin embargo, la técnica microfluídica tiene mayor precisión para caracterizar fluidos a altas velocidades de cizalla y bajas viscosidades, mientras que no se observa el aparente engrosamiento por cizalla que se aprecia en la reometría rotacional para muestras de baja viscosidad por el efecto de deslizamiento en la pared del elemento de medida. Por el contrario, los finos microcanales del chip se obstruyen fácilmente en suspensiones altamente concentradas.



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Open Ceramics

journal homepage: www.editorialmanager.com/oceram

Microfluidic rheology: A new approach to measure viscosity of ceramic suspensions at extremely high shear rates

V. Carnicer^{a,*}, C. Alcázar^b, M.J. Orts^a, E. Sánchez^a, R. Moreno^b

^a Instituto de Tecnología Cerámica (ITC), Universitat Jaume I, 12006, Castellón, Spain

^b Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), 28049, Madrid, Spain



ARTICLE INFO

Keywords:

Colloidal processing
Rheology
Zirconia suspensions

ABSTRACT

This paper describes the operation principles of a micro-scale rheometry equipment based on the technology of microchannels on a chip and compares it with a conventional macro-scale rotational rheometer. Both techniques are used for the study of different solutions and suspensions of ceramic particles with different saccharides, which are subjected to a wide variety of shear rates from their preparation to their processing and injection in plasma spraying processes. The results have shown a clear difference between the rheological values obtained between both equipment, clearly influenced by the different measurement method. However, the microfluidic technique has higher accuracy to characterise fluids at high shear rates and low viscosities, and the apparent shear thickening observed in rotational rheometry for low viscosity samples due to wall slippage is not observed. In contrast, the fine microchannels of are easily clogged in concentrated suspensions.

1. Introduction

The knowledge of the rheological properties of fluids (solutions, suspensions, emulsions, among others) is extremely important due to the industrial relevance of understanding the stability and compatibilities of the materials employed, to guarantee a high homogeneity of the sample and to obtain a stable and optimal final product with the required texture and structure for the desired purpose [1].

The behaviour of fluids can be very different from the simplest Newtonian fluids that exhibit a linear relationship between the shear stress and the shear rate i.e., viscosity maintains constant at any shear rate, to non-Newtonian and other complex fluids in which viscosity changes with the applied shear rate. This can occur in a monotonic way (either increasing in the so-called shear thickening behaviour or decreasing in the shear thinning one) or with a mixed behaviour at different shear rate regions [2]. In addition, most concentrated suspensions, pastes and polymer containing samples can exhibit a viscoelastic behaviour, combining a viscous response at small frequencies with an elastic one at high frequencies [3].

In industry, there is a wide variety of fluids that are used on a daily basis and these are subjected to different processing and application stages during the development of an optimal end product. During the manufacture of a product, the fluid sample is subjected to a wide range of

shear rates that can directly affect the quality of the process or the product properties. Therefore, it is essential to understand and control the rheological and colloidal properties of fluids during their complete life cycle, from its preparation to final shaping or application, to avoid problems of agglomeration, clogging, lack of fluidity, homogenisation and productivity, among others.

Although it is customary to report the rheological behaviour of ceramic suspensions emphasising the values measured at the shear rate operating during shaping, the rheology determines the efficiency of any other processing stages, including milling and mixing, storage, pumping, and so on. Fig. 1 summarises the typical shear rates of a variety of common operations and processes used in ceramic manufacturing, from very low shear occurring during capillary filtration or sedimentation at rest to very high shear rates operating on brushing, high pressure injection or spraying processes [2–7]. Some examples illustrating the importance of the rheological properties of a suspension over a wide range of shear rates are the production of coatings by suspension plasma spraying and the injection of ceramic inks for printing on tiles. In both techniques, the ceramic suspension is subjected to large shear changes along its lifetime, due to the use of intermediate shear values during its preparation (milling and mixing), immediately followed by low shear at rest during storage, and moderate shear for its transport from containers to the injector (pipeline flow), where finally very high shear rate of 10^5 s^{-1}

* Corresponding author. Instituto de Tecnología Cerámica (ITC), Universidad Jaume I (UJI), 12006, Castellón, Spain.
E-mail address: victor.carnicer@itc.uji.es (V. Carnicer).

<https://doi.org/10.1016/j.oceram.2020.100052>

Received 16 October 2020; Received in revised form 1 December 2020; Accepted 16 December 2020

Available online 19 December 2020

2666-5395/© 2020 The Author(s). Published by Elsevier Ltd on behalf of European Ceramic Society. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

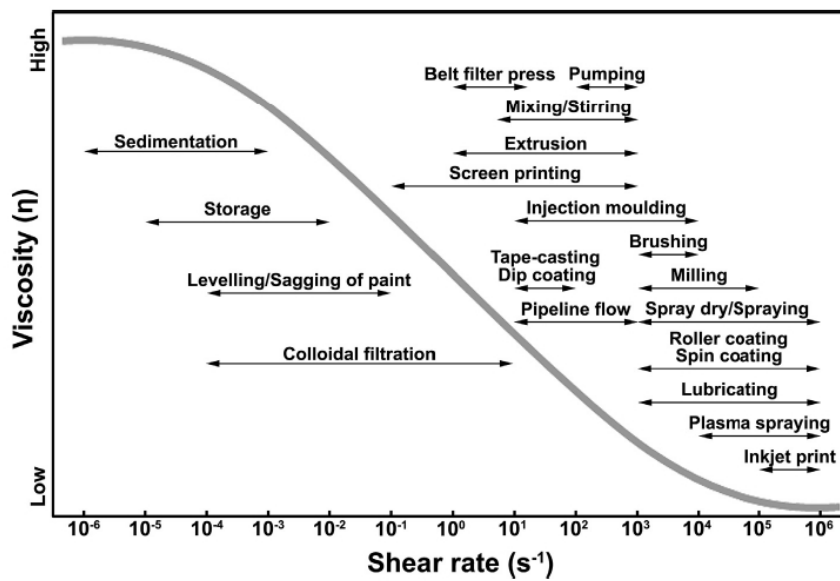


Fig. 1. Typical ranges of shear rates for common industrial processes. Adapted from Ref. [2,4-7] and expanded by the authors.

or even higher are reached when injected through very small diameter holes (<200 μm). The adaptability of the fluid to the different operational shear ranges is crucial to maintain the suspension in optimal operating conditions for the different stages of the process and to avoid common problems such as sedimentation or pipe clogging.

The great variety of fluids behaviours and shearing conditions has led to the development of new experimental devices and quantitative methods for the research of rheological properties, which can be grouped depending on the length and time scale into macro and microscale rheometers [8]. Traditionally, macroscale rheometry has been the most widely employed due to its simplification of flow models into a standard set of flows (shear and extensional flows). There is a wide variety of equipment in the market for the study of rheological properties [9], with rotational rheometers/viscosimeters as the most common due to their greater versatility. However, the study of rheological behaviour of some complex fluids through macro rheometry can be a complex and difficult task due to the limitations of the techniques themselves, which considerably reduce the precision of the results [8]. The limitations are associated with the difficulty of miniaturising the mechanical components of the rheometric instrumentation, the appearance of inertia produced by the measuring element, and the mechanical response between the measuring element and sensor, which sometimes does not have enough resolution to detect the phenomena occurring at very small stress or extreme shear rates. Other disadvantages of macro rheometry are the use of large volumes and the possible evaporation of liquid during the measurements [8,10,11].

These drawbacks become larger when complex fluids with very low viscosity or with a high rate of evaporation are studied, so new methodologies and technologies have been developed to study the rheological behaviour of very small amounts of sample in geometries with characteristic length scales in the micrometer range, also known as microscale rheometry [12]. The use of capillaries of a few microns allows the use of microfluidics, which results in flow curves for very low and well-controlled shear rates, as well as the generation of flows with high deformation rates without modifying the Reynolds number, which favours the appearance of strong viscoelastic effects [13]. This effect is very interesting in the study of complex fluids with low viscosity (inks, organic fluids, emulsions, foams ...) since in macroscopic studies complex fluids can present a behaviour opposite to that shown on a microscopic scale, very possibly due to a greater occurrence and influence of inertia during

measurement [14]. Besides, the reduction of the fluid lines and devices used in the micro rheometry allows to overcome some of the limitations of the macro rheometry, such as the use of small sample quantities, the practically null evaporation of the fluid due to the absence of a liquid - air interface, the possibility of reducing the devices turning them into portable sizes or the possibility of displaying the dynamics of the flow in real-time, among others ... [8,11], which results in a significant experimental benefit.

Within micro rheometry, there are different approaches but this paper will focus on the rheometry based on chip microfluidics. The reader interested in the different variants of microfluidics can find precise information in several books and scientific articles [8,10,11,15]. On-chip rheometry aims to characterise the rheological properties of fluids by force-feeding them through a micrometric channel and to subject the microfluid to a much broader range of shear rates. The study of viscoelastic behaviour in chip-type rheometers is not so well developed and requires further knowledge and development of the technique to obtain extensional deformations in fluids, a fact that influences the smaller number of commercial equipment for this purpose [3,10]. Therefore, the technique is mainly used to study the rheological behaviour of complex low viscosity fluids at different shear rates with very interesting results [11,13,16]. Moreover, chip type technology can be used in combination with microscopic monitoring systems or optical techniques to visualize the behaviour and structure of the fluid in real-time [17]. Nevertheless, the chip type rheometers have also some technical drawbacks to overcome, such as the reproducibility of the chips with low volumes, the limitation of optical techniques to measure the flow rate and the chip degradation or possible obstruction of the channels, as well as their possible effects on the flow [11,13]. This is of particular importance in ceramics, since particles tend to accumulate and obstruct the capillary impeding an accurate measurement.

The use of microfluidic rheometers in ceramic processing is still very limited but it can provide very interesting features in applications in which the applied shear rate is very high, well above the measuring range of rotational rheometers. This is the case for applications that are subjected to high shear mixing and pumping or the high pressure injection through a nozzle, such as in injection moulding, pressure casting or in the injection of a slurry for the production of thick coatings in thermal spray processes. Furthermore, one interesting application is the study of the time stability of sol-gel solutions, since the on-chip apparatus can

measure in a single test the viscosity at a broad shear rate range at different temperatures.

The objective of this work was to evaluate the performance of microfluidics in the characterisation of ceramic suspensions subjected to extreme shear rates, such as that needed for the direct injection of a liquid feedstock in suspension plasma spraying (SPS). Since the technology and the commercially available equipment are not sufficiently known in the field of ceramics, the paper will present, firstly, the measurement principle of the microfluidic chip technology and the characteristics of the instrument and secondly, the viscosity results measured for different sugar solutions and zirconia based suspensions at ultra-high shear rates of up to 10^5 s^{-1} . The choice of zirconia is due to its great importance in the field of thermal barriers coatings [18–20], produced by thermal spraying techniques using fluid feedstocks that are forced to pass through a small hole of a few micrometres and injected at high pressure and rate [21,22]. The interest of saccharides solutions is due to their capability to promote the development of columnar microstructures and to their porogenic effect [23–26].

2. Microfluidic chip technology

In this work a new commercial rheometer with micrometric capillaries on a chip Fluidicam^{Rheo} (Formulacion Toulouse, France) [27] has been used. The Fluidicam^{Rheo} is based on a visual laminar co-flow of a sample and a standard fluid (with a known viscosity value) in a microfluidic chip with a Y-shape. Thanks to the detection system, image acquisition of the interface formed by the co-flow of the sample and the reference fluid are saved to calculate the viscosity values as a function of shear rate in real time. The interaction of the two fluids forms a visible interface, which together with a high-resolution optical image acquisition system allows the behaviour of the two fluids to be compared in real-time and thus to determine their rheological properties (viscosity) as well as the existence of possible turbulence, formation and destruction of bubbles, counterflow effects, etc.

The configuration of the equipment is composed of four parts (Fig. 2): feeding system, microfluidic chip, image processing and disposal system. The feeding system (1) has a two-platform system, which injects simultaneously the sample and the reference liquid contained in two syringes (2), the pressure produces a uniform flow, which is directed through transparent tubes (3) to the microfluidic chip (4). The microfluidic chip is formed by Y-shaped micrometric channels, with a width of 50 or 150 μm (depending on the chip) and a distance of 13 mm for each micrometric channel (reference fluid, sample fluid and the junction of both fluids) inside the chip. These channels are located inside a square glass block. The detection system consists of a microscope with electronic focus (5) located on the microfluidic chip that allows to analyse the interaction and behaviour at the interface between both fluids. Moreover, the equipment has a fast heating system (6) that allows tests to be carried out between 4 and 80 °C. Subsequently, the mixture of interacting fluids is discharged into a waste hopper, through a duct (7). The detection system has a software with an integrated microprocessor (8) that manages the acquisition of images, data calculation, data storage, as well as the control of the interface of the fluids, the applied pressure and the temperature.

Fig. 3 illustrates schematically the measuring principle of the instrument. The laminar flow registered by optical imaging allows determining the actual position of the interface, which depends on the viscosity of both the sample and the reference (η_S and η_R , respectively) and the flow rate ratio between them (Q_S/Q_R). The sample viscosity is calculated from the well-known viscosity of the reference liquid and the shear rate is obtained dividing the flow rate by the channel gap [16,17, 27,28]. The shear rate range depends on the fluid viscosity and the channel diameter. It is possible to combine measurements performed with cells with different channel diameter, thus covering a total shear rate range of more than 10^5 s^{-1} .

The general context of this work is to evaluate the capabilities of the

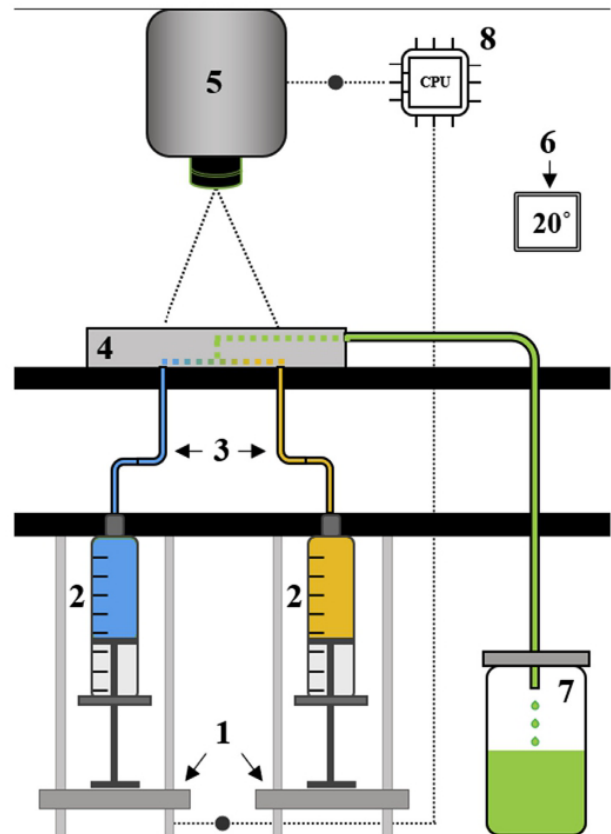


Fig. 2. Diagram and components of the microfluidic chip rheometer “Fluidicam^{Rheo}”.

on-chip technology for the characterisation of concentrated ceramic suspensions and to compare them with the conventional rotational rheometer.

3. Experimental procedure

In this work, different types of fluids such as water (dispersing medium), saccharide solutions (additives for microstructure texturation) and zirconia suspensions (ceramic component to produce SPS coatings) have been used to obtain a wide range of behaviours and to allow the

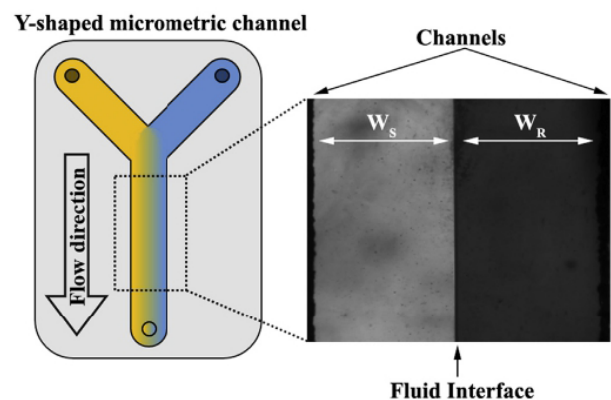


Fig. 3. Detail of the measuring principle of the microfluidic chip in Fluidicam^{Rheo}.

comparison between them. Firstly, deionised water was used for the preparation of all solutions and suspensions, as well as for their characterisation. Secondly, different monosaccharides were used i.e., D-fructose (AppliChem GmbH, Germany), D-ribose (Merck KGaA, Germany) and glucosamine (VWR International, USA), for the preparation of both solutions and suspensions. In addition, ascorbic acid (AppliChem GmbH, Germany) was used for the preparation of solutions and suspensions under the same conditions as the monosaccharides. Finally, suspensions were prepared with 3 mol% yttria-doped zirconia particles (TZ-3YS, Tosoh Co., Japan) at 10 and 20 vol% in solids with 20 wt% saccharides with respect to the powder. The zirconia powder (TZ3YS, with 3 mol% Y_2O_3 , Tosoh, Japan) has an average particle size of 0.4 μm (D_{50}) with a density and specific surface area of 6050 kg/m^3 and 6.8 m^2/g , respectively. Moreover, the morphology of the particles is rounded without angular edges, i.e. similar to spheres. More precise information on particle size distribution and particle morphology is detailed in previous work [29]. To facilitate the stabilisation of zirconia suspensions, 0.2 wt% polyacrylic-acid based polyelectrolyte (PAA) was added to water prior to the incorporation of the zirconia particles and 1 min of sonication (UP 400S, Dr. Hielscher GmbH, Germany) was used to disperse them as reported elsewhere [29].

The rheological characterisation of the fluids was performed using two instruments: a microfluidic chip type rheometer (Fluidicam^{Rheo}, Formulation Toulouse, France) described above, and a rotational rheometer (Haake Mars 60, Thermo, Germany) with a double cone-plate geometry (40 mm diameter and 2° cone angle) with a cap to prevent fluid evaporation.

For the rheological study of all the fluids, two microchips with Y-shaped channels with 50 and 150 μm in diameter were used to study the behaviour of the samples in a wide range of shear rates from (10^2 to $>10^5$ s^{-1}). The same "Batch 5" reference fluid from the company Formulation [27] was also used for all the fluids, whose viscosity under standard conditions is 5 mPa s. In the rotational rheometer, a standard program of controlled shear rate from 0 s^{-1} to 1000 s^{-1} was used with ramps of increasing and decreasing shear rate in 3 min and 1 min dwell. In addition, all experiments were carried out at room temperature 20 °C and at 40, 60 and 80 °C to observe the influence of temperature and were repeated successively to obtain consistent values, for both methods.

4. Results and discussion

4.1. Solutions characterisation

Most diluted suspensions and solutions have very low values of viscosity, sometimes in the limits of the measuring range of the rotational rheometers. Therefore, the evaluation and comparison of viscosity results measured with rotational rheometer and microfluidic rheometer is a key

point. In a first step the viscosity of water is necessary as a reference for the solutions of the saccharides. Fig. 4a shows the evolution of viscosity versus temperature of deionised water at a constant shear rate of 1000 s^{-1} measured with the on-chip and the rotational rheometer. For comparison purposes, the values of viscosity reported in literature for water are also included [30]. The clear difference of viscosity between both experimental curves demonstrates the strong influence of the measuring principle. On one hand, the former uses a microfluidic chip, and it is a capillary viscometer and hence it has a high sensitivity and accuracy for Newtonian liquids due to the small flow rate analysed allowing the observation of flow alterations. On the other hand, the rotational rheometer has lower accuracy in the analysis of low-viscosity fluids. However, although a constant decrease in the viscosity of water with temperature can be observed for both curves, the values obtained with microfluidic chip are much closer to the tabulated values than those measured with rotational rheometry.

Fig. 4b shows the variation of water viscosity versus shear rate at room temperature. In this case, the behaviour of deionised water is very different depending on the rheometer. In the curve generated by microfluidic technology the viscosity remains stable with shear rate, that is, it has a perfectly Newtonian behaviour, whereas in the curve obtained with the rotational rheometer there is a slight but constant increase of the viscosity from 200 s^{-1} onwards. This deviation from linearity is likely to occur due to the appearance of slippage effect during the measurement leading to an apparent shear thickening effect. This is only apparent and becomes increasingly important as the viscosity of the sample reduces, as in this case where it is well below the sensitivity range of the apparatus torque. This is an important drawback of the rheometer, and it has been reported elsewhere [2].

Fig. 5 compares the viscosity of different saccharide solutions in water up to a shear rate of 1000 s^{-1} measured in the rotational rheometer. It can be seen that the curves do not present a perfectly Newtonian behaviour, but an apparent shear thickening trend associated to slippage of extremely low viscosity samples as commented before. The curves of the saccharides solutions have the same trend as the water alone curve (W), but the viscosity slightly increases.

Fig. 6 shows the evolution of viscosity of the different solutions for very high shear rates and different temperatures using the microfluidic chip apparatus. Water shows a well-defined Newtonian behaviour over the whole shear interval with a distribution of values that perfectly resembles a straight line that decreases with temperature.

The saccharides solutions (F, R, G and AA) have exactly the same behaviour as water, i.e., a well-defined Newtonian behaviour over the entire shear and temperature range, although the viscosities obtained are higher than that of water. All solutions show a Newtonian trend when using microfluidic chip and an apparent shear thickening for rotational rheometer. This demonstrates the accuracy of the former and the

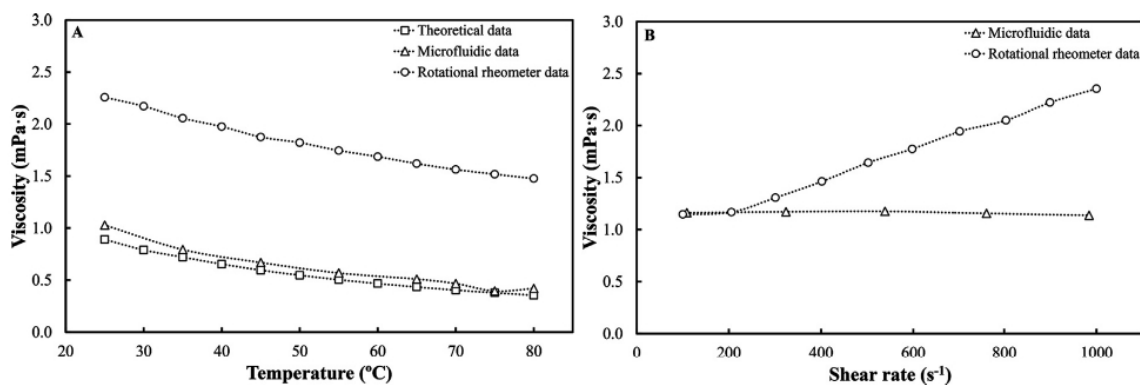


Fig. 4. Variation of viscosity of water with temperature (a) and shear rate (b) measured with rotational rheometer and microfluidic chip technology, compared with tabulated values. The squares, triangles and circles indicate the measurement method employed, theoretical data, microfluidic and rotational rheometer, respectively.

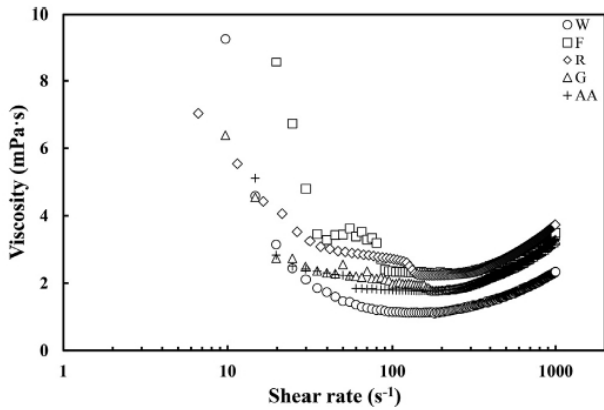


Fig. 5. Comparison of the viscosity curves of different saccharide solutions obtained with a rotational rheometer at room temperature. The letters W, F, R, G and AA indicate the type of solution, only water and aqueous with 20 wt% solutions of fructose, ribose, glucosamine, and ascorbic acid, respectively (represented by circles, squares, diamonds, triangles and sums, respectively).

limitation of the last for very low viscosity samples. It was also observed visually that at temperatures above 60 °C, some small bubbles were detected in the microfluidic chip. However, these were easily eliminated at moderate shear and did not affect the value acquisition. The only exception to linearity is observed in the curve of AA at 20 °C, which shows a shear thinning behaviour with a decrease of viscosity up to 2000 s⁻¹ that maintains constant for higher shear rates. This demonstrates that this solution has some structure at room temperature that breaks on shearing. However, no structure is observed at increasing temperatures, due to its higher solubility [31].

It is worth noting that combining the two Y-shaped cells with diameters of 50 and 150 μm, a maximum shear rate as high as 175 000 s⁻¹ can be reached, which is two orders of magnitude higher than the maximum shear rate attainable by conventional rheometry. This offers interesting engineering solutions for high injection or high shear processes.

4.2. Zirconia-based suspensions

As mentioned in the experimental section, all the suspensions (diluted and concentrated) were prepared using 0.2 wt% PAA and 1 min of ultrasounds to ensure the dispersion of the zirconia particles. Two sets of

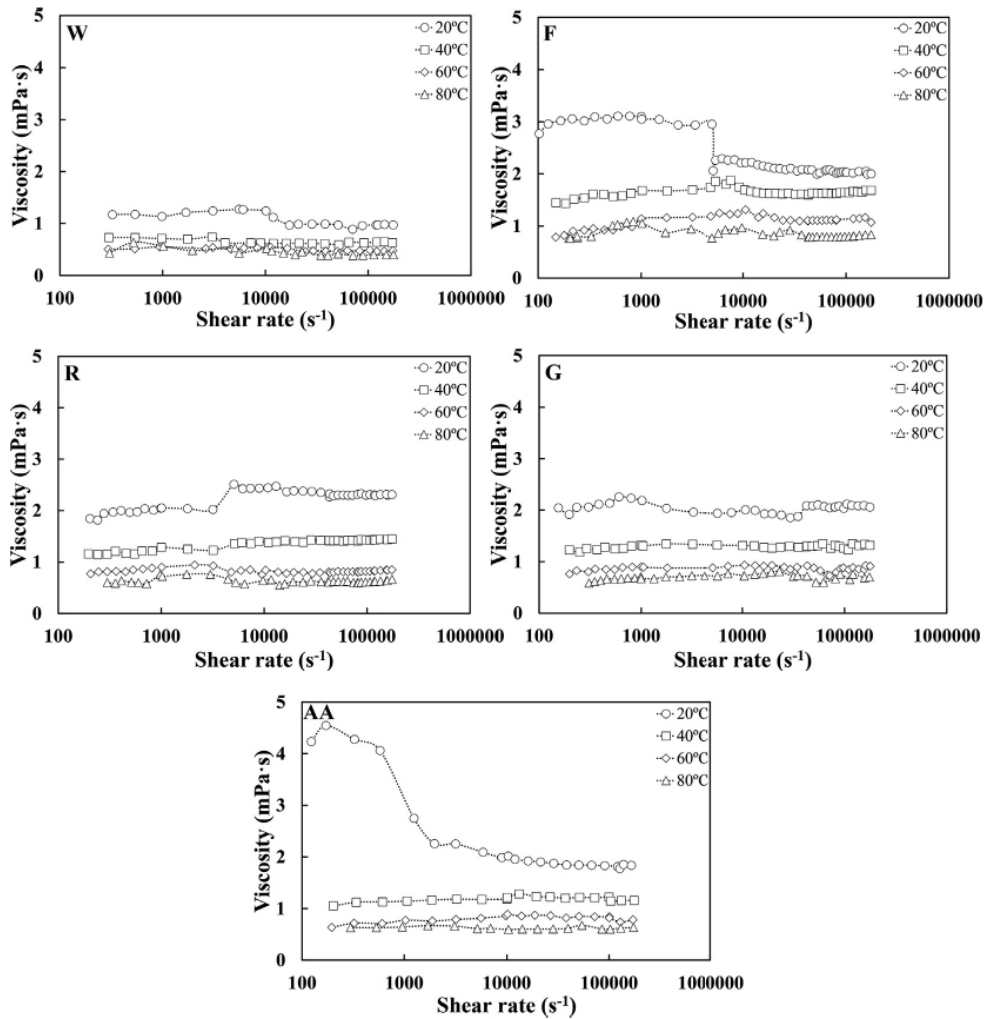


Fig. 6. Viscosity curves of the different solutions of saccharides (20 wt% respect to water) obtained with the microfluidic rheometer for different temperatures. The letters W, F, R, G and AA indicate water and the solutions of fructose, ribose, glucosamine and ascorbic acid, respectively.

suspensions were prepared to solids loadings of 10 vol% (diluted) and 20 vol% (concentrated). As reported elsewhere [25,32], the addition of saccharides produces slight changes in the viscosity of the ceramic suspensions when characterised with a rotational rheometer. The same behaviour is observed for ascorbic acid, which was not reported before.

Fig. 7 shows the evolution of viscosity measured with a rotational rheometer up to a shear rate of 1000 s⁻¹. Suspensions Z, F and R have a similar behaviour to that observed in Fig. 5, i.e. an apparent shear thickening associated to the extremely low viscosity, mainly at high shear rates. Furthermore, this apparent shear thickening is influenced by a wall slippage effect between the rotational rheometer and the suspension [29]. However, the G and AA suspensions have a very different rheological behaviour to that of the Z, F and R suspensions, which is not due to the addition of zirconia particles since viscosity of F and R is the same as for Z, but to a lower affinity of these saccharides that form some structure, which could explain the variation of the behaviour towards shear thinning, as well as a significant increase of the suspensions viscosity. It can also be seen how the addition of saccharides increases the viscosity of the suspension in all cases.

The rheological behaviour of the same suspensions measured with microfluidic chip is presented in Fig. 8, where it can be seen that suspensions with fructose and ribose have a very similar Newtonian behaviour, being the R suspension the one with the lowest viscosity. Meanwhile, G and AA suspensions have a clear shear thinning behaviour and higher viscosity values, very possibly due to a lower affinity in the zirconia surface and to the presence of amine and hydrochloride groups [32]. This is in good agreement with the measurements performed with the rotational rheometer.

Furthermore, it is important to mention that in the G and AA diluted suspensions it was not possible to obtain stable viscosity values at shears higher than 30 000 s⁻¹ due to the obstruction of the micrometric channels of the chip, however, it seems that at higher shear a plateau of stable viscosity values would be obtained. The microfluidic chip plugging in the G and AA suspensions could indicate a higher presence of agglomerated particles, i.e. these saccharides have a lower affinity and dispersion power of the particles, which would cause an increase of viscosity, as shown in Fig. 8. In the F and R suspensions no plugging was produced during the test, which could indicate a better dispersion of the zirconia particles and would correlate with a lower viscosity.

In Figs. 7 and 8, it can be seen that regardless of the measuring equipment used, the effect of saccharides on zirconia is the same, with fructose and ribose not producing any appreciable change. Furthermore, fructose and ribose produce better dispersions than the other saccharides, which increase the viscosity. However, although the trend of the curves is similar, there is an important change in the magnitude of viscosity values obtained with the two different equipment, mainly for the suspensions with glucosamine and ascorbic acid. The different magnitude has to be influenced by the measuring element used, i.e. in the rheometer the characterisation of the fluid is done macroscopically by the resistance of the fluid on the measuring element and with a quantity of fluid of a few millilitres, which can favour a greater thickening of the fluid, while in the microfluidic chip the characterisation of the flow is done at a microscale range, which results in a smaller quantity of fluid and a greater detail of the behaviour of the fluid due to the small scale. Furthermore, in comparison with the rotational rheometer, where the sample is in a steady state phase until the test starts, in the chip instrument the suspension starts to flow through the ducts and microchannels of the chip before data acquisition. This preshearing can break the possible structure at rest resulting in a lower viscosity.

In order to confirm previous statements and to evaluate the range of application of the microfluidic technology, concentrated suspensions prepared to 20 vol% solids were also analysed. Fig. 9 shows the viscosity curves of concentrated suspensions with and without the different additives. The figure shows a very similar trend to that observed with the diluted suspensions (Fig. 7), with a slight increase of viscosity as a consequence of the higher solids content. As can be seen, F and R

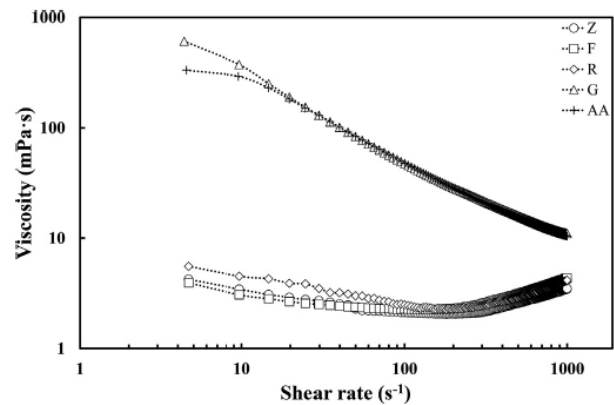


Fig. 7. Viscosity curves of diluted zirconia suspensions prepared at 10 vol% of solids (40 wt%) and 20 wt% of saccharides (respect to powder) measured with rotational rheometer. The zirconia suspension without additives is referred as Z (○), while that the letters F, R, G and AA indicate the type of saccharide used: fructose (□), ribose (◇), glucosamine (Δ) and ascorbic acid (+), respectively.

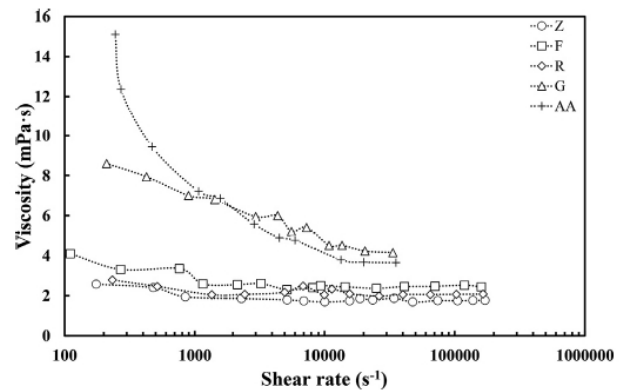


Fig. 8. Viscosity curves of diluted zirconia suspensions prepared at 10 vol% of solids (40 wt%) and 20 wt% of saccharides (respect to powder) and measured with microfluidic chip. The zirconia suspension without additives is referred as Z (○), while that the letters F, R, G and AA indicate the type of saccharide used: fructose (□), ribose (◇), glucosamine (Δ) and ascorbic acid (+), respectively.

suspensions have a similar trend to zirconia suspension (Z) but with an increase of viscosity, while the addition of glucosamine (G) and ascorbic acid (AA) has produced a notable change in the rheological behaviour of the suspensions that become clearly shear thinning. As usual, at high shear rate the curves Z, F and R seem to have an apparent shear thickening in spite of the expected Newtonian linear trend.

The viscosity curves of the concentrated suspensions determined by microfluidic technology are displayed in Fig. 10. The behaviour of the concentrated suspensions differed quite a bit from that observed with the rheometer (Fig. 9), but in good agreement with the trend observed for the diluted suspensions. In Fig. 10, it can be seen how the addition of saccharides slightly increases the viscosity of the suspensions, as in all previous cases. The curves of the Z, F and R suspensions exhibit a shear thinning behaviour at the lowest shear rate region, and they behave as a Newtonian fluid at high shear rates, above those attainable with the rotational rheometer. The suspensions with glucosamine and ascorbic acid could not be characterised with the chip method because the microchips were rapidly plugged. Chip plugging by G and AA suspensions suggests a lower dispersion of zirconia particles and the appearance of agglomerates that increase the viscosity, as observed in Fig. 9. The logging of the chip entrance shows the real risk encountered in case of

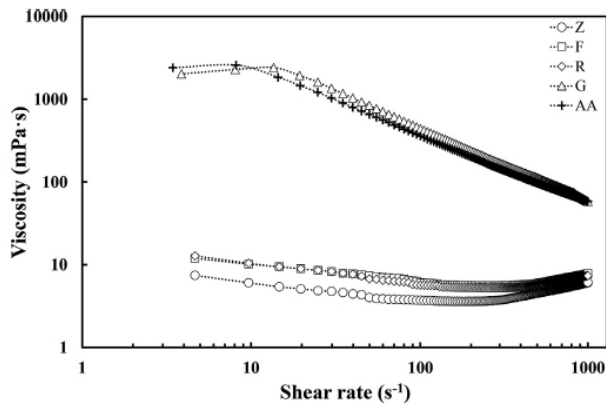


Fig. 9. Viscosity curves of concentrated zirconia suspensions prepared at 20 vol% of solids (60 wt%) and 20 wt% of saccharides (respect to powder) measured with rotational rheometer. The zirconia suspension without additives is referred as Z (○), while the letters F, R, G and AA indicate the type of saccharide used: fructose (□), ribose (◇), glucosamine (Δ) and ascorbic acid (+), respectively.

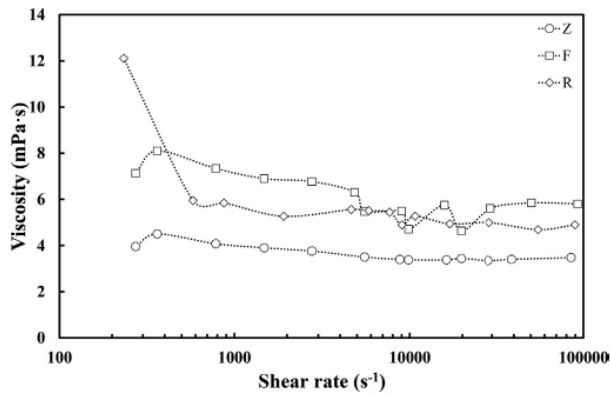


Fig. 10. Viscosity curves of concentrated zirconia suspensions prepared at 20 vol% of solids (60 wt%) and 20 wt% of saccharides (respect to powder) measured with microfluidic chip. The zirconia suspension without additives is referred as Z (○), while the letters F and R indicate the type of saccharide used: fructose (□) and ribose (◇).

using nozzle diameters similar to the chip gap to jet highly concentrated formulations in particles.

Fig. 11 shows the comparison of random samples between both techniques used in the rheological characterisation of suspensions. The concentrated suspensions show a rheological behaviour very similar to that of the diluted suspensions, but with higher viscosities, so it can be said that the increase in solids has mainly influenced viscosity, as expected, but not enough to change the behaviour type. The rheometer allows a fast and accurate characterisation of concentrated suspensions, due to a greater spacing between the rotor and the outer walls of the plate and a more favourable system with very viscous fluids or with the presence of large particles or agglomerates. However, for the microfluidic equipment an increase of viscosity or a greater presence of agglomerates difficult measurements due to the clogging of the micrometric channels of the chip. Conversely, for low viscosities, the rotational rheometer is out of range so that the measurements are often the result of a mathematical algorithm whereas the chip technology gives precise and accurate results. Moreover, this system can offer greater information on the behaviour at high and extremely high shear rate, although it seems that under those shearing conditions there is no place for sedimentation

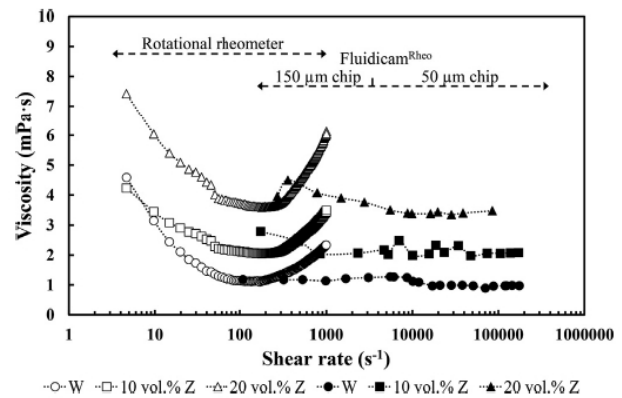


Fig. 11. Comparison of the two rheological measuring systems (rotational rheometer and fluidicam) for three randomly selected samples, such as water, 10 vol% zirconia suspension and 20 vol% zirconia suspension, and which have been referenced as W, 10 vol% Z and 20 vol% Z respectively. The empty symbols indicate the results obtained with the rotational rheometer and the full symbols indicate the results obtained with the microfluidic apparatus.

and structure formation and samples tend to behave as Newtonian fluids. Also, it can be it as a way to verify the adaptability on the formulation to the injection tool. As known the nozzle diameters of the injection are close to the gap of the microfluidic chips, when clogging occurs to the chip, the same issue will be faced during the ink injection. It is worth noting that suspensions with higher solids loadings (30 vol%) were also prepared but they could not be measured in the on-chip rheometer, due to the clogging of the microchannels. In contrast, suspensions with solids loadings as high as 60 vol% can be readily measured in the rotational rheometer.

5. Conclusions

Rheological characterisation of ceramic suspensions is mainly carried out with rotational rheometers, which offer a great variety of analysis for a broad variety of materials in a large spectrum of viscosity ranges. However, they have serious limitations in the measurement at high shear rates and also in the accurate measurement of low viscosity samples, such as solutions (e.g., sol-gel systems) or low solids content suspensions, such as those used in suspension plasma spraying and other ceramic processes. In this work the capabilities and operating principles of a novel type of rheometers, the so-called microfluidic technology, scarcely used in ceramics, is presented. Measurements performed on very low viscosity systems, such as water and saccharides solutions, clearly show the accuracy of this technique for a large shear rate scale in contrast with the lack of reproducibility of rotational rheometers, where slippage has a key role giving curves with an apparent shear thickening that result in large errors in the measured viscosity values. The comparison of viscosities measured with on-chip rheometer and rotational rheometer on zirconia aqueous suspensions with moderate solids loadings (up to 20 vol% solids) reveals that microfluidics is a powerful tool for the characterisation of the flow behaviour at extremely high shear rates, of more than 10^5 s^{-1} . The flow curves obtained with rotational rheometry exhibit in some cases a shear thinning behaviour at low shear rates but always the tendency is to converge to nearly Newtonian flow or an apparent shear thickening at the maximum shear rate affordable with this instrument (about 1000 s^{-1}). In contrast, the on-chip technology has a serious limitation in the measurement of suspensions with higher viscosities and/or solids contents. In practice, zirconia suspensions with 30 vol% solids, which can be accurately measured with the rotational rheometer cannot be measured with the on-chip rheometer due to the clogging of particles in the microchannels curvatures at the entrance of the Y-shaped chip. Although this is a serious limitation in comparison with the robustness of

rotational rheometers, the microfluidic chip rheometers can be adequately used in the characterisation of low-moderate solids contents at extremely high shear rates and at different temperatures in a single test. This is of particular interest for the evaluation of the stability of sol-gel solutions before gel formation as well as suspensions with moderate solids loadings such as those used in suspension plasma spraying.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

This work has been supported by Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (Spain) through the projects RTI2018-099033-B-C31/C33 (MCIU/AEI/FEDER, UE). V. Carnicer thanks the Research Promotion Plan of the University Jaume I for the predoctoral fellowship (ref. PRE-DOC/2017/51). Authors would like to thank Ms. Thanina Amiar (Formulation, France) and IESMAT (Spain) for helpful discussions regarding microfluidic technology.

References

- [1] R. Moreno, Better ceramics through colloid chemistry, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2019) 559–587, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.014>.
- [2] R. Moreno Botella, *Reología de suspensiones cerámicas*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2005.
- [3] N. Phan-Thien, N. Mai-Duy, *Understanding viscoelasticity: an introduction to rheology*, Springer international publishing, Cham (2017), <https://doi.org/10.1007/978-3-319-62000-8>.
- [4] N. Alderman, *Non-Newtonian Fluids: Introduction and Guide to Classification and Characteristics*, ESDU 97034, London, 1997.
- [5] M.A. Hubbe, P. Tayeb, M. Joyce, P. Tyagi, M. Kehoe, K. Dimic-Misic, L. Pal, Rheology of nanocellulose-rich aqueous suspensions: a review, *BioResources* 12 (2017) 9556, <https://doi.org/10.15376/biores.12.4.Hubbe.9661>.
- [6] J. Phair, A. Kaiser, Determination and assessment of the rheological properties of pastes for screen printing ceramics, *Annu. Trans. Nord. Rheol. Soc.* 17 (2009).
- [7] E. Cañas, M. Vicent, M.J. Orts, E. Sánchez, Bioactive glass coatings by suspension plasma spraying from glycoether-based solvent feedstock, *Surf. Coating. Technol.* 318 (2017) 190–197, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.12.060>.
- [8] F. Galindo-Rosales, Complex fluids and rheometry in microfluidics, in: *Complex Fluid-Flows Microfluid*, 2017, pp. 1–23, https://doi.org/10.1007/978-3-319-59593-1_1.
- [9] G. Schramm, A practical approach to rheology and rheometry, in: *Thermo Haake, Karlsruhe*, second ed., 1998. <https://1lib.eu/ireader/899307?regionChanged=&redirect=1482709>.
- [10] C.J. Pipe, G.H. McKinley, Microfluidic rheometry, *Mech. Res. Commun.* 36 (2009) 110–120, <https://doi.org/10.1016/j.mechrescom.2008.08.009>.
- [11] S. Gupta, W.S. Wang, S.A. Vanapalli, Microfluidic viscometers for shear rheology of complex fluids and biofluids, *Biomicrofluidics* 10 (2016) 1–26, <https://doi.org/10.1063/1.4955123>.
- [12] G.M. Whitesides, The origins and the future of microfluidics, *Nature* 442 (2006) 368–373, <https://doi.org/10.1038/nature05058>.
- [13] F.J. Galindo-Rosales, M.A. Alves, M.S.N. Oliveira, Microdevices for extensional rheometry of low viscosity elastic liquids: a review, *Microfluid. Nanofluidics* 14 (2013) 1–19, <https://doi.org/10.1007/s10404-012-1028-1>.
- [14] C. Clasen, G.H. McKinley, Gap-dependent microrheology of complex liquids, *J. Nonnewton. Fluid Mech* 124 (2004) 1–10, <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2004.07.015>.
- [15] P. Cicuta, A.M. Donald, Microrheology: a review of the method and applications, *Soft Matter* 3 (2007) 1449–1455, <https://doi.org/10.1039/b706004c>.
- [16] P. Guillot, P. Panizza, J.B. Salmon, M. Joanicot, A. Colin, C.H. Bruneau, T. Colin, Viscosimeter on a microfluidic chip, *Langmuir* 22 (2006) 6438–6445, <https://doi.org/10.1021/la060131z>.
- [17] P. Guillot, T. Moulin, R. Kötz, M. Guirardel, A. Dodge, M. Joanicot, A. Colin, C.H. Bruneau, T. Colin, Towards a continuous microfluidic rheometer, *Microfluid. Nanofluidics* 5 (2008) 619–630, <https://doi.org/10.1007/s10404-008-0273-9>.
- [18] C.U. Hardwicke, Y.C. Lau, Advances in thermal spray coatings for gas turbines and energy generation: a review, *J. Therm. Spray Technol.* 22 (2013) 564–576, <https://doi.org/10.1007/s11666-013-9904-0>.
- [19] X.Q. Cao, R. Vassen, D. Stoeber, Ceramic materials for thermal barrier coatings, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 1–10, [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00129-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00129-8).
- [20] D.R. Clarke, M. Oechsner, N.P. Padture, Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines, *MRS Bull.* 37 (2012) 891–898, <https://doi.org/10.1557/mrs.2012.232>.
- [21] L. Pawlowski, Suspension and solution thermal spray coatings, *Surf. Coating. Technol.* 203 (2009) 2807–2829, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.03.005>.
- [22] V. Carnicer, M.J. Orts, R. Moreno, E. Sánchez, Microstructure assessment of suspension plasma spraying coatings from multicomponent submicronic Y-TZP/Al₂O₃/SiC particles, *Ceram. Int.* 44 (2018) 12014–12020, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.186>.
- [23] P. Falkowski, P. Bednarek, A. Danelska, T. Mizerski, M. Szafran, Application of monosaccharides derivatives in colloidal processing of aluminum oxide, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 2805–2811, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.03.003>.
- [24] E. Gregorová, W. Pabst, Z. Sofer, O. Jankovský, J. Matějček, Porous alumina and zirconia ceramics with tailored thermal conductivity, *J. Phys. Conf. Ser.* 395 (2012), <https://doi.org/10.1088/1742-6596/395/1/012022>.
- [25] V. Carnicer, F. Martínez-Julian, M.J. Orts, E. Sánchez, R. Moreno, Effect of fructose-containing feedstocks on the microstructure of multicomponent coatings deposited by suspension plasma spraying, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 3433–3441, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.04.042>.
- [26] P. Wicinska, A. Wieclaw, F. Bilski, Selected sugar acids as highly effective deflocculants for concentrated nanoalumina suspensions, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 4033–4041, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.05.037>.
- [27] Formulation, fluidicam rheo, Rheology on chip (2020), <https://www.formulacion.com/en/products-and-technologies/product-range/fluidicam-rheo>. (Accessed 26 April 2020).
- [28] A. Colin, G. Cristobal, P. Guillot, M. Joanicot, Method and Installation for Determining Rheological Characteristics of a Fluid, and Corresponding Identifying Method, US8104329B2, 2012.
- [29] V. Carnicer, C. Alcazar, E. Sánchez, R. Moreno, Aqueous suspension processing of multicomponent submicronic Y-TZP/Al₂O₃/SiC particles for suspension plasma spraying, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 2430–2439, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.01.006>.
- [30] J. Kestin, M. Sokolov, W.A. Wakeham, Viscosity of liquid water in the range -8°C to 150°C, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 7 (1978) 941–948, <https://doi.org/10.1063/1.555581>.
- [31] A. Shalmashi, A. Eliassi, Solubility of l-(+)-ascorbic acid in water, ethanol, methanol, propan-2-ol, acetone, acetonitrile, ethyl acetate, and tetrahydrofuran from (293 to 323) K, *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 1332–1334.
- [32] V. Carnicer, M.J. Orts, R. Moreno, E. Sánchez, Engineering zirconia coating microstructures by using saccharides in aqueous suspension plasma spraying feedstocks, *Ceram. Bar Int.* (2020) 1, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.149>, 0.

ARTÍCULO 6

EFFECT OF FRUCTOSE-CONTAINING FEEDSTOCKS ON THE MICROSTRUCTURE OF MULTICOMPONENT COATINGS DEPOSITED BY SUSPENSION PLASMA SPRAYING

AUTORES: V. Carnicer, F. Martinez-Julian, M.J. Orts, E. Sánchez, R. Moreno

REVISTA: Journal of the European Ceramic Society 39 (2019) 3433 – 3441

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.01.078>

PALABRAS CLAVE: Thermal barrier coatings; SPS; Saccharide; Rheological characterisation; Columnar microstructure

RESUMEN: Este trabajo se dirigió a investigar el empleo de disoluciones acuosas de fructosa para preparar suspensiones multicomponente de Y-TZP/Al₂O₃/SiC para obtener recubrimientos por proyección térmica por plasma. Se evaluó el efecto de la fructosa sobre la reología de la suspensión y la tensión superficial, así como sobre la microestructura y la conductividad térmica de los recubrimientos resultantes.

Se observó que la adición de fructosa afectó ligeramente al comportamiento reológico de las suspensiones, mientras que produjo una fuerte disminución de la tensión superficial del agua. La adición de fructosa condujo al desarrollo de recubrimientos con estructuras de tipo columnar, probablemente asociadas a su efecto sobre la tensión superficial. Los diagramas de difracción de rayos X del recubrimiento final mostraron que la cristalinidad de la circona tetragonal aumentó cuando se añadió la fructosa, mientras que se conservaba prácticamente el carburo de silicio. La determinación de la conductividad térmica mostró que la formación de una estructura columnar controlada junto con la porosidad intercolumnar puede ser beneficiosa para el aislamiento térmico.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of the European Ceramic Society

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc



Original Article

Effect of fructose-containing feedstocks on the microstructure of multicomponent coatings deposited by suspension plasma spraying



V. Carnicer^{a,*}, F. Martinez-Julian^a, M.J. Orts^a, E. Sánchez^a, R. Moreno^b

^a Instituto de Tecnología Cerámica (ITC), Universitat Jaume I, 12006, Castellón, Spain

^b Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), c/Kelsen 5, 28049, Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Thermal barrier coatings
SPS
Saccharide
Rheological characterisation
Columnar microstructure

ABSTRACT

This work addressed to investigate the use of fructose as an additive in the water-based suspension feedstock of a Y-TZP/Al₂O₃/SiC multicomponent coating manufactured by suspension plasma spraying. The effect of fructose on suspension rheology and surface tension and on the microstructure and thermal conductivity of the resulting coatings was assessed.

It was observed that addition of fructose slightly affected the rheological behaviour of the suspensions while a strong decrease in the surface tension of water occurred. The fructose addition led to the development of columnar-like structures, probably associated with its effect on surface tension. X-ray diffraction patterns in the final coating displayed that crystallinity of tetragonal zirconia formed when fructose was added whereas silicon carbide crystalline phase was practically preserved. The determination of thermal conductivity showed that the formation of a controlled columnar structure along with inter-columnar porosity can be beneficial for thermal insulation.

1. Introduction

Thermal barrier coatings (TBCs) include a class of materials designed to protect gas turbine components from high temperatures and aggressive environments. TBCs are composed of refractory ceramic oxides, such as alumina, titania, magnesia, and their mixtures. Nevertheless, yttria stabilized zirconia (YSZ) represents the most commonly used material for TBCs owing to its moderately low thermal expansion, low thermal conductivity, high phase stability and high corrosion resistance [1].

Advanced TBCs for gas turbines with higher efficiency and lower polluting emissions constitute one of the greatest challenges for the current and future gas turbine industry [2]. Thus, the development of new coating architectures, novel multicomponent materials or a combination of both approaches are currently under intense research [3–6]. One of the simplest ways to improve the efficiency of the turbine deals with increasing its thermal insulation, so that TBCs can operate at higher temperatures [7]. Numerous works in the field of thermal barrier coatings of YSZ have demonstrated that developing columnar microstructure throughout the coating can enhance TBC lifetime owing to the decrease of residual stresses and the increase of thermal shock resistance [8–14].

Otherwise, suspension plasma spraying (SPS) technique has been

proven to be very effective in generating columnar microstructures in YSZ coatings leading to high thermal cycling resistance [10–12]. Thus, Bernard et al [12] found thermal conductivity values of YSZ coatings processed by SPS lower than 1 W m⁻¹ K⁻¹ from room temperature up to 1100 °C irrespective of the column morphology developed. This result is in agreement with previous works where YSZ porous columnar structures display thermal conductivity values in the range of 0.6–1 W m⁻¹ K⁻¹ that are lower than typical values of YSZ in EB-PVD coatings (1.5 W m⁻¹ K⁻¹) [8,13,14].

With regard to the design of the columnar microstructure by SPS, literature also recognises the impact of feedstock characteristics and the subsequent suspension spraying into the plasma torch on the genesis and development of such microstructure. Curry et al. [15] and VanEvery et al. [16] reported that the decrease in the viscosity and the surface tension of nanoparticle suspension feedstocks reduce the effective size of the droplet radius assisting the growth of columnar coatings in SPS processes. Nevertheless, although the feedstock effect was reported, no research has been addressed on the modification of suspension characteristics to favour columnar microstructure development.

In the last years, several works have reported the effect of saccharides and their derivatives in the rheological behaviour of aqueous suspensions of nanoparticles. When decreasing the particle size towards

* Corresponding author at: Instituto de Tecnología Cerámica, Campus Universitario Riu Sec., Av. Vicent Sos Baynat s/n, 12006, Castellón, Spain.
E-mail address: victor.carnicer@itc.uji.es (V. Carnicer).

<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.04.042>

Received 20 November 2018; Received in revised form 14 April 2019; Accepted 23 April 2019

Available online 27 April 2019

0955-2219/ © 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

the nano size the presence of saccharides modifies the bound water layer decreasing the effective solids content and hence, the viscosity of suspension [17–19]. However, to the best of our knowledge, the effect of fructose or other saccharides on the surface tension in ceramic suspensions has not been reported. On the other hand, recent research has shown the use of different saccharides such as sucrose, glucose or fructose as pore formers in ceramic materials, demonstrating that it is possible to obtain ceramic materials with tailored porous microstructure by adding some saccharides [20–23].

A fine porous microstructure can improve the thermal insulation properties of TBCs by hindering heat transfer due to a well distributed multiscale porosity [14,24]. It should also be emphasized that SPS process can produce TBCs with very fine porous microstructure as well as high deposition rates that enable the manufacture of large amounts of different coatings at relatively low cost.

Finally, the use of fructose has been reported for stabilizing the tetragonal phase of yttria stabilized zirconia. Heshmatpour et al. [25] studied the synthesis of zirconia nanoparticles by the sol–gel method in presence of glucose and fructose as organic additives. The use of these organic compounds stabilised the tetragonal zirconia reducing the transformation to monoclinic phase and played an important role in the morphology and crystallite size of the synthesised nanoparticles. On the other hand, saccharides have interesting characteristics such as low cost, non-toxicity, water-solubility and ease of storing. In addition, saccharides can be easily removed from samples by burnout resulting in a fine, porous microstructure [26,27].

As a consequence, fructose represents a serious candidate to be studied as pore modifier in SPS suspension feedstocks for YSZ coatings. Therefore, the objective of this work was to investigate the use of D-fructose in the microstructure and thermal properties of a Y-TZP/Al₂O₃/SiC multicomponent coating manufactured by SPS. The use of this multicomponent system is based on previous research by the authors who are exploring advanced TBCs coatings [3,6]. For this purpose, suspension feedstocks containing different concentrations of fructose and solids loadings were prepared. Rheological characterisation of feedstock suspensions was carried out, as well as microstructural examination and thermal conductivity determination. To the best of our knowledge, there is no previous, available research in the thermal spray community on the use of some organic-base compound in a suspension feedstock to promote a tailored porous and/or columnar microstructure in the final SPS coating as targeted in this work.

2. Experimental

2.1. Suspension preparation and characterisation

Multicomponent suspensions were prepared to solids contents of 20 and 30 vol.% (57 and 63 wt%, respectively) in deionised water at several sonication times and with two fructose concentrations in order to address the effect produced by this compound on the final coating microstructure. Thus, these multicomponent suspensions were obtained by adding the different reagents in water: tetragonal zirconia polycrystals doped with 3 mol% Y₂O₃ (TZ-3YS, Tosoh Co., Japan) and α -alumina (CT3000SG, Almatix, Germany) according to the eutectic mass ratio of 51/34 and α -silicon carbide (UF-15, Hermann C. Starck, Germany), as disperse phase in a concentration of 15 wt%. More details of raw materials are described in previous works [6,28]. Finally, two amounts of D-fructose (AppliChem GmbH, Germany) were tested in each suspension feedstocks (20 and 50 wt% on a dry solids basis).

Suspensions were stabilised by means of a sonication probe (UP 400S, Dr Hielscher GmbH, Germany) and the addition of an amount of a specific organic deflocculant for each powder, i.e. 0.2 wt% ammonium salt of polyacrylic acid (PAA; Duramax TM D-3005, Rohm & Haas, USA, with 35 wt% active matter) for 3Y-TZP and Al₂O₃, and 1.5 wt% synthetic polyelectrolyte (PKV, Produkt KV5088, Zschimmer-Schwarz, Germany with polycarboxylic nature) for SiC, which has been studied in

a previous work [28]. Rheological behaviour was analysed using a rheometer (Haake RS50; Thermo, Karlsruhe, Germany) operated in controlled shear rate mode. A double-cone and plate measuring system with a solvent trap to avoid the evaporation of solvent was employed. The test cycle consisted in uploading the shear rate from 0 to 1000 s⁻¹ in 5 min, maintaining at 1000 s⁻¹ for 1 min and downloading from 1000 to 0 s⁻¹ in 5 min. In addition, the stability of the multicomponent suspensions containing fructose was evaluated by means of turbiscan stability index (TSI), which is a parameter that allows to quickly and easily compare the sedimentation trend of suspensions [7]. The sedimentation tests were carried out by means of a multiple light scattering equipment (Turbiscan™ LAB stability Analyzer, Formulaction, France). The test consists of measuring the sedimentation every 1 h for three days. Also, the density and surface tension of the suspensions were determined using a pycnometer and tensiometer (KRÜSS K12, KRÜSS GmbH, Germany) respectively. The tensiometer operated using a Krüss standard plate and a constant room temperature in all samples. In addition, three repetitions were performed for each sample and the mean values were averaged.

2.2. Coatings preparation

Suspensions were sprayed onto metallic substrates by a plasma torch (F4-MB, Oerlikon Metco, Switzerland) controlled with a robot (IRB 400, ABB, Switzerland). Before spraying, the metallic substrates with dimensions of \varnothing 25 mm \times 10 mm were grit blasted with black corundum at a constant pressure of 4.2 bar and cleaned in ethanol and ultrasonic bath for debris removal. Bond coats (Amdry 997, Sulzer-Oerlikon, Germany) were sprayed by atmospheric plasma spraying under standard conditions set out in a previous research [28] in order to enhance the adhesion between layers. The suspensions feeding was carried out using an injection system developed by the Institute of Ceramic Technology (ITC, Castellón, Spain), which consists of a peristaltic pump to inject the suspensions from the vessels to the plasma gun through a pressure nozzle with a hole size of 150 μ m in diameter. Before injection, the suspensions were filtered to remove agglomerates larger than 75 μ m. Suspension plasma spraying conditions were as follows: 700 A, 37/8 slpm of argon and hydrogen flow rates respectively, 1.25 m/s torch scan speed, 22 ml/min suspension flow rate, 40 mm spray distance and to further adherence enhancement the substrates were preheated at 573 K. These conditions have been established on the basis of previous research [6,29].

2.3. Coatings microstructure characterisation

2.3.1. Morphological characterisation

The microstructure of multicomponent coatings was examined in surface and cross-section with a field-emission scanning electron microscope (Quanta 200FEG, FEI Company, USA). To improve the quality of the analysis, the cross-sectional coatings were prepared by standardised metallographic procedure (cutting, mounting and polishing) using a semiautomatic polishing machine (Tegramin-25, Struers, Denmark).

Statistical analysis of column (cauliflower-like agglomerate) size features in coatings microstructure was performed using an image analysis software (Microimage analysis) from surface SEM images. Each histogram and column diameter were estimated from more than 100 measurements of the cauliflower-like agglomerates on the coating surface. This way, representative and repeatable statistical results can be obtained. However, the accurate determination of the mean column (cauliflower) diameters must be performed with some care, as the results may be affected by the magnification and low contrast observed between the columns.

The evaluation of thickness, porosity and resolidified particles distribution in the coatings was also performed by analysing (Microimage analysis) more than 15 micrographs of the cross-sectional images of

coatings and averaging the results.

2.3.2. Phase composition characterisation

Crystalline phases composition of the coatings were evaluated by X-ray diffraction analysis using an advance diffractometer (Bruker Theta-Theta, Germany) which operated under previously mentioned conditions [6]. Rietveld analysis to quantify the different phases in the coating was carried out with DIFFRACplus TOPAS software supplied by BRUKER [30].

2.4. Thermal diffusivity analysis

Thermal conductivity of ceramic layers was calculated by means of a xenon flash lamp equipment (LFA467 HT Hyperflash, Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb, Germany) which determines the thermal diffusivity of coatings (10 mm × 10 mm square samples and a thickness of 2 mm cut from the coatings). The thermal diffusivity was measured at 1000 °C and thermal conductivity was calculated using Proteus analysis software (Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb, Germany) from the measured diffusivity of the complete coating system, theoretical data (C_p) and experimental data (size and thickness) of the individual materials that compose each layer [8]. Moreover, the three-layer model was used to correct the emitted pulse by flash lamp and heat loss between the different layers of the coating [31]. In this method, the light beam generated by a xenon lamp heats the lower sample surface and an infrared detector measures the temperature increase on the upper sample surface. Moreover, to improve the signal of the thermal radiation emitted by the coating, a thin layer of graphite was deposited on both sides of the coating. Argon gas was used to prevent oxidation of the sample at high temperatures. The equation for correlating thermal diffusivity to thermal conductivity is:

$$k = \rho \cdot C_p \cdot \alpha$$

where k is the thermal conductivity ($W m^{-1} K^{-1}$), C_p is the specific heat capacity ($J kg^{-1} K^{-1}$) at a certain temperature and constant pressure, ρ is the density of the coatings (kg/m^3) and α is the thermal diffusivity (m^2/s). The density of the coatings was obtained according to:

$$\rho = \rho_{theoretical} (1 - P/100)$$

where $\rho_{theoretical}$ is the theoretical density for the coatings and P is the porosity in percentage that was measured by image analysis technique.

3. Results and discussion

3.1. Establishing an optimum range for fructose addition

As set out in the introduction, multifunctionality of fructose in ceramic processing together with its high compatibility in aqueous suspensions allow to use this saccharide in large amounts in ceramic suspensions. However, the viscosity of the suspension must be kept below certain limits in order not to compromise the feeding of the suspension into the plasma torch as reported elsewhere [29,32]. For this reason, preliminary experimentation was carried out to measure the viscosity of fructose aqueous solutions. Not less important, surface tension of water-fructose solutions of different concentrations was also determined due to the great impact of this property on the suspension injection process and the subsequent droplet formation.

Fig. 1 shows the variation of surface tension and viscosity of fructose solutions in deionised water as a function of fructose content. These results reveal that the addition of fructose decreases the surface tension from $71 mN \cdot m^{-1}$ for water to a minimum value of 41 for 50 wt % fructose added. Higher additions of fructose give rise to progressive increase of this property, which eventually overcomes the initial value of water. As previously reported, at sufficiently high sugar concentrations, the gradient of solute in the surface layer compared to the interior is usually negative because pure sugar displays poor affinity to the

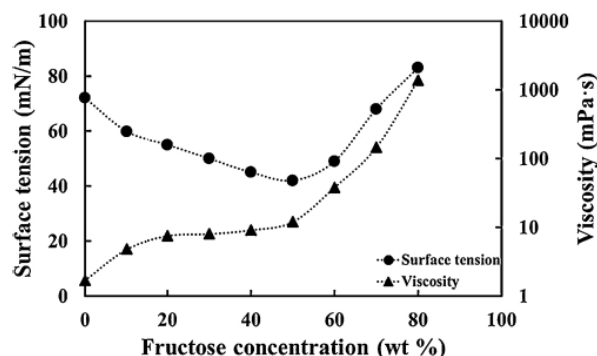


Fig. 1. Evolution of surface tension and viscosity versus fructose concentration in deionised water.

surface resulting in an increase in surface tension [33]. With regard to viscosity (determined at high shear rate value of $1000 s^{-1}$) it can be observed that the addition of fructose produces a plateau from 20 to 50 wt% of fructose contents where viscosity is very stable at around 8 mPa·s. As observed, for contents higher than 50 wt%, the effect is pretty similar to that observed in surface tension, i.e. a continuous increase of the property as a consequence, in this case, of the progressive growth of the effective volume of polymer present in the suspension [34]. Due to the aforementioned limitation of SPS system in terms of viscosity as well as the effect observed on water surface tension two amounts of fructose (20 and 50 wt%) were proposed for feedstock formulation in this research. Table 1 shows all the suspension feedstock prepared and the final density of the suspensions.

3.2. Suspension feedstocks characterisation

Rheological behaviour of suspensions prepared at 20 vol.% solids content without and with the two fructose contents are displayed in Fig. 2 (a, b and c for 0, 20, and 50 wt% fructose, respectively). The flow curves show the evolution of shear stress with shear rate for different sonication times and the enlargement of the curves is represented for a better evaluation in the high shear rate range. In Fig. 2a, the flow curves are very similar to those reported in previous research [28,32], i.e. suspensions show a practically Newtonian behaviour with a slight trend of dilatant fluid at high shear rates. This phenomenon is mostly related to the measuring device in low viscosity suspensions or solutions as it has been previously reported [35]. On the other hand, suspensions with fructose (Fig. 2b and c) display a similar tendency (Newtonian behaviour). It can be observed that a small cycle of thixotropy appears for suspensions without sonication. The magnitude of the thixotropic area slightly increases with the fructose addition ($144, 856$ and $1368 Pa s^{-1}$ for 0, 20 and 50 wt% of fructose respectively). Nevertheless, the thixotropic cycle disappears when one minute of ultrasounds is applied. As a consequence, one-minute sonication was established for all suspensions since longer times did not provide any further benefit for the suspensions.

The rheological behaviour of suspensions prepared at 30 vol.%

Table 1
Summary of characteristics of the suspension feedstocks prepared.

| Suspension | Solids loading (vol.%) | Fructose concentration (wt %) | Density ($kg m^{-3}$) |
|------------|------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| E20 | 20 | 0 | 1708 |
| E22 | 20 | 20 | 1764 |
| E25 | 20 | 50 | 1805 |
| E30 | 30 | 0 | 1972 |
| E32 | 30 | 20 | 2041 |
| E35 | 30 | 50 | 2082 |

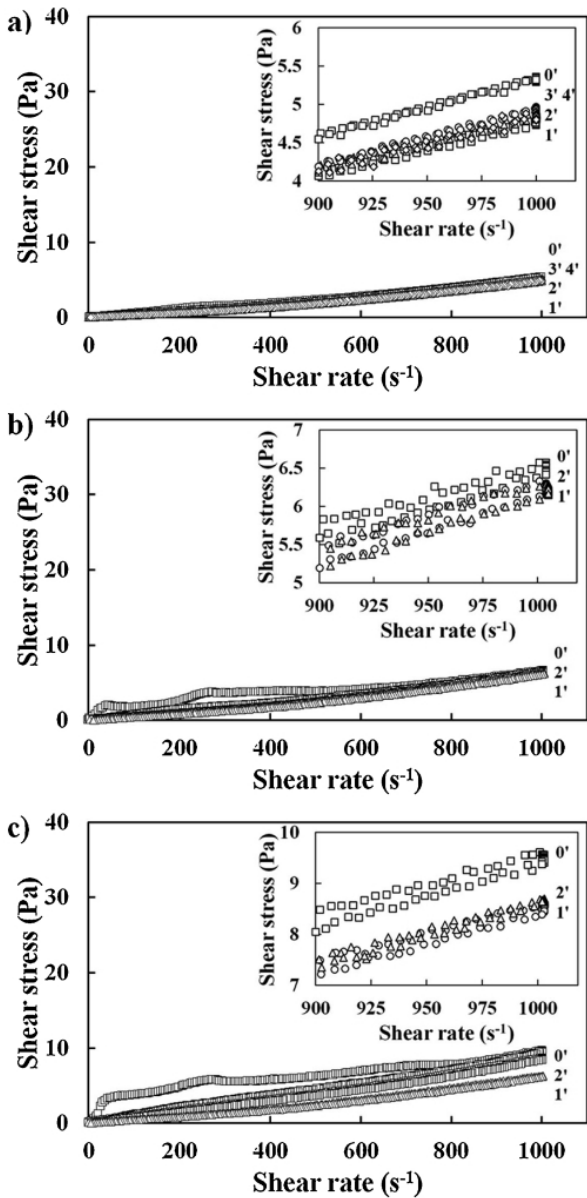


Fig. 2. Rheological behaviour of multicomponent suspensions prepared at 20 vol.% solids contents with different concentrations of fructose a) 0 wt%, b) 20 wt% and c) 50 wt%. The number at right of each curve shows the sonication time in minutes and the insets show details of each curve at high shear.

solids content adding the same two fructose contents were very similar to that observed in Fig. 2 with the only difference that slightly higher viscosities were obtained due to the higher solids content. Hence, for the sake of simplicity they have not been included in this paper.

Viscosity curves of one minute-sonicated suspensions with 20 vol.% solids content are plotted in Fig. 3. As it can be seen, rheological behaviour close to a Newtonian profile is confirmed. From these curves, viscosities at high shear rate (1000 s^{-1}) were obtained, the values being 4.8, 6.2, and 8.5 mPa·s for 0, 20, and 50 wt% of fructose respectively. In the same way, for the 30 vol.% solids content suspensions viscosity values were 8.5, 11.4, and 17.4 mPa·s for 0, 20, and 50 wt% of fructose respectively. It can be seen that the addition of fructose duplicates the viscosity of the suspensions contrary to what has been seen in the works about stabilization of aqueous suspensions of nanoparticles [17–19].

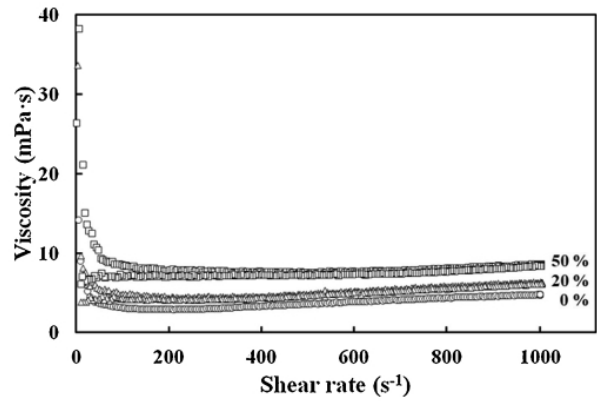


Fig. 3. Comparison of viscosities of multicomponent suspensions at 20 vol.% solids contents with different fructose contents. The numbers indicate the fructose content.

This does not happen for larger particle sizes whose diameter is much higher than the thickness of the bound water layer. Although it is maintained always below the critical viscosity value of the injection system as set out elsewhere [29].

As seen in Fig. 4 the addition of fructose results in a significant decrease of sedimentation rate (TSI) and therefore an increase of the stability of the suspensions as a consequence of the slight rise of suspension viscosity as set out above. The higher the amount of added fructose, the greater the reduction of TSI parameter with time. For the same reason, the increase of solids content from 20 to 30 wt% favours the stabilisation of the suspension due to the greater electrostatic repulsion between particles, as previously reported [32]. According to the equipment specifications, an index value lower than 10 TSI indicates low sedimentation tendency, for this reason an even lower TSI value of 5 has been established in order to estimate an optimum stability time for the SPS process. As observed in Fig. 4 all the suspensions containing fructose show stability times longer than 6 h, which is enough for the whole SPS process to occur. Moreover, the prepared suspensions are easily redispersible, recovering their starting characteristics without persistent agglomeration.

3.3. Coatings microstructure characterisation

Fig. 5 shows the micrographs of the surface of coatings obtained from 20 and 30 vol.% solids content for the two concentrations of fructose tested. A clear effect of fructose addition in the suspension feedstock on the coating surface microstructure can be observed. Thus,

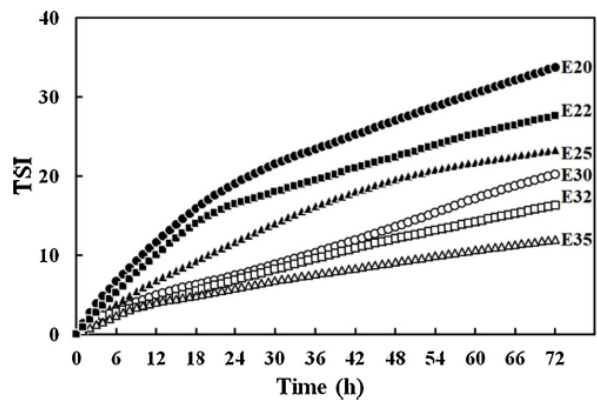


Fig. 4. Comparison of stability of the different suspensions as a function of time by means of Turbiscan Stability Index (TSI).

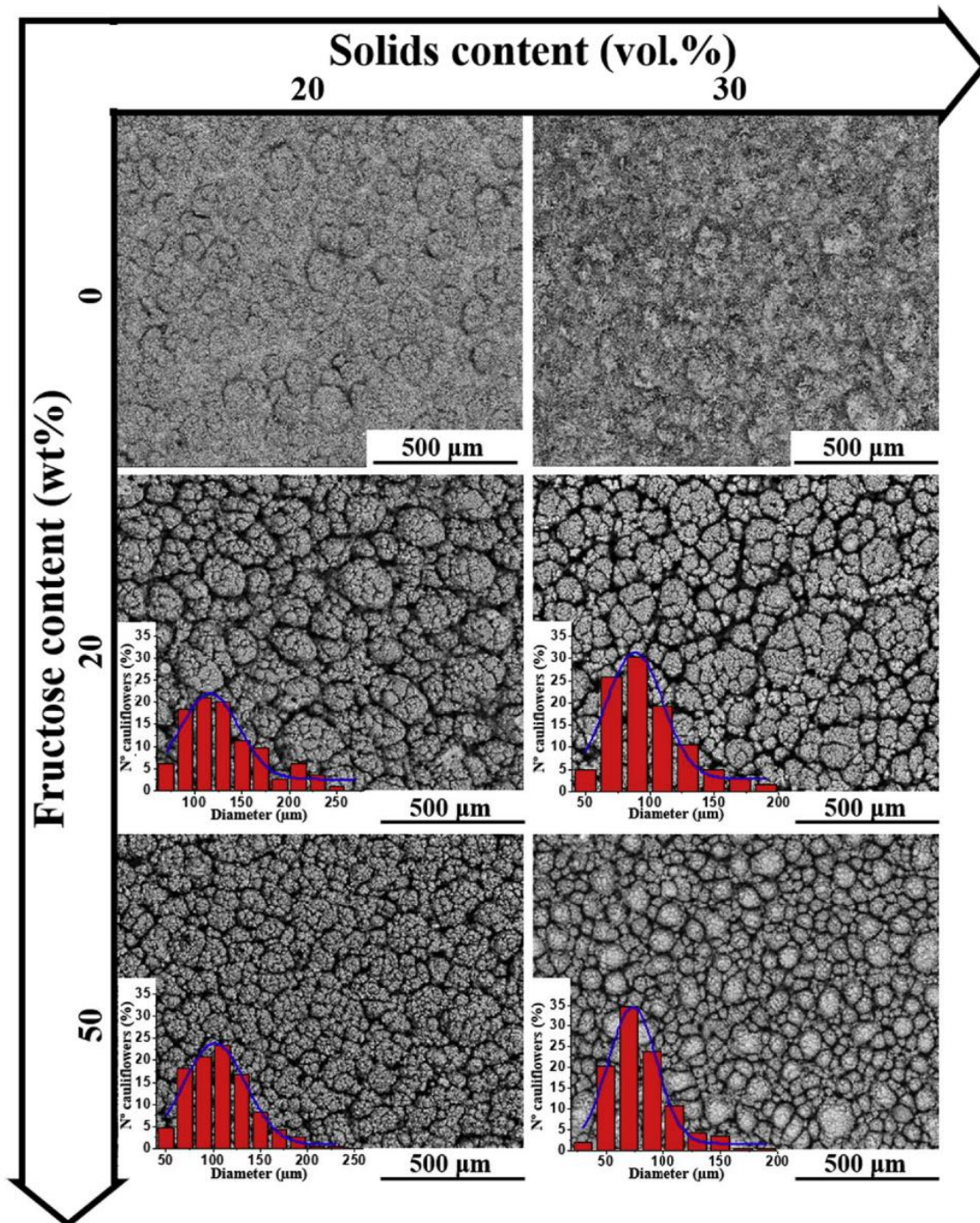


Fig. 5. Surface SEM images of coatings sprayed from aqueous suspensions prepared at 20 and 30 vol.% of solids and different fructose contents. Inside the pictures a histogram plotting the diameter distribution of cauliflower-like structures is also shown.

when adding fructose, the microstructure of the resulting coatings evolves from a surface where the formation of cauliflower-like structures is only insinuated to surfaces where clusters of these structures are completely developed. As previously reported, these surface topographies characterised by cauliflower-like structures with columnar structures inside the coating, as it will see later on [15,16]. As it can be seen, the cauliflower-like topography becomes more pronounced and

presents a larger agglomerate average diameter for samples with 20 wt % of added fructose while the coatings obtained from 50 wt% of fructose display smaller size cauliflowers but higher concentration of these structures. These observations can be confirmed by looking the data shown in Table 2, where the surface concentration (number of structures/mm²) and average diameter of cauliflower-like structures for the coatings obtained from suspensions containing fructose are shown.

Table 2
Surface concentration (number of structures·mm⁻²) and average diameter of the cauliflower-like structures for the coatings obtained from all suspensions containing fructose (E22, E25, E32 and E35).

| Suspension | Number of cauliflower-like structures/mm ⁻² | Cauliflower-like structure diameter (µm) |
|------------|--|--|
| E22 | 30 | 131 ± 41 |
| E25 | 47 | 98 ± 29 |
| E32 | 51 | 110 ± 37 |
| E35 | 68 | 81 ± 27 |

This phenomenon could be related to the significant reduction of liquid surface tension when fructose is added to the suspension feedstock, as observed in Fig. 1. This surface tension modifies the spraying behaviour of the suspension, resulting in a more homogenous droplet size distribution characterised by greater number of droplets of smaller sizes. Somehow, the effect could be similar to that observed when a lower surface tension liquid like ethanol is used as feedstock liquid instead of water, as reported by Curry et al. [15]. Hence, these authors state that the increase of suspension surface tension when replacing ethanol by water as a solvent dramatically increases the spray drying droplet size. As postulated by VanEvery et al. [16] smaller droplet size in the plasma plume favours the growth of coatings with columnar structure. For the same reason, further amount of fructose in the starting suspension (from 20 to 50 wt%) will result in lower surface tension liquid and consequently larger amount of fed droplets of smaller sizes. As observed in the micrographs (Fig. 5) and Table 2, 50 wt% fructose coatings display greater number of cauliflower-like structures but of smaller size. This observation can be also confirmed by determining the diameter distribution of those cauliflower-like structures as can be seen in the histograms inserted in the surface images of the coatings. Thus, 20 wt% samples show wider distributions and coarser cauliflower diameters when compared with 50 wt% samples.

Moreover, when the solids content of the suspension feedstock

increases (from 20 vol.% to 30 vol.%) for the two amounts of fructose, it is observed that there is a higher number of cauliflower structures, but with a smaller average diameter (see also Table 2). This finding contrasts with that observed in the literature where it is reported that higher solids content suspensions are expected to produce larger droplet sizes, which lead to less structured coatings [15,16]. The reason for this unexpected finding could be related to the fact that higher solids content suspensions also have greater concentration of fructose since the amount added is referred to the solids content. In this way, a further effect of fructose can be expected which could, in some extent, compensate the increase in solids content.

The cross-sectional micrographs displayed in Fig. 6 show the columnar structure features developed in many SPS coatings. This is a typical microstructure in which lamellae form columnar structures topped with cauliflower-like build-up as seen above [15,16]. As reported by VanEvery et al. [16], the mechanism for generation of columnar coatings relates to the appearance of small in-flight particles once the solvent has evaporated. Thus, these authors proposed a microstructure transition from planar (APS-like) to columnar coatings as the average impacting particle size decreases. As observed in Fig. 6, fructose-free coatings show a continuous layer of Y-ZrP/Al₂O₃/SiC where neither cracks nor columns are visible whereas the coatings containing fructose clearly display a columnar structure growth. In addition, as it can be also observed in Fig. 6 for coatings with 20 wt% fructose added, the structure appears more compact, and the columns are wider with little pronounced inter-columnar voids. Nevertheless, in the coatings with 50 wt% added fructose there is a higher number of columns, although they are narrower and have deeper inter-columnar voids that achieve in some extent the same bond coat. These findings agree with those reported by Ganvir et al. [36] in a very interesting, recent paper where these authors highlighted the effect of suspension characteristics, in particular surface tension, on the final coating microstructure. Thus, in this paper the authors evidenced that the increase of suspension surface tension when using water or even a 50/50

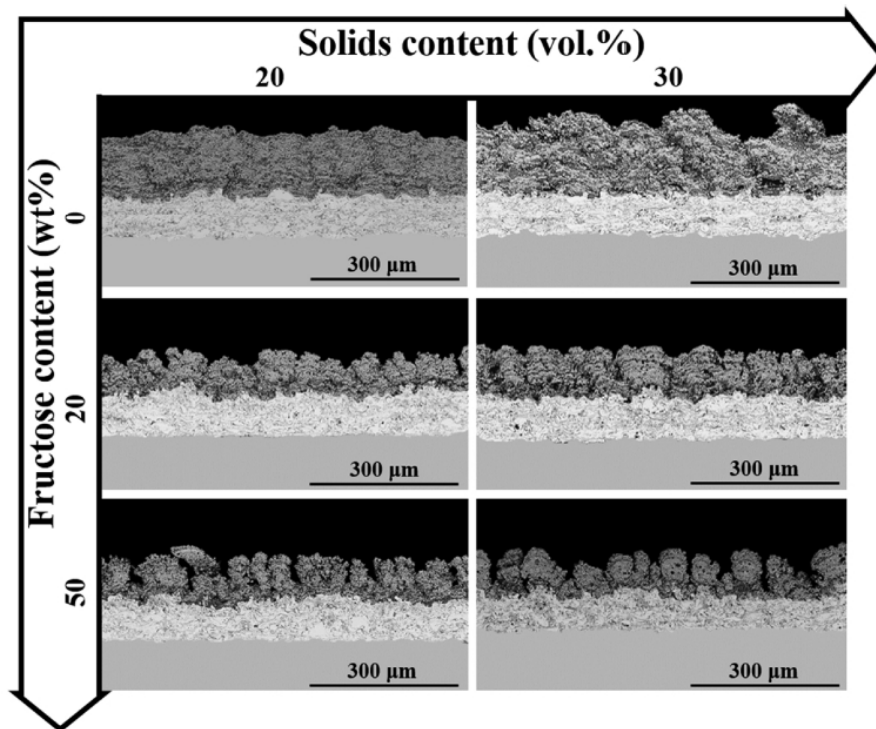


Fig. 6. Cross-section SEM images of coatings sprayed from aqueous suspensions prepared to 20 and 30 wt% of solids with different fructose contents.

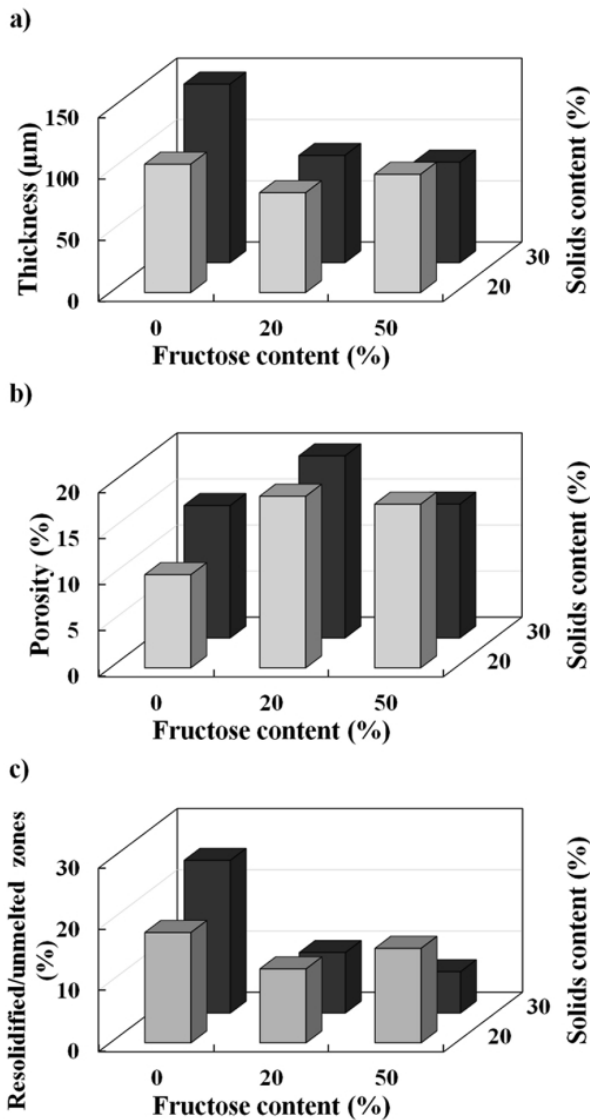


Fig. 7. Microstructural properties of coatings: a) thickness, b) porosity and c) resolidified/unmelted particles zones.

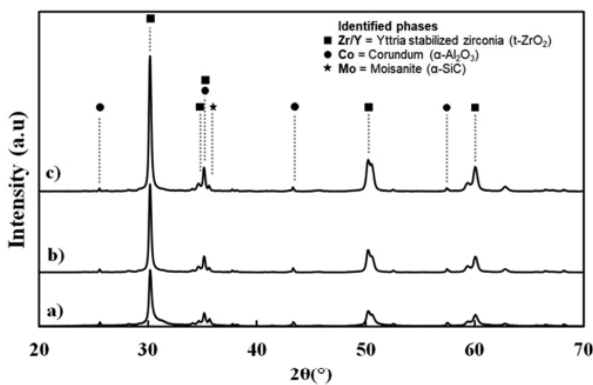


Fig. 8. X-ray diffraction diagram of the coatings obtained from 20 vol.% suspensions with a) 0 wt%, b) 20 wt% and c) 50 wt% of fructose.

Table 3

Rietveld results for yttria stabilised zirconia and silicon carbide in the coatings sprayed.

| Condition | t-ZrO ₂ (wt%) | SiC (wt%) |
|--------------------------|--------------------------|-----------|
| 20 vol.%-0 wt% Fructose | 19 ± 1 | 7 ± 1 |
| 20 vol.%-20 wt% Fructose | 33 ± 1 | 6 ± 1 |
| 20 vol.%-50 wt% Fructose | 33 ± 1 | 6 ± 1 |

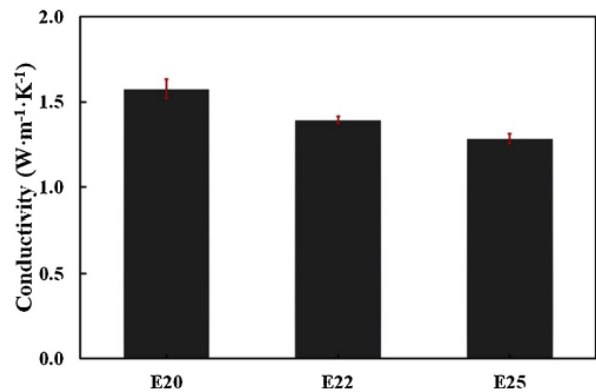


Fig. 9. Thermal conductivity of coatings obtained from 20 vol.% suspension feedstock with different fructose content.

ethanol-water mixture as feedstock solvents instead of pure ethanol was directly responsible for not obtaining a columnar microstructure.

Then, when comparing Figs. 5 and 6 a connection between the surface cauliflower-like structures with the columnar structure growth inside the coatings can be established as reported elsewhere [15,16,37]. Hence, as the amount of fructose added to the suspension feedstock increases coatings display greater number of cauliflower-like microstructures of smaller size that lead to a more developed columnar structure in the coatings. As set out above, the effect becomes more pronounced as the solids content rises. These results show, for the first time, that the use of a biocompound such as fructose can play an important role when designing the microstructure of SPS coatings, and much more important, incorporating fructose in the suspension feedstock allowed to develop columnar microstructure coating in water-based highly concentrated systems.

The thickness, porosity and percentage of resolidified/unmelted zones in the coatings determined by image analysis are shown in 3D diagrams in Fig. 7(a–c). As observed in Fig. 7a, thickness is strongly influenced by the addition of fructose. There is a diminution in coating thickness when increasing the amount of fructose added. This thickness reduction is very noticeable when comparing coatings without fructose and with 20 wt% addition since the thickness decreases from 105 μm to 81 μm in the case of coatings obtained from 20 vol.% solids content feedstock and from 146 μm to 88 μm in those deposited from 30 vol.% suspension. This thickness decrease in the coating with added fructose would be mainly due to the decrease in the mass ratio of the deposited feedstock suspension as a consequence of the fructose breakdown. However, other variables should be affecting since there is not a clear relationship between amount of added fructose and final coating thickness.

Fig. 7b shows that, overall, coating porosity increases by adding fructose. This fact is in accordance with the porosity former functionality of fructose as described in literature [20–22]. Nevertheless, coatings prepared from suspensions containing 50 wt% fructose do not follow the increasing tendency, particularly the coating deposited from the higher solids content suspension (30 vol.%). This behaviour may be mainly due to the highly developed columnar microstructure where a greater number of narrow columns and inter-columnar voids are

formed replacing closed voids inside the coating. Finally, Fig. 7c shows how the addition of fructose in the feedstock suspension greatly decreases the amount of resolidified/unmelted zones. The diminution is especially significant for 30 vol.% coatings, from 24.9% (without fructose) to 9.9% (20 wt% fructose) and 6.7% (50 wt% fructose). This tendency may be probably related to the effect of fructose on surface tension of the feedstock liquid as set out in Section 3.1. Thus, the addition of fructose drastically reduces the surface tension of water resulting in a more homogeneous, smaller average droplet size distribution feeding into the plasma torch. This more homogeneous distribution favours a better build-up of molten droplets inside the core zone of the plasma plume. As a consequence, there is a decrease in the amount of suspension droplets that reach the substrate surface in a poor melting state from the plasma fringe, therefore resolidified/unmelted zones formation is diminished [38]. Additionally, an enthalpy increase of plasma plume associated with fructose burnout should not be underestimated [39].

3.4. Phase distribution

X-ray diffraction patterns of the coatings sprayed from 20 vol.% solids content suspensions with the two-different fructose contents are shown in Fig. 8. Similar patterns were observed for the 30 vol.% suspension series; therefore, they have not been included. As it can be seen there are almost no variations in the developed crystalline phases of coatings regardless of their fructose content.

The phases present in all the coatings (with and without fructose) are tetragonal zirconia and corundum, with minor presence of crystalline SiC, in agreement with previous results for coatings without fructose [32]. However, it can be observed an increase in the crystallinity of the main phase (tetragonal zirconia) as the full width at half maximum of tetragonal zirconia main peak decreases while its intensity increases with the fructose contents. On the other hand, Table 3 shows the tetragonal phase of yttria stabilised zirconia and silicon carbide content determined by Rietveld analysis. It can be observed that the amount of the tetragonal phase of zirconia in the coatings grows when fructose is added. This crystallinity enhancement could be related to the effect of fructose reported in the literature [25], which favours the development and stabilisation of tetragonal phase while the drastic change in the coating structure (appearance of cauliflower-like structure) may also influence.

As previously reported [32], SiC was quantified in order to estimate the amount of preserved SiC in the final coatings. Rietveld results (Table 3) reveal that remaining percentage of silicon carbide is about 50% in all the coatings (with and without fructose) indicating that fructose content in the suspension feedstock does not appear to affect to the decomposition of SiC. Moreover, no crystalline silica peaks are observed in the diffractograms, which is consistent with previously reported data [32].

The thermal conductivity values of the coatings obtained from 20 vol.% solids content feedstock are shown in Fig. 9. It can be seen that thermal conductivity decreases when fructose was added (1.6, 1.4, and 1.3 W m⁻¹ K⁻¹ for 0, 20, and 50 wt% fructose, respectively). The decrease in conductivity is related to the microstructural modifications of the coatings analysed, in which the porosity and columnar structure are key parameters according to the literature [12,15]. As observed in Fig. 5, a transition from a continuous (planar) to a columnar microstructure has been described, particularly when 20 wt% fructose is incorporated, which produces a clear increase of porosity, as seen in Fig. 7. The lower differences in microstructure as well as the non-linear effect of fructose on porosity of 20 and 50 wt% fructose coatings could in turn explain the non-linear effect in the decrease of thermal conductivity. On the other hand, the relatively high thermal conductivity of the coatings when comparing with standard tetragonal-YSZ coatings may be due to the multicomponent character of the suspensions where alumina and principally, silicon carbide display relatively high thermal

conductivity.

4. Conclusions

The influence of D-fructose additive on the rheological behaviour of multicomponent Y-TZP/Al₂O₃/SiC suspension and on the microstructure of coatings produced by suspension plasma spraying deposition on AISI-304 was studied for the first time. Specifically, two high solids content aqueous suspensions (20 and 30 vol.%) with two contents of fructose (20 and 50 wt%) have been prepared and sprayed

The following conclusions can be drawn from this study:

- 1) The addition of D-fructose slightly affected the viscosity of the suspensions while produced a strong decrease of the surface tension of water. Moreover, stability and ageing behaviour of suspensions were always improved with the addition of fructose.
- 2) D-fructose favoured the growth of the columnar structure, which become more evident as the amount of fructose and solids content in the suspension grew. This effect can be associated with the reduction of surface tension that produced a more homogeneous and smaller average droplet size distribution of the suspension into the plasma torch.
- 3) Microstructural features of coatings were influenced by the amount of fructose whose addition led to thinner and higher porosity coatings owing to the pore-forming effect of fructose. The addition of fructose gave rise to a decrease of resolidified/unmelted areas due to the modification of suspension rheological properties and above all, liquid surface tension of feedstocks which enabled the formation of columnar-like structure.
- 4) XRD patterns showed that fructose increased the amount and crystallinity of the tetragonal zirconia phase of the coatings, as predicted in the literature.
- 5) The thermal conductivity of coatings improved (decreased) with the fructose addition due to the modification of microstructural parameters (porosity and columnar structure).

Acknowledgements

The authors of this work are grateful to support of Spanish Ministry of Science, Innovation and Universities and FEDER Funds under the Grant no MAT2015-67586-C3-R and the Research Promotion Plan of the Universitat Jaume I for the predoctoral fellowship (re. PREDOC/2017/51).

References

- [1] E. Bakan, R. Vassen, Ceramic top coats of plasma-sprayed thermal barrier coatings: materials, processes, and properties, *J. Therm. Spray Technol.* 26 (2017) 992–1010, <https://doi.org/10.1007/s11666-017-0597-7>.
- [2] C.U. Hardwicke, Y.-C. Lau, Advances in thermal spray coatings for gas turbines and energy generation: a review, *J. Therm. Spray Technol.* 22 (2013) 564–576, <https://doi.org/10.1007/s11666-013-9904-0>.
- [3] M. Saremi, Z. Valefi, Thermal and mechanical properties of nano-YSZ-alumina functionally graded coatings deposited by nano-agglomerated powder plasma spraying, *Ceram. Int.* 40 (2014) 13453–13459, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.05.068>.
- [4] V. Viswanathan, G. Dwivedi, S. Sampath, Multilayer, multimaterial thermal barrier coating systems: design, synthesis, and performance assessment, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 1769–1777, <https://doi.org/10.1111/jace.13563>.
- [5] R. Vassen, A. Stuke, D. Stöver, Recent developments in the field of thermal barrier coatings, *J. Therm. Spray Technol.* 18 (2009) 181–186, <https://doi.org/10.1007/s11666-009-9312-7>.
- [6] V. Carnicer, M.J. Orts, R. Moreno, E. Sánchez, Microstructure assessment of suspension plasma spraying coatings from multicomponent submicronic Y-TZP/Al₂O₃/SiC particles, *Ceram. Int.* 44 (2018) 12014–12020, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.186>.
- [7] A. Feuerstein, J. Knapp, T. Taylor, A. Ashary, A. Bolcavage, N. Hitchman, Technical and economical aspects of current thermal barrier coating systems for gas turbine engines by thermal spray and EB-PVD: a review, *J. Therm. Spray Technol.* 17 (2008) 199–213, <https://doi.org/10.1007/s11666-007-9148-y>.
- [8] N. Curry, K. VanEvery, T. Snyder, N. Markocsan, Thermal conductivity analysis and

- lifetime testing of suspension plasma-sprayed thermal barrier coatings, *Coatings* 4 (2014) 630–650, <https://doi.org/10.3390/coatings4030630>.
- [9] Y. Zhao, D. Li, X. Zhong, H. Zhao, L. Wang, F. Shao, C. Liu, S. Tao, Thermal shock behaviors of YSZ thick thermal barrier coatings fabricated by suspension and atmospheric plasma spraying, *Surf. Coat. Technol.* 249 (2014) 48–55, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.03.046>.
- [10] W. Fan, Y. Bai, Review of suspension and solution precursor plasma sprayed thermal barrier coatings, *Ceram. Int.* 42 (2016) 14299–14312, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.063>.
- [11] M. Gupta, N. Markocsan, X.-H. Li, R.L. Peng, Improving the lifetime of suspension plasma sprayed thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.* 332 (2017) 550–559, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.07.078>.
- [12] B. Bernard, A. Quet, L. Bianchi, V. Schick, A. Joulia, A. Malié, B. Rémy, Effect of suspension plasma-sprayed YSZ columnar microstructure and bond coat surface preparation on thermal barrier coating properties, *J. Therm. Spray Technol.* 26 (2017) 1025–1037, <https://doi.org/10.1007/s11666-017-0584-z>.
- [13] A. Ganvir, N. Curry, N. Markocsan, P. Nylén, F.L. Toma, Comparative study of suspension plasma sprayed and suspension high velocity oxy-fuel sprayed YSZ thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.* 268 (2015) 70–76, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.11.054>.
- [14] B. Bernard, A. Quet, L. Bianchi, A. Joulia, A. Malié, V. Schick, B. Rémy, Thermal insulation properties of YSZ coatings: suspension plasma spraying (SPS) versus Electron beam physical vapor deposition (EB-PVD) and atmospheric plasma spraying (APS), *Surf. Coat. Technol.* 318 (2017) 122–128, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.010>.
- [15] N. Curry, K. VanEvery, T. Snyder, J. Susnjari, S. Bjorklund, Performance testing of suspension plasma sprayed thermal barrier coatings produced with varied suspension parameters, *Coatings* 5 (2015) 338–356, <https://doi.org/10.3390/coatings5030338>.
- [16] K. Vanevery, M.J.M. Krane, R.W. Trice, H. Wang, W. Porter, M. Besser, D. Sordelet, J. Ilavsky, J. Almer, Column formation in suspension plasma-sprayed coatings and resultant thermal properties, *J. Therm. Spray Technol.* 20 (2011) 817–828, <https://doi.org/10.1007/s11666-011-9632-2>.
- [17] S. Çinar, L. van Steenhuyse, M. Akinc, Elucidation of viscosity reduction mechanism of nano alumina suspensions with fructose addition by DSC, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 1077–1084, <https://doi.org/10.1111/jace.12232>.
- [18] C. Li, M. Akinc, Role of bound water on the viscosity of nanometric alumina suspensions, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 1448–1454, <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00339.x>.
- [19] P. Falkowski, M. Szafran, Role of molecular structure of monosaccharides on the viscosity of aqueous nanometric alumina suspensions, *Ceram. Int.* 42 (2016) 8572–8580, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.02.085>.
- [20] E. Gregorová, W. Pabst, Z. Sofer, O. Jankovský, J. Matějček, Porous alumina and zirconia ceramics with tailored thermal conductivity, *J. Phys. Conf. Ser.* 395 (2012), <https://doi.org/10.1088/1742-6596/395/1/012022>.
- [21] R.K. Nishihara, P.L. Rachadel, M.G.N. Quadri, D. Hotza, Manufacturing porous ceramic materials by tape casting—a review, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 988–1001, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.11.047>.
- [22] J.H. Yim, H.D. Jeong, L. Sun Pu, The preparation of nanoporous siloxane films using saccharide derivatives as new porogen, *Thin Solid Films* 476 (2005) 46–50, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.09.005>.
- [23] P. Wicinska, A. Wieclaw, F. Bilski, Selected sugar acids as highly effective deflocculants for concentrated nanoalumina suspensions, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 4033–4041, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.05.037>.
- [24] A. Ganvir, C. Kumara, M. Gupta, P. Nylén, Thermal conductivity in suspension sprayed thermal barrier coatings: modeling and experiments, *J. Therm. Spray Technol.* 26 (2017) 71–82, <https://doi.org/10.1007/s11666-016-0503-8>.
- [25] F. Heshmatpour, R.B. Aghakhanpour, Synthesis and characterization of nanocrystalline zirconia powder by simple sol-gel method with glucose and fructose as organic additives, *Powder Technol.* 205 (2011) 193–200, <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.09.011>.
- [26] M. Montero, T. Molina, M. Szafran, R. Moreno, M.I. Nieto, Alumina porous nano-materials obtained by colloidal processing using d-fructose as dispersant and porosity promoter, *Ceram. Int.* 38 (2012) 2779–2784, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.11.048>.
- [27] P. Falkowski, P. Bednarek, A. Danelska, T. Mizerski, M. Szafran, Application of monosaccharides derivatives in colloidal processing of aluminum oxide, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 2805–2811, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.03.003>.
- [28] V. Carnicer, C. Alcazar, E. Sánchez, R. Moreno, Aqueous suspension processing of multicomponent submicronic Y-TZP/Al₂O₃/SiC particles for suspension plasma spraying, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 2430–2439, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.01.006>.
- [29] P. Carpio, M.D. Salvador, A. Borrell, E. Sánchez, R. Moreno, Alumina-zirconia coatings obtained by suspension plasma spraying from highly concentrated aqueous suspensions, *Surf. Coat. Technol.* 307 (2016) 713–719, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.09.060>.
- [30] A.L. Ortiz, F. Sánchez-Bajo, N.P. Padture, F.L. Cumbreira, F. Guiberteau, Quantitative polytype-composition analyses of SiC using x-ray diffraction: a critical comparison between the polymorphic and the Rietveld methods, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1237–1248, [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00332-0](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00332-0).
- [31] T. Baba, A. Ono, Improvement of the laser flash method to reduce uncertainty in thermal diffusivity measurements, *Meas. Sci. Technol.* 12 (2001) 2046–2057, <https://doi.org/10.1088/0957-0233/12/12/304>.
- [32] V. Carnicer, M.J. Orts, E. Sánchez, R. Moreno, Influence of solids concentration on the microstructure of suspension plasma sprayed Y-TZP/Al₂O₃/SiC composite coatings, *Surf. Coat. Technol.* (2019), <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.01.078>.
- [33] B. Adhikari, T. Howes, A. Shrestha, B.R. Bhandari, Effect of surface tension and viscosity on the surface stickiness of carbohydrate and protein solutions, *J. Food Eng.* 79 (2007) 1136–1143, <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.04.002>.
- [34] E.R. Morris, A.N. Cutler, Concentration and shear rate dependence of viscosity in random coil polysaccharide solutions, *Carbohydr. Polym.* 1 (1981) 5–21.
- [35] R. Moreno, *Reología de suspensiones cerámicas*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2005.
- [36] A. Ganvir, R.F. Calinas, N. Markocsan, N. Curry, S. Joshi, Experimental visualization of microstructure evolution during suspension plasma spraying of thermal barrier coatings, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2018) 470–481, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.09.023>.
- [37] B. Bernard, L. Bianchi, A. Malié, A. Joulia, B. Rémy, Columnar suspension plasma sprayed coating microstructural control for thermal barrier coating application, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 1081–1089, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.11.018>.
- [38] A. Joulia, G. Bolelli, E. Gualtieri, L. Lusvarghi, S. Valeri, M. Vardelle, S. Rossignol, A. Vardelle, Comparing the deposition mechanisms in suspension plasma spray (SPS) and solution precursor plasma spray (SPPS) deposition of yttria-stabilised zirconia (YSZ), *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 3925–3940, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.05.024>.
- [39] B. Wang, L. Zeng, W. Huang, F.S. Melkonyan, W.C. Sheets, L. Chi, M.J. Bedzyk, T.J. Marks, A. Facchetti, Carbohydrate-assisted combustion synthesis to realize high-performance oxide transistors, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 7067–7074, <https://doi.org/10.1021/jacs.6b02309>.

ARTÍCULO 7

ENGINEERING ZIRCONIA COATING MICROSTRUCTURES BY USING SACCHARIDES IN AQUEOUS SUSPENSION PLASMA SPRAYING FEEDSTOCKS

AUTORES: V. Carnicer, M.J. Orts, R. Moreno, E. Sánchez

REVISTA: Ceramics International 46 (2020) 23749 – 23759

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.149>

PALABRAS CLAVE: Thermal barrier coatings; Saccharides; Columnar microstructure; Suspension feedstock properties; Suspension plasma spray

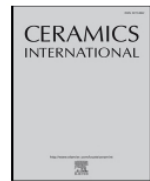
RESUMEN: Este estudio pretende demostrar la viabilidad de desarrollar microestructuras columnares en recubrimientos de circona obtenidos por proyección térmica de suspensiones por plasma, modificando las propiedades de las suspensiones con diferentes monosacáridos comunes: fructosa, ribosa y glucosamina. La investigación también pretende relacionar las propiedades de las suspensiones con la microestructura de los recubrimientos finales. Las suspensiones con sacáridos se caracterizaron en términos de propiedades físicas y reológicas. A continuación, las suspensiones altamente concentradas, que contenían los sacáridos, se proyectaron por proyección térmica por plasma de suspensiones. La microestructura y características de los recubrimientos se evaluó por microscopía óptica y electrónica de barrido y la topografía de la superficie de los recubrimientos se analizó con un microscopio confocal de barrido láser (CLSM).

Los resultados mostraron que los sacáridos influyen marcadamente en la proliferación de estructuras columnares que se aprecian en la sección transversal del recubrimiento, y que se manifiestan como estructuras en racimo (tipo coliflor) en la superficie. Este efecto se debe a la disminución de la tensión superficial del agua, así como a un aporte extra de energía durante la combustión de los sacáridos. La CLSM ha permitido un examen detallado de la topografía de los recubrimientos para cuantificar las diferencias observadas respecto al desarrollo de la microestructura columnar.



Contents lists available at ScienceDirect

Ceramics International

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ceramint

Engineering zirconia coating microstructures by using saccharides in aqueous suspension plasma spraying feedstocks

V. Carnicer^{a,*}, M.J. Orts^a, R. Moreno^b, E. Sánchez^a^a Instituto de Tecnología Cerámica (ITC), Universitat Jaume I, 12006, Castellón, Spain^b Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Universidad Autónoma de Madrid, 28049, Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Thermal barrier coatings
Saccharides
Columnar microstructure
Suspension feedstock properties
Suspension plasma spray

ABSTRACT

This study aims to demonstrate the feasibility to develop columnar microstructures in zirconia coatings manufactured by suspension plasma spray, through the modification of the properties of the suspension feedstocks with different common monosaccharides: fructose, ribose and glucosamine. The research also pretends to relate the properties of the suspensions to the final coatings. For the study, the saccharides suspensions were characterised in terms of physical and rheological properties. Then, highly concentrated suspensions containing the saccharides were plasma sprayed under the same spraying conditions. The experimental study with optic and scanning electron microscopy was used to evaluate the microstructure of the coatings and their characteristics, while the confocal laser scanning microscope (CLSM) was used to carry out a precise study of the surface topography.

Results showed that saccharides produce a strong influence on the proliferation of columnar structures in the coating cross-section visible as cluster (cauliflower-like) structures on the surface. This effect is due to the diminution of water surface tension as well as an extra energy input during combustion of the saccharides. CLSM has allowed a detailed examination of the topography of the coatings to clearly quantify the differences observed in relation to the development of columnar microstructure.

1. Introduction

In recent years, the optimisation of process engineering has had a remarkable effect on the manufacture of high-performance ceramic coatings and increased operating times due to the study and better understanding of processes, processing variables, surfaces and microstructures of the coatings [1]. The surface of any coating is the first area of contact against the adversities of the environment to which it will be exposed, while the microstructure is of vital importance to obtain properties in accordance with the requirements and to maintain the integrity of the whole system.

By definition [2], thermal barrier coatings (TBC) are layered systems usually comprising two or three layers, used to protect the substrate from high temperatures and extreme operating conditions, and therefore to mitigate degradation and to increase process/work efficiency, such as in engines or turbines. During the last decades, zirconia-based ceramics have been the preferred material in the manufacture of thermal barrier coatings, due to their good thermal properties, although there are currently studies to find alternative materials with similar behaviour [3,4].

Suspension Plasma Spraying (SPS) has become for the last few years one of the most widely addressed techniques in the literature to obtain thermal barrier coatings. The SPS technique is a variant of powder deposition or atmospheric plasma (powder) spraying (APS), where a suspension of particles is injected directly into the plasma torch, allowing the possibility of spraying very fine and non-agglomerated powders [5]. In comparison with other techniques, SPS is a promising, versatile, robust and economical technique, which allows obtaining a variety of tailor-made microstructures from laminar (relatively dense or porous) to columnar (also called cauliflower-like) microstructures, the latter being particularly attractive for TBCs [6–8]. Nowadays, the columnar type microstructure seems to be the most desired microstructure for its use in the protection of internal metal components of turbines that are in direct contact with high temperature gases. According to many works, this type of microstructure seems to allow longer operation time and resistance to thermal cycles due to the presence of vertical cracks or inter-columnar spaces, which help to decrease the stresses produced by thermal expansion despite the fact that inter-columnar spaces can modify thermal conductivity [9,10]. Therefore, it is essential to understand the formation mechanisms and how to

* Corresponding author. Instituto de Tecnología Cerámica, Campus Universitario Riu Sec. Av. Vicent Sos Baynat s/n, 12006, Castellón, Spain.
E-mail address: victor.carnicer@itc.uji.es (V. Carnicer).

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.149>

Received 11 May 2020; Received in revised form 11 June 2020; Accepted 12 June 2020

Available online 18 June 2020

0272-8842/ © 2020 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

generate columnar-type microstructures together with controlled porosity contents, similar to APS coatings, to achieve a compromise between low conductivity and high resistance to fatigue cycles.

Recently, VanEvery et al. [11] proposed a theory to try to explain the process of columnar formation in the spraying of suspensions, which suggests that columnar development is closely linked to the formation of very fine droplet sizes of suspension on the plasma stream, so that when the solvent (and additives) evaporates very small masses of molten particles are generated. The size decrease of molten particles causes that the gas flow of the torch can modify the direction of the smallest particles during deposition, resulting in different areas of deposition.

Consequently, particles tend to deviate forming preferential deposition zones, related to the surface roughness of the substrate. Although roughness increases the probability of column formation, Sokolowski et al. [12] have developed columnar coatings on smooth polished surfaces. This column creation has been attributed to the fact that the first deposited splats act as initial roughness generators on which the columnar, cauliflower-like microstructure develops.

From the appearance of the SPS technique, a great number of works have focused on the design of microstructural features through the modification of the spraying parameters, architecture of the torch or properties of the substrate, getting promising microstructures with good properties [12–15]. However, the understanding of the effect of the properties of the suspension feedstock on the microstructure has not been sufficiently treated, particularly in aqueous feedstocks. Thus, Rampon et al. [16] have addressed the effect of rheological properties, while Curry et al. [17] and Ganvir et al. [6] have compared the use of ethanol and water-based suspensions. These works have shown, among other effects, clear benefits for columnar formation in organic-base suspension feedstocks but when the organic solvent is replaced by water the colloidal stability was affected and the formation of the columnar microstructure was minimised or aborted [6,16,17].

Nowadays, there is a great interest in getting higher deposition rates through the use of high solids contents and the employment of aqueous medium, due to environmental and safety considerations, without affecting the columnar formation. This way, in a recent work by the authors, columnar-type microstructures have been successfully obtained in aqueous suspensions by adding fructose as modifier of the rheological properties of the suspension feedstock [18]. According to the state of the art, the addition of some saccharides can be very beneficial because it enhances the dispersion of particles, decreases the surface tension of the solvent and acts as a tailor-made pore-forming agent [19,20]. Additionally, saccharides exhibit the particularity of dissolving easily in polar solvents, being non-toxic and presenting an easy elimination during and after spraying due to the high temperature of the coating process [21].

In previous works [18,22] the use of high solid contents in aqueous suspensions was addressed together with the modification of the spraying distance, while a preliminary, promising study on the addition of a specific saccharide (fructose) was presented and discussed. The purpose of this paper is to study in detail the microstructural effect (morphology, surface roughness and microstructure parameters) produced by the addition of different types of saccharides in a highly concentrated aqueous zirconia suspension. Three common monosaccharides, i.e. fructose, ribose and glucosamine were chosen due to their different chemical structure: hexose, pentose, and amino sugar, respectively. Firstly, the effect of these sugars on the physical and rheological properties of the suspension feedstocks was addressed. Secondly, a completed examination on surface and cross-section of the obtained coatings based on profilometry, confocal laser scanning microscopy and scanning electron microscopy was carried out. Then, correlations between feedstock characteristics and microstructural features of coatings were established.

2. Experimental procedures

2.1. Suspension preparation and characterisation

Suspensions were composed of zirconia doped with 3 mol% Y_2O_3 (TZ-3YS, Tosoh Co., Japan and labelled Z) in deionised water. Average particle diameter of zirconia was about 0.4 μm . Suspensions were dispersed with 0.2 wt% (referred to solids) of an ammonium based polyacrylate (Duramax D3005, Rohm & Haas, USA), according to previous work [23]. Three different types of monosaccharides i.e., D-fructose (AppliChem GmbH, Germany, and labelled F), D-ribose (Merck KGaA, Germany, and labelled R) and glucosamine (VWR International, USA, and labelled G) were used. Each suspension was prepared individually and following the same methodology, in which the solute (saccharide) was initially mixed in the solvent (water) in gentle agitation until it was completely dissolved. Later, the zirconia particles were slowly added in the saccharide-water solution, maintaining the agitation to favour the dispersion of zirconia particles. Subsequently, the suspension was kept in moderate agitation for a few minutes and a stability study was carried out by applying different ultrasound times (UP 400S, Dr Hielscher GmbH, Germany) to guarantee correct dispersion and stability. All saccharides were added in the same concentration in weight (20% respect to solids) to promote a better comparison among themselves. The solid loading of the suspensions was fixed at 20 vol% (≈ 60 wt%) except for glucosamine sugar in which the maximum feasible solid content was decreased down to 10 vol%.

All solutions and suspensions were characterised to evaluate the effect of saccharides on some properties of water such as surface tension and rheological behaviour. Thus, surface tension was measured by means of a Tensiometer K-12 with a standard plate (KRÜSS GmbH, Germany) and the rheological measurements were carried out with a Haake RS50 rheometer (Thermo, Karlsruhe, Germany) using a double cone-plate geometry and operated in a shear rate mode from 0 s^{-1} to 1000 s^{-1} . More details of these test procedures were described in previous works [18,23]. All samples were tested at controlled room temperature and the experiments were repeated to obtain reliable averages. Finally, zeta potential measurements of dissolved saccharides were determined using Zetasizer Nano-ZS (Malvern, UK). The following nomenclature has been adopted to name the different suspensions during the presentation of the results. The first number 10 or 20 indicates the solids content (in volume), the first letter represents the zirconia ceramic power employed in aqueous suspensions (indicated by Z) and the second letter means the type of saccharides added to prepare the suspensions (F: fructose, R: ribose and G: glucosamine).

2.2. Coatings preparation and characterisation

Before thermal spraying, stainless steel substrates (AISI 304) with the size of 100 mm \times 30 mm \times 3 mm were cleaned with ethanol to remove dirt and grit blasted using alumina powder (220 grit) at a constant pressure of 4.2 bar. Later, all surface substrates were again cleaned in ethanol and ultrasonic bath to remove possible waste and alumina particles. A NiCoCrAl powder (Amdry 997, Oerlikon Metco, Switzerland) was sprayed as a bond coat on substrates using an F4-MB torch (Oerlikon Metco, Switzerland) coupled with a six-axis robot (IRB 1400, ABB, Switzerland). The thermal spray conditions to bond coat deposition were supplied by the powder manufacturer. Zirconia topcoats were deposited employing the same torch mentioned above but with an incorporated liquid feeding system to spray suspensions, which was described in previous work [22]. The SPS parameters used during the ceramic topcoat were determined in the previous research with fructose [18] whereas the number of torch scans was increased to ten in order to enlarge the final coating thickness. All samples were sprayed under the same conditions to guarantee suitable comparison, minimise changes in the microstructure due to plasma parameters, and ensure that all changes produced were exclusively due to modifications in the

suspension feedstocks.

2.3. Characterisation of coatings roughness and microstructure

All ceramic coatings were characterised to evaluate the effect produced by the suspension feedstock on the surface topography and cross-section microstructure of the coatings.

The analysis of the surface of the coatings was evaluated and compared using confocal laser scanning microscopy, CLSM (LEXT OLS5000, Olympus, Japan) and optical microscopy, OP (BX53 M, Olympus, Japan) equipped with a colour camera (DP22, Olympus, Japan) and using an specific free image analysis software (Image J).

First, CLSM was employed to evaluate 3D roughness and volume parameters on coatings using a stripped laser projection with a wavelength of 405 nm and a 20x magnification for data analysis recorder. Secondly, three images of each sample surface were acquired with the OP and digitally treated to calculate the cauliflower-like columnar distribution and the volume of columns (cauliflowers).

In all measurements, three random scan zones with a size of $\approx 25 \text{ mm}^2$ for each zone were taken from the surface of the coatings in areas sufficiently far from the edges of the coatings, to avoid errors due to surface direction change. In addition, possible contaminants were removed using ethanol and air pressure before each test.

Finally, specimens were cut from random areas using a diamond cutting blade and metallographically prepared (cleaned, mounted in an epoxy resin and polished) using a Tegramin-25 polishing machine (Struers, Denmark). Later, a cross-section examination was carried out to observe the microstructure, thickness and porosity of the coatings in a field-emission scanning electron microscope (SEM, Quanta 200FEG, FEI Company, USA) along with the mentioned free image analysis software "Image J". Several SEM images at 500x magnification of coatings were statistically analysed using this software. Moreover, a column density measurement (columns/mm) was then calculated according to the procedure described by Ganvir et al. [6], which consists of counting all intersection of the columnar boundaries greater than a half of the coating thickness that crosses a straight line drawn over one half of the coating. A similar procedure has been used to calculate the density of vertical cracks/inter-columnar voids, but in this case, the intersections produced by the vertical cracks/inter-columnar voids were counted [15].

3. Results and discussion

3.1. Physical properties of saccharides solutions

The saccharides were mixed with water to observe the change in surface tension and viscosity of the liquid, as it can be seen in Fig. 1. A significant decrease in surface tension was observed when the amount of any sugar increased until approximately 50%, while for higher contents it increased rapidly. On the contrary, viscosity always grew in the whole tested interval, particularly for concentrations higher than 50%, as expected for the addition of increasing amounts of dissolved chemicals in water, which give rise to a progressive growth of the effective volume of polymer present in the solution. With regard to surface tension, it decreased with ribose and glucosamine as previously reported for fructose [18]. Although pure sugars are characterised by low surface activity, the common presence of minor components or even impurities is the reason for their surface-active effect when dissolved in water as reported elsewhere [24,25]. Nevertheless, at sufficiently high sugar concentrations, the poor affinity of the sugar to the surface results in a progressive increase in surface tension.

It is important to note that there are no values for glucosamine contents above 30% due to the limited solubility of this sugar. Therefore, the 20% saccharide content in relation to the solids was chosen to prepare all the suspensions to avoid the problem of solubility, whereas low viscosity and surface tension solutions were obtained in all

the cases.

3.2. Colloidal and rheological behaviour of the suspension feedstocks

A colloidal and rheological study of all the zirconia suspensions containing the three sugars was carried in order to assess the stability of the feedstocks. Fig. 2 shows the evolution of zeta potential with pH variation for the suspensions of pure zirconia and those obtained with the three saccharides added to 20 wt% (with respect to powder). It can be seen that the isoelectric point (referred to as iep) of zirconia with deflocculant occurs at around pH 2.5 while at normal pH of the suspension a good (sufficiently low) zeta potential value ($< -55 \text{ mV}$ at pH ~ 5.5), is observed as previously reported [23]. The addition of saccharides produces a shift of the zeta potential curve towards higher pH, so that iep is also shifted to the right, from pH 2.5 to 3.6, 3.9 and 4.1 for ribose, fructose, and glucosamine, respectively. This shift of the iep denotes certain interaction of the saccharides with the zirconia particle surface, similarly to that observed with addition of deflocculant or some saccharides [21,22]. Thus, as described by Falkowski et al [21], the effect associated with the addition of monosaccharides to a suspension of ceramic particles (alumina) seems to be due to the displacement of the adsorbed water molecules on the surface, thus it is more a steric effect rather than an electrical one.

Regardless the differences in the iep values associated to the chemical composition of the sugars, the modification of the iep values does not affect the stabilisation of the suspensions at their natural pH (around of 5.7 ± 0.2) because they remain at around -40 mV and no sedimentation phenomena were observed, that suggesting that suspensions kept good stability.

According to the literature [23] and keeping in mind the liquid injection practice, stability control of the suspension feedstock during plasma spraying process is necessary since high viscosity values together with particle agglomeration in the suspension can favour the heterogeneity of the suspension feed during spraying and eventually, the obstruction of the injector nozzle. Therefore, the aim of suspension feedstock preparation must be obtaining a suspension with a viscosity as low as possible and the minimum variation of its rheological properties over time.

Fig. 3 shows the rheological curves for suspensions containing the three sugars and after homogenisation for different sonication times. Solid content of suspensions was 20 vol% except for G sample where this content had to be decreased down to 10 vol% due to the difficulty in dispersing the zirconia particles to that solid content because of the high viscosity of the G solution. This reduction of solid content allowed us to maintain similar viscosity ranges for all spraying suspensions so that similar processing conditions can be obtained and therefore, better reliability in the analysis of microstructural features can be achieved. Besides, a magnification of the curves at high shear rates is also shown to facilitate the display of the graphs. As it can be seen F and R suspensions follow a rheological behaviour which is quite similar to that of zirconia suspension. Thus, for these three suspensions, only mechanical stirring (0 min ultrasounds) becomes insufficient to disperse the particles correctly in the liquid medium, giving rise to high viscosities and large thixotropic cycles, which evidence a lack of homogeneity. It is therefore necessary to apply sonication to promote the dispersion of the particles to get homogeneous suspensions. As it is also observed, 1 min of ultrasounds is enough to get the stabilisation effect by removing the thixotropic area of the curves.

On the other hand, sonicated suspensions show curves with Newtonian behaviour although in the curves of the lowest viscosity samples there is an apparent dilatant behaviour at a high shear rate. This event on flow curves usually occurs in extremely low viscosity fluids (at the limit of the measuring range) by a wall slippage effect between the fluid and the measuring device, as it has been reported elsewhere [26].

With regard to G suspension, its rheological behaviour was

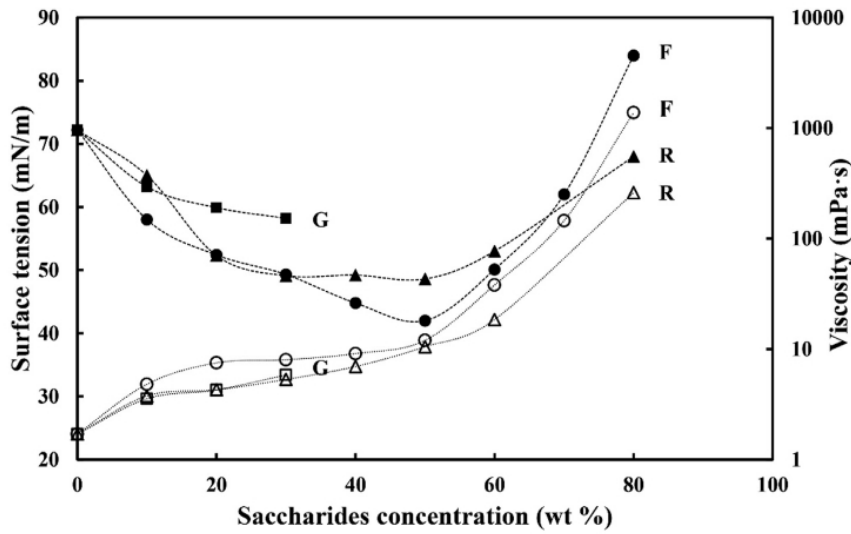


Fig. 1. Evolution of surface tension (full symbol) and viscosity (empty symbol) at $1000s^{-1}$ with concentration of the different saccharides in water. Circle, triangle and square correspond to fructose, ribose and glucosamine, respectively.

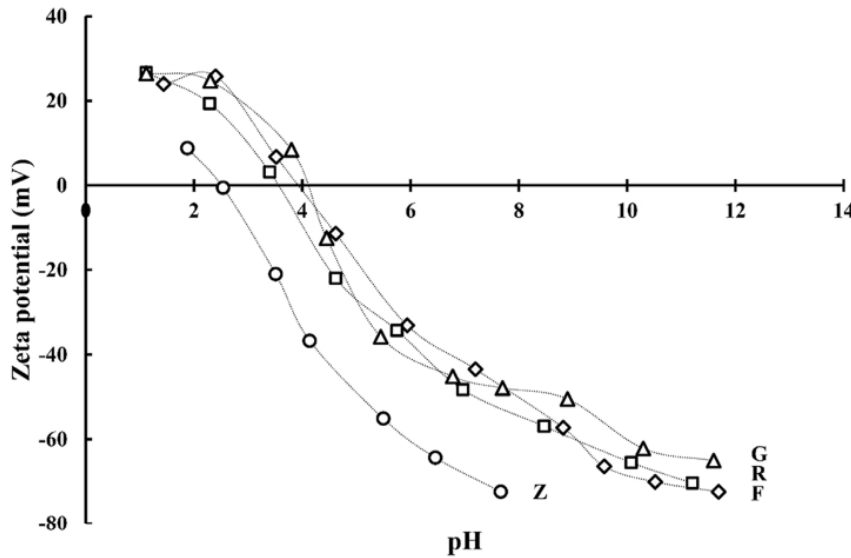


Fig. 2. Evolution of zeta potential of suspensions with the different sugars. Circle, diamond, square and triangle correspond to zirconia, fructose, ribose and glucosamine, respectively.

different. Despite having to reduce the solids content of the suspension, the application of ultrasound does not result in a completely stable suspension as the thixotropic area is always visible. This exceptional behaviour of glucosamine may be due to the small content of hydrochloric acid as well as the presence of amine group in its chemical composition [27]. The intrinsic flocculation effect of the acid can explain the difficulty in dispersing this sugar.

A summary of viscosity and thixotropy values is presented in Table 1. It can be seen the similarity of data for zirconia and F and R suspensions. Thus, addition of these two sugars to the zirconia suspension hardly affects the rheological behaviour of the original suspension as similar viscosity values were obtained. In addition, the application of 1 min of ultrasounds produces an important stabilisation effect by strongly decreasing the thixotropy value. In all three cases (Z, F and R) a slight decrease in viscosity can be observed at longer sonication times but without appreciable changes in thixotropy values. For

this reason, 1 min sonication time was adapted for the subsequent suspension feedstock preparation. On the other hand, the rheological data observed for G suspensions at either 20 vol% or 10 vol% confirm the difficulty for dispersing zirconia in this sugar. Finally, a 30-day suspension control was carried out to check the stability of all the suspensions over time (aging test). The four suspensions with 1 min sonication were chosen, which were kept in slight agitation until the aging monitoring.

It was observed that zirconia, fructose and ribose suspensions hardly age with time since only a small increase in thixotropy was observed but can be considered acceptable for the long ageing period tested. For G suspension the thixotropy increase was higher but viscosity kept in a reasonable low value. Taking into account these results, all the suspensions presented suitable characteristics to be subsequently projected as the typical period from the suspension preparation process to the plasma spraying operation takes normally only 1- or 2-days.

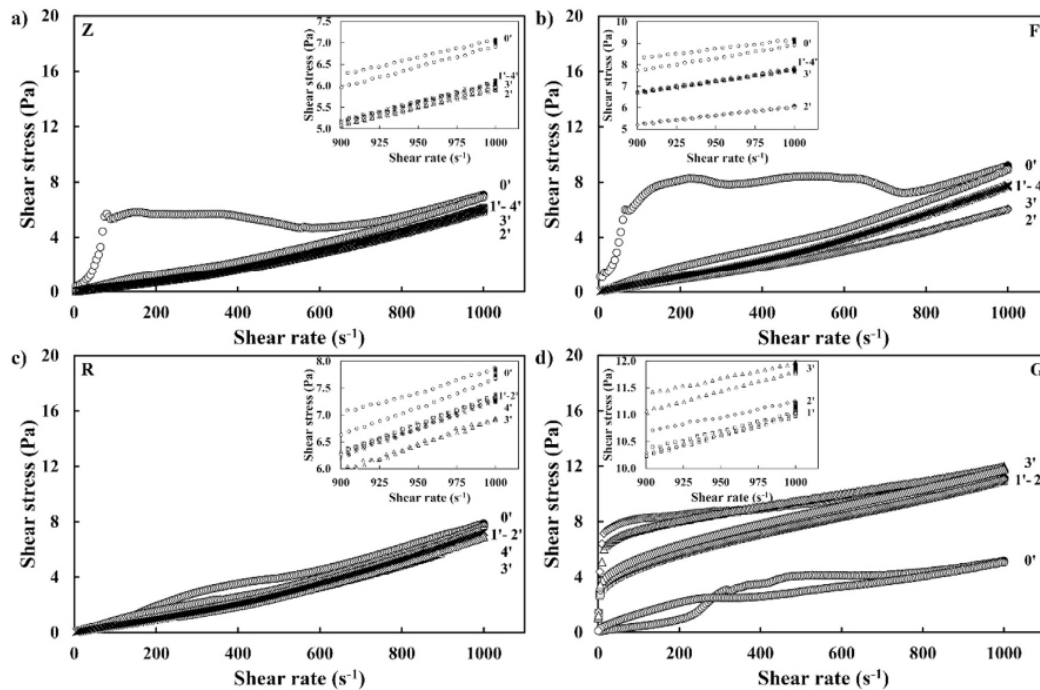


Fig. 3. Comparison of flow curves of zirconia (a) and with saccharides: fructose (b), ribose (c) and glucosamine (g) with different sonication times. The number at right of flow curves represents the minutes of sonication times. Solid loading was 20 vol% except for G, where it was 10 vol%.

3.3. Microstructure assessment

Fig. 4 shows the micrographs of the surface and section of the coatings obtained under the same spraying conditions. It can be seen that the addition of saccharides to a zirconia suspension has favoured a drastic microstructural change of the coatings from laminar towards a quasi-columnar type microstructure. The appearance of columnar coatings in aqueous suspensions may be based on the decrease in the surface tension of the suspension, which is produced by the saccharides. According to the literature [6,28], lower surface tension in the suspension favours a much lower droplet momentum, which results in smaller droplet size during atomisation and a higher possibility that the drops change their trajectory due to the influence of the plasma drag which will produce columnar growth. Viscosity is another parameter of suspension feedstock that can influence drop size. However, as observed in Table 1, viscosity of the suspensions with F and R sugars hardly varied in comparison with the original zirconia suspension. In the case of the 10 ZG feedstock, an intermediate situation is observed in relation to the formation of the columnar structure probably associated with the lower amount of saccharide in this suspension. Thus, for this feedstock, although the starting viscosity is somewhat higher than that of the other suspensions (see Table 1), there is also a decrease in the surface tension of the solvent that may explain the development of the columnar microstructure. Indeed, the decrease of the liquid surface

tension producing finer droplet sizes during fragmentation seems to compensate the enlarging droplet size effect associated to an increase of suspension viscosity.

Another aspect that could have an influence on column formation deals with the combustion enthalpies of organic compounds. It is known that water needs a high energy input to evaporate [29], while organic solvents have lower vaporisation enthalpies as well as they can also act as fuel by contributing combustion energy to the plasma torch. On this basis, the saccharides could contribute a heat input effect during combustion, which would compensate for the high amount of energy used in evaporating the water. Pawlowski [30] suggested that excessive torch temperatures may favour the sublimation of the particles crust, and, therefore, the decrease of particle size during spraying which would result in a greater facility to be dragged by the plasma flows.

Fig. 5 shows the energy contribution or deficit through the study of the balance of contributions of combustion, vaporisation and melting energies for the different suspension feedstocks, considering their relation solid/liquid/saccharide. The final energy contribution has been valued as a balance of the energy contributed (input energy) and the energy used (output energy). An input energy value indicates that combustion energy has a greater contribution and compensates for the energy used in the liquid vaporisation and the solid melting. On the contrary, an output energy value means that the vaporisation and

Table 1

Values of viscosity, thixotropy and stability of the suspensions measured at 1000s⁻¹, from curves plotted in Fig. 3.

| Suspension US time(min) | Viscosity (mPa·s) * | | | | | Thixotropy (Pa/s) * | | | | | Aging at 30 days | |
|----------------------------|---------------------|------|------|------|-----|---------------------|------|------|------|----|-------------------|-------------------|
| | 0' | 1' | 2' | 3' | 4' | 0' | 1' | 2' | 3' | 4 | Viscosity (mPa·s) | Thixotropy (Pa/s) |
| 20 Z | 7.1 | 6.1 | 5.9 | 6.0 | 6.1 | 2104 | 14 | 14 | 36 | 11 | 6.2 | 87 |
| 20 ZF | 9.2 | 7.8 | 6.1 | 7.9 | 7.8 | 3432 | 22 | 87 | 22 | 33 | 7.7 | 75 |
| 20 ZR | 7.9 | 7.4 | 7.4 | 6.9 | 7.3 | 463 | 33 | 30 | -2 | 29 | 7.7 | 7 |
| 20 ZG | 39.4 | 58.3 | - | - | - | 12645 | 6549 | - | - | - | - | - |
| 10 ZG | 5.1 | 11.0 | 11.2 | 12.0 | - | - | 168 | 1659 | 1068 | - | 11.5 | 1759 |

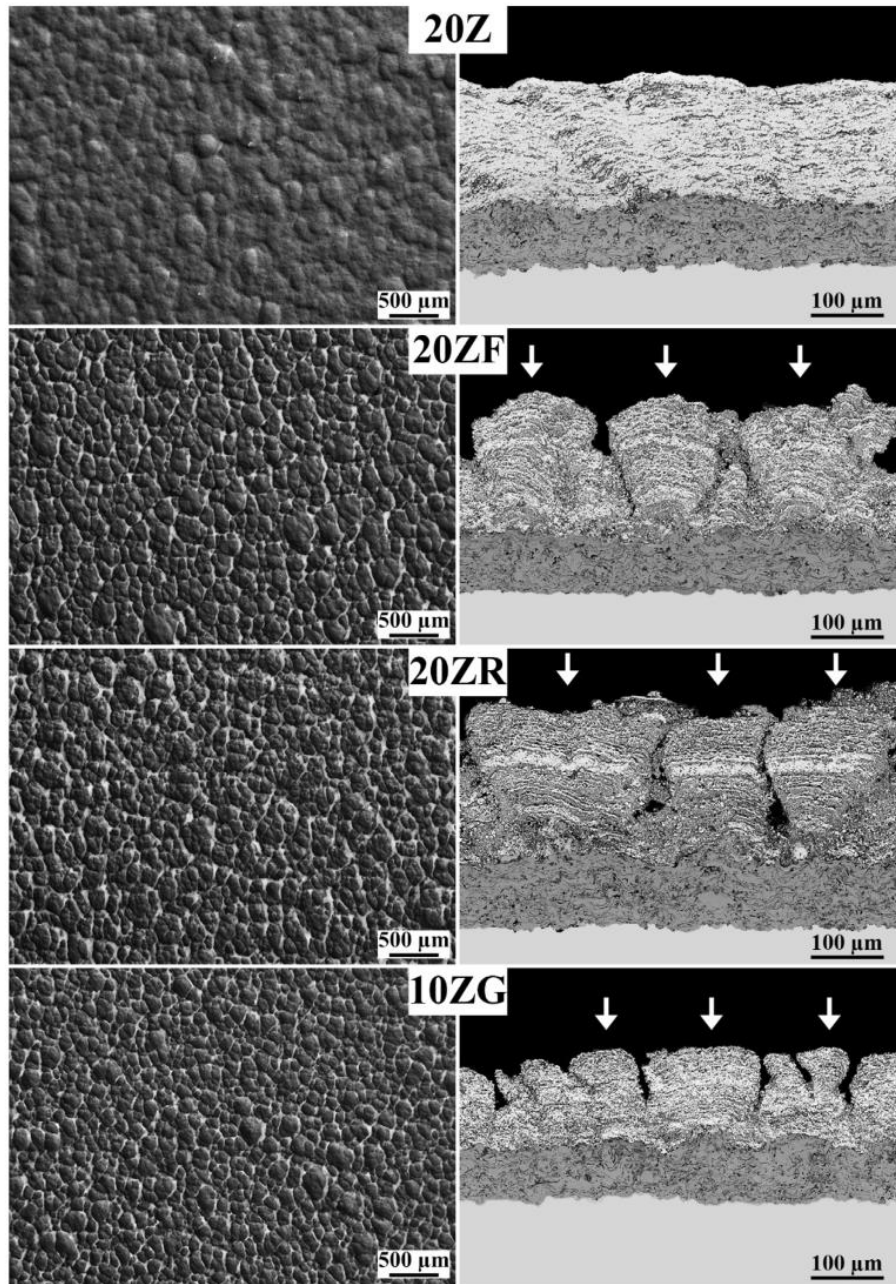


Fig. 4. Surface and cross-section micrographs of the obtained coatings. The white arrows indicate the columns in the coating.

melting energy have a greater contribution than that of the combustion energy, and the plasma torch shows an energy loss. For the sake of comparison, the balance assuming ethanol as the only solvent in a hypothetical 20 vol% zirconia suspension is also included in Fig. 5, and it has been represented as 20 ZE. It should be noted that columnar microstructure development is easily achieved when using ethanol as suspension solvent [6,17].

The 20 Z suspension has output energy of 1.82×10^3 kJ/kg which corresponds to the energy used to evaporate the water (2.6×10^3 kJ/kg) and melt the particles (1.3×10^3 kJ/kg). While the saccharides have a similar combustion energy around 15.8×10^3 kJ/kg, ethanol has a combustion energy of 29.8×10^3 kJ/kg (against 0.9×10^3 kJ/kg for its vaporisation energy), i.e. saccharides display an intermediate

energy balance between water and ethanol.

As a result, the suspensions with 20 wt% saccharides (20 ZF and 20 ZR) have an average energy contribution of around 50 kJ/kg, therefore, they compensate the deficit by the evaporation of the water and the melting of the particles, and, besides, they contribute with a small amount of energy to the plasma torch. In the case of the 10 ZG feedstock (10 vol% solids content), the energy contribution was estimated at a half of the previous ones as a result of the similarity in the combustion enthalpies of the three sugars. Somehow, this contribution of energy would have a similar effect to the suspensions to that of organic solvent, although the latter presents much greater values.

In the case of ethanol suspensions, this contribution is estimated at around 10.6×10^3 kJ/kg for a suspension with the same characteristics

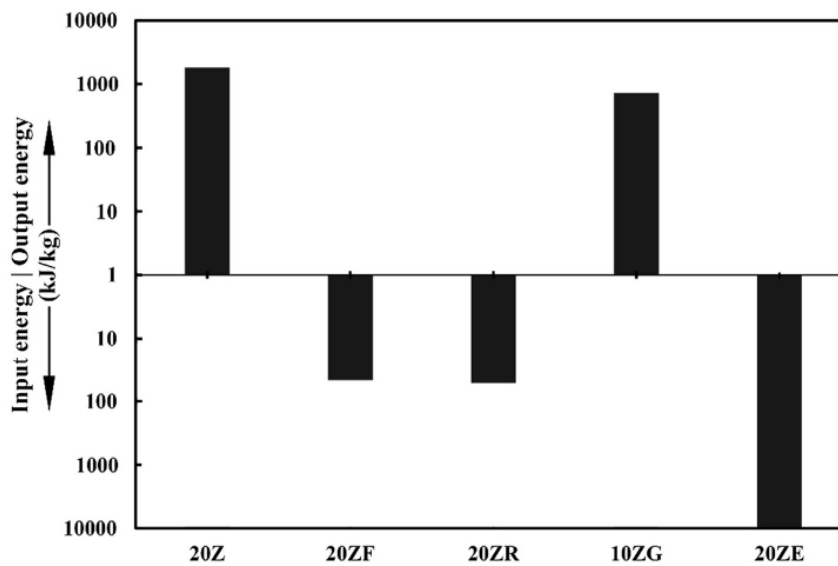


Fig. 5. Comparison of the energy consumed and provided by aqueous suspensions with and without saccharides.

to those of 20 Z. Therefore, a possible sublimation effect of the particles due to an extra energy provided by the combustion of organic compounds (saccharides) can also contribute together with the surface tension decrease (droplet generation) to develop the columnar microstructures in these aqueous suspensions.

On the other hand, the coatings show differences between them as it can be seen in Fig. 4 or more precisely in Fig. 6 where some micrographs were magnified. In this Fig. 6 only the 20Z and 20 ZF coatings are shown as an example of the internal microstructure of the coatings, the other 20 ZR and 10 ZG coatings are not shown because they are relatively similar to 20 ZF. Related to these figures, Table 2 and Fig. 7, show some microstructural features quantified by means of image analysis. Thus, Table 2 displays some typical characteristics of thermal spray coatings, namely thickness, porosity and the amount of resolidified particles which were insufficiently melted during spraying [22,31] whereas Fig. 7 shows some microstructure features associated with columnar development as reported elsewhere [15].

The 20 Z coating showed a laminar type structure with a thickness of around 167 μm and the appearance of different vertical and horizontal cracks sporadically (marked C in Fig. 6), which are only noticeable at higher magnification as previously reported [32]. Crack generation in the coatings may be due to the release of stresses produced during splat deposition [32]. The amount of porosity (marked P in the micrograph) and resolidified particles (marked RP) of this coating were the lowest of all the coatings tested, whereas these were found in the inter-pass areas forming small accumulations (see Fig. 6). Discussions on the identification and quantification of these microstructural features, i.e., porosity and resolidified particles have been extensively reported in the literature on SPS coatings [15,31]. In addition, and as expected due to the characteristics of an aqueous suspension, no columns were observed in the cross-section of the coating and only some clusters were visible on the surface of the coating, owing to the roughness of the coating itself.

In the 20 ZF coating, well-defined columns and porous structure can be observed, as previously reported in the literature for this type of coating [18] exhibiting a column size of $121 \pm 24 \mu\text{m}$ and an average column density of $5 \pm 1 \text{ columns/mm}$ (see Fig. 7). It can be noted that this coating has small gaps in the inter-column voids or vertical cracks, as structures in the form of an inverted cone can be observed, which are only visible in this condition. The thickness of the coating is practically the same as in the 20 Z coating but with higher porosity and more

resolidified particles (see Table 2). A comparison of the 20 ZR coating with the 20 ZF coating shows the following: slightly higher porosity, higher thickness probably associated with a more efficient coating deposition, an increase of resolidified particles and a slightly lower presence of cracks or intercolumn spaces as also observed in Figs. 4 and 6. The 20 ZR coating presented the maximum column thickness ($195 \pm 33 \mu\text{m}$) and the minimum columns density ($4 \pm 1 \text{ column/mm}$). The lower number of columns could be a consequence of the great thickness of the columns, which would make the appearance of new columns more difficult.

Overall, 20 ZF and 20 ZR coatings display well developed columnar microstructure characterised by higher porosity and higher amount of resolidified particles in comparison with 20 Z suspension as a consequence of the amount of sugar added. On one hand, sugars act as pore formers during spraying leading to porosity increase. On the other hand, the addition of a significant amount of sugar enhances particle resolidification, which would indicate a lower penetration of the liquid into the plasma jet and a larger proportion and distribution of droplet sizes (cloud of vaporisation) at the periphery of the jet, which will be rapidly dragged and cooled by the outermost plasma flow as reported elsewhere [16]. Vertical crack density associated with columnar structure also grows. Finally, although 10 ZG coating displays similar porosity as that of 20 ZF and 20 ZR samples, it is thinner and contains much lower amount of resolidified particles. These characteristics are probably related to the lower solids content, compared to the concentrated suspensions of the 20 ZF and 20 ZR coatings. As observed in previous works, as the solid concentration of a given suspension feedstock decreases the resulting coating becomes more porous and thinner and contains less resolidified particles as a consequence of the lower amount of suspended particles fed into the plasma torch [12,17,22]. It can also be noted that this coating exhibits a very heterogeneous column thickness ($116 \pm 34 \mu\text{m}$), as observed in the micrograph, while the column density ($5 \pm 1 \text{ columns/mm}$) is similar to that of the other coatings.

Although small differences are observed in the microstructural characteristics of the coatings obtained from the 20 ZF and 20 ZR suspensions, in general it can be concluded that these feedstocks lead to coatings in which the columnar structure is clearly developed, as a consequence of the similarity in the initial characteristics of the starting suspensions and their energetic contribution to the plasma. The small differences observed may, to some extent, be related to the variations

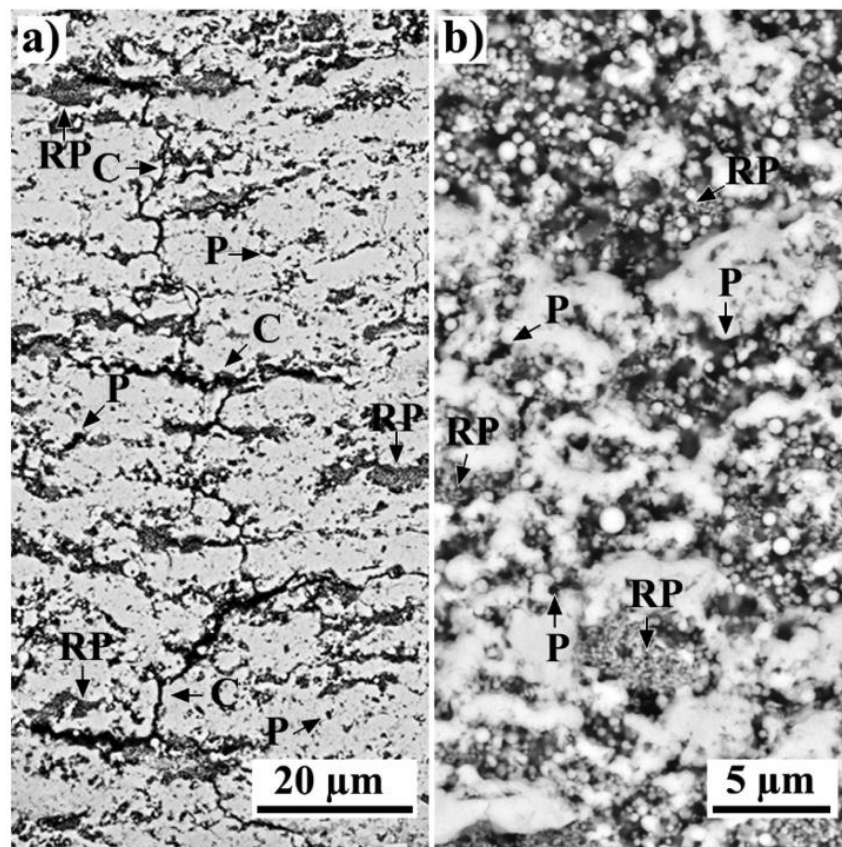


Fig. 6. Example of microstructural details of coatings at different magnifications: a) 20 Z and b) 20 ZF. Vertical cracks, porosity and resolidified particles are indicated by means of number C, P and RP, respectively.

Table 2
Microstructural characteristics of coatings with and without saccharides.

| Coating | Thickness (μm) | Porosity (%) | Resolidified particles (%) |
|---------|----------------|--------------|----------------------------|
| 20 Z | 167 ± 6 | 8 ± 31 | 12 ± 1 |
| 20 ZF | 168 ± 8 | 14 ± 4 | 25 ± 3 |
| 20 ZR | 190 ± 8 | 19 ± 3 | 39 ± 4 |
| 10 ZG | 126 ± 4 | 19 ± 3 | 18 ± 2 |

observed during the thermal projection experiments as well as to the intrinsic characteristics of the feedstocks. On the other hand, the lower solid concentration and amount of added sugar of 10 ZG suspension resulted in a sort of intermediate situation between 20 Z and 20 ZF and 20 ZR coatings in terms of columnar microstructure development.

Surface observation of 20 ZF and 20 ZR coatings confirms the abundant presence of clusters (cauliflower-like surface) and sub-clusters (or secondary cauliflowers) which are certainly associated with the corresponding columns as extensively reported in the literature [10]. It can also be noticed that the fructose coating shows a greater presence of subclusters and a greater heterogeneity between clusters and sub-clusters as it could be expected from the cross-section observation. These surface differences or roughness will be dealt with in detail later on. For 10 ZG coating the surface view confirms that the coating presents a cauliflower morphology halfway between the initial coating and the other saccharides, but with a more heterogeneous cauliflower size distribution.

It is important to note that the appearance of columns indicates that saccharides have an effect on the formation of finer droplets which exhibit a much smaller droplet momentum. Moreover, an increase in

resolidified particles in connection with the appearance of columns was also observed. This related effect would confirm the hypothesis that smaller droplets are being generated and that they are more influenced by plasma flow as observed by Ganvir et al in ethanol suspensions [6].

3.4. Topographical analysis of columnar microstructure development

The confocal laser scanning microscope was used to obtain two (2D) and three-dimensional images (3D) and measure accurately the surface and roughness parameters produced by the addition of saccharides. Topography images obtained have been treated under the same scale to facilitate their comparison, and in which a value of +45 μm has been fixed for the zones of greater height (cauliflower) and value of -55 μm for the zones of greater depth (valleys). In Fig. 8 it can be seen that the coating 20 Z presents a low amount of clusters/cauliflowers on the surface, which correspond to 13% of the area. In addition, these clusters are isolated without a continuity towards the interior of the coating, as it can be seen in the cross-section of Fig. 4, therefore they do not contribute to columns development. The addition of fructose and ribose causes a strong surface modification giving rise to the proliferation of a greater number of coarser cauliflowers. In these coatings, the area covered by cauliflowers strongly increases over 65% in both coatings (see Table 3). It is interesting to note that both coatings show a greater variation in the height between the surface of the cauliflowers and the depth of the valley (as shown by the more intense peak colours), indicating the appearance of more defined and deeper inter-columnar voids. The addition of glucosamine leads to a minor topographical modification than that of the other saccharides with a cauliflower-like structure area of 45% (see Table 3). However, in this coating the

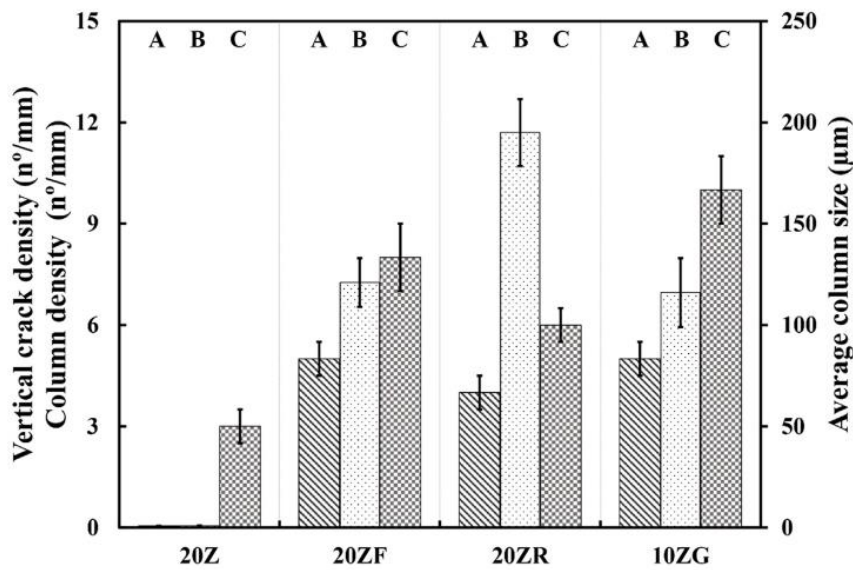


Fig. 7. Comparison of microstructural characteristics in the section of coatings. The display shows the column density (A), the average column size (B) and the density of vertical cracks or inter-column voids (C) represented by striped columns, light columns with dark dots and a pattern of squares, respectively.

proliferation of a large number of cauliflowers but of smaller size can be observed in Fig. 8.

Fig. 9 shows the size distribution of the cauliflowers on the surface calculated from Fig. 8 topographies. As it can be seen, the original coating (20 Z) displays significant clusters of very small size and, as shown in Fig. 8, some isolated roughness of a larger size, which, as mentioned above, correspond to the surface roughness of the coating itself. Fig. 9 also confirm the significant proliferation of cauliflowers that had been previously observed in the 20 ZF and 20 ZR samples. In addition, although these two coatings present similar cauliflower size distribution there also exists some differences in the 100–200 µm range where 20 ZR coating display coarser cauliflowers, confirming observations in Figs. 4 and 8. Finally, 10 ZG coating has an intermediate trend compared to the other curves (20 Z and 20 ZF) but with a lower number of large cauliflowers. Besides, it should be taken into account that the area covered by cauliflowers in 10 ZG coating was much lower than that of 20 ZF and 20 ZR samples (see Table 3).

Table 3 shows a comparison of different roughness values, such as Sa (arithmetic average height of the area) and Sq (root mean square height of the area) obtained from CSLM for the four coatings. As observed, it is quite clear again that the addition of saccharides exerts a direct influence on the roughness. Thus, the sample 20 Z displays lower roughness as revealed by Sa and Sq values, while fructose and ribose

Table 3

Coating roughness parameters obtained with CSLM. Sa: arithmetic mean height, Sq: mean square root height and Sz: maximum surface height.

| Coating | Sa (µm) | Sq (µm) | Sz (µm) | Surface occupied by cluster structure (%) |
|---------|-----------|------------|------------|---|
| 20 Z | 8.0 ± 0.3 | 10.3 ± 0.2 | 63.9 ± 4 | 13 ± 1 |
| 20 ZF | 16.3 ± 2 | 21.2 ± 2 | 164.6 ± 10 | 65 ± 2 |
| 20 ZR | 14.2 ± 1 | 18.1 ± 2 | 135.1 ± 4 | 65 ± 1 |
| 10 ZG | 12.9 ± 3 | 15.5 ± 3 | 68.7 ± 9 | 45 ± 2 |

coatings practically double the value of the sample 20 Z, corroborating the development of cauliflower texture as seen in the previous topography and surface images. Roughness values for 10 ZG coating also confirm the previous findings when compared with those of the original 20Z as well as 20 ZF and 20 ZR samples.

Table 3 also shows the changes in the maximum surface height (Sz) which includes the maximum peak and valley height. It is worth noting the similarity of the Sz values between the 20 Z and 10 ZG sample, which indicates that the coatings have a similar maximum height, although the 10 ZG sample was partially (45% of surface) covered by cauliflowers, which resulted in higher roughness (Sa and Sq values). Fructose and ribose coatings double the Sz value of the non-saccharide sample, which is consistent with the greater amount and size of

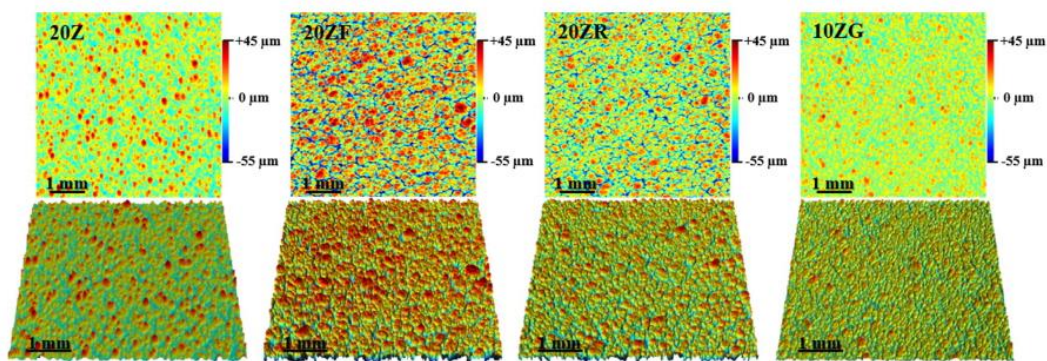


Fig. 8. 2D (top) and 3D (bottom) topographies of the different coatings obtained by CSLM.

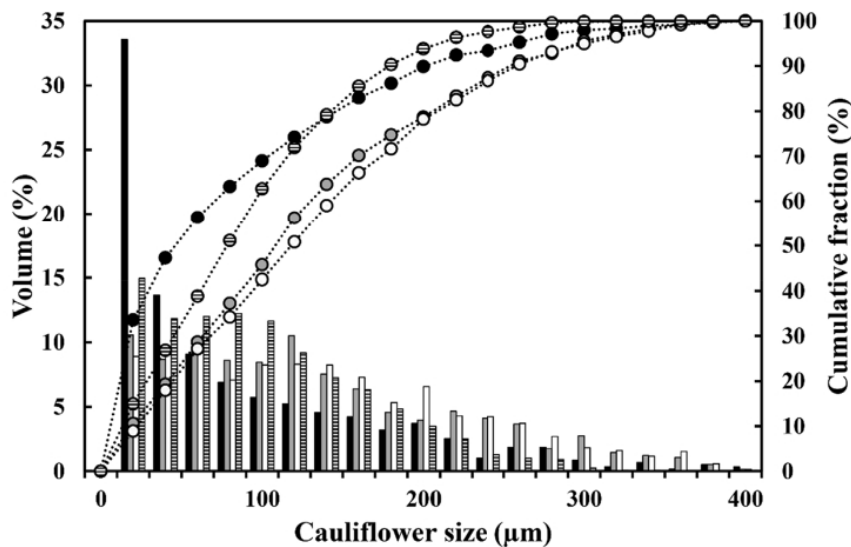


Fig. 9. Size distribution of cauliflower-like structures for the different coatings. The colours black, grey and white and striped lines correspond to the coatings 20 Z, 20 ZF, 20 ZR and 10 ZG, respectively.

cauliflowers on the surface (greater colour difference in Fig. 8) of these samples. The higher value of 20 ZF sample could be attributed to a greater height difference between cauliflower peaks and deep valleys, emphasised by slightly more spaced and deeper inter-column gaps, as observed in Figs. 4 and 8.

4. Conclusions

This study aimed to obtain columnar microstructures from water based zirconia suspensions by adding saccharides, as modifying agents of the suspension feedstock properties at fixed plasma spray parameters. The changes in the coatings showed:

- The feasibility of using three common monosaccharides, fructose, ribose and glucosamine which produced significant changes in the surface tension of the suspensions but only slight increase in viscosity (except glucosamine), without practically affecting the stability of the suspension with time. High (20 vol%) solid content zirconia suspensions containing 20 wt% of sugar were obtained for fructose and ribose but only 10 vol% solids was possible for glucosamine
- The addition of saccharides managed to develop columnar microstructure from typical laminar-like microstructure with vertical cracks of the SPS zirconia coating obtained from an aqueous suspension. The effect was particularly evident when using fructose and ribose due to the higher sugar content in the feedstocks.
- An exhaustive analysis of columnar development has been carried out by confocal laser scanning microscopy, CLSM. This technique has allowed a detailed examination of the topography of the samples by quantifying the size and distribution of the cauliflowers, as the columns are called from the surface. The topographical observation has made it possible to conclude that in the case of the coatings obtained from fructose and ribose suspensions, 65% of the surface was covered by cauliflowers with an average size ranging from 100 to 200 μm . The results are consistent with those observed by scanning electron microscopy. The parameters of the surface topography allow to clearly quantify the differences observed between the roughness of the samples in relation to the development of the columnar microstructure

The results show the viability of the use of saccharides to obtain

columnar microstructures in aqueous suspensions, on the basis of a decrease in liquid surface tension in the feedstock that would favour greater spraying of finer sizes droplets, and the extra energy contribution produced by the combustion of the saccharides.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

All the authors would like to thank the support received by the Spanish Ministry of Science, Innovation and Universities and FEDER Funds, through the research project (ref. RTI2018-099033-B-C31 and C33). V. Carnicer would like to acknowledge to the Research Promotion Plan of the University Jaume I for the predoctoral fellowship (ref. PREDOC/2017/51). Moreover, all authors would also like to thank Dr. Paulina Wicinska for her helpful discussions and approach to the saccharides.

References

- [1] R. Moreno, Better ceramics through colloid chemistry, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2019) 559–587, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.014>.
- [2] D.R. Clarke, M. Oechsner, N.P. Padture, Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines, *MRS Bull.* 37 (2012) 891–898, <https://doi.org/10.1557/mrs.2012.232>.
- [3] R. Vassen, M.O. Jarligo, T. Steinke, D.E. Mack, D. Stöver, Overview on advanced thermal barrier coatings, *Surf. Coating Technol.* 205 (2010) 938–942, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.151>.
- [4] G. Mauer, M.O. Jarligo, D.E. Mack, R. Vassen, Plasma-sprayed thermal barrier coatings: new materials, processing issues, and Solutions, *J. Therm. Spray Technol.* 22 (2013) 646–658, <https://doi.org/10.1007/s11666-013-9889-8>.
- [5] A. Vardelle, C. Moreau, J. Akedo, H. Ashrafizadeh, C.C. Berndt, J.O. Berghaus, M. Boulos, J. Brogan, A.C. Bourtsalas, A. Dolatabadi, M. Dorfman, T.J. Eden, P. Fauchais, G. Fisher, F. Gaertner, M. Gindrat, R. Henne, M. Hyland, E. Irissou, E.H. Jordan, K.A. Khor, A. Killinger, Y.C. Lau, C.J. Li, L. Li, J. Longtin, N. Markocsan, P.J. Masset, J. Matejcek, G. Mauer, A. McDonald, J. Mostaghimi, S. Sampath, G. Schiller, K. Shinoda, M.F. Smith, A.A. Syed, N.J. Themelis, F.L. Toma, J.P. Trelles, R. Vassen, P. Vuoristo, The 2016 thermal spray roadmap, *J. Therm. Spray Technol.* 25 (2016) 1376–1440, <https://doi.org/10.1007/s11666-016-0473-x>.
- [6] A. Ganvir, R.F. Calinas, N. Markocsan, N. Curry, S. Joshi, Experimental

- visualization of microstructure evolution during suspension plasma spraying of thermal barrier coatings, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 470–481, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.09.023>.
- [7] P. Sokołowski, P. Nylén, R. Musalek, L. Latka, S. Kozerski, D. Dietrich, T. Lampke, L. Pawłowski, The microstructural studies of suspension plasma sprayed zirconia coatings with the use of high-energy plasma torches, *Surf. Coating. Technol.* 318 (2017) 250–261, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.03.025>.
- [8] R. Musalek, J. Medricky, T. Tesar, J. Kotlan, Z. Pala, F. Lukac, K. Ilkova, M. Hlina, T. Chraska, P. Sokołowski, N. Curry, Controlling microstructure of Ytria-stabilized zirconia prepared from suspensions and solutions by plasma spraying with High feed rates, *J. Therm. Spray Technol.* 26 (2017) 1787–1803, <https://doi.org/10.1007/s11666-017-0622-x> submitted for publication.
- [9] B. Bernard, A. Quet, L. Bianchi, A. Joulia, A. Malié, V. Schick, B. Rémy, Thermal insulation properties of YSZ coatings: suspension plasma spraying (SPS) versus electron beam physical vapor deposition (EB-PVD) and atmospheric plasma spraying (APS), *Surf. Coating. Technol.* 318 (2017) 122–128, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.010>.
- [10] B. Bernard, L. Bianchi, A. Malié, A. Joulia, B. Rémy, Columnar suspension plasma sprayed coating microstructural control for thermal barrier coating application, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 1081–1089, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.11.018>.
- [11] K. Vanevery, M.J.M. Krane, R.W. Trice, H. Wang, W. Porter, M. Besser, D. Sordelet, J. Ilavsky, J. Almer, Column formation in suspension plasma-sprayed coatings and resultant thermal properties, *J. Therm. Spray Technol.* 20 (2011) 817–828, <https://doi.org/10.1007/s11666-011-9632-2>.
- [12] P. Sokołowski, S. Kozerski, L. Pawłowski, A. Ambroziak, The key process parameters influencing formation of columnar microstructure in suspension plasma sprayed zirconia coatings, *Surf. Coating. Technol.* 260 (2014) 97–106, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.08.078>.
- [13] O. Aranek, M. Gupta, N. Markocsan, X.H. Li, B. Kjellman, Microstructural evolution and sintering of suspension plasma-sprayed columnar thermal barrier coatings, *J. Therm. Spray Technol.* 28 (2019) 198–211, <https://doi.org/10.1007/s11666-018-0778-z>.
- [14] J. Ekberg, A. Ganvir, U. Klement, S. Creci, L. Nordstierna, The influence of heat treatments on the porosity of suspension plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia coatings, *J. Therm. Spray Technol.* 27 (2018) 391–401, <https://doi.org/10.1007/s11666-017-0682-y>.
- [15] A. Ganvir, N. Curry, S. Björklund, N. Markocsan, P. Nylén, Characterization of microstructure and thermal properties of YSZ coatings obtained by axial suspension plasma spraying (ASPS), *J. Therm. Spray Technol.* 24 (2015) 1195–1204, <https://doi.org/10.1007/s11666-015-0263-x>.
- [16] R. Rampon, O. Marchand, C. Filiatre, G. Bertrand, Influence of suspension characteristics on coatings microstructure obtained by suspension plasma spraying, *Surf. Coating. Technol.* 202 (2008) 4337–4342, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.04.006>.
- [17] N. Curry, K. VanEvery, T. Snyder, J. Susnjari, S. Björklund, Performance testing of suspension plasma sprayed thermal barrier coatings produced with varied suspension parameters, *Coatings* 5 (2015) 338–356, <https://doi.org/10.3390/coatings5030338>.
- [18] V. Carnicer, F. Martínez-Julian, M.J. Orts, E. Sánchez, R. Moreno, Effect of fructose-containing feedstocks on the microstructure of multicomponent coatings deposited by suspension plasma spraying, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 3433–3441, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.04.042>.
- [19] P. Wicinska, A. Wieclaw, F. Bilski, Selected sugar acids as highly effective deflocculants for concentrated nanoalumina suspensions, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 4033–4041, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.05.037>.
- [20] M. Montero, T. Molina, M. Szafran, R. Moreno, M.I. Nieto, Alumina porous nanomaterials obtained by colloidal processing using d-fructose as dispersant and porosity promoter, *Ceram. Int.* 38 (2012) 2779–2784, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.11.048>.
- [21] P. Falkowski, P. Bednarek, A. Danelska, T. Mizerski, M. Szafran, Application of monosaccharides derivatives in colloidal processing of aluminum oxide, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 2805–2811, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.03.003>.
- [22] V. Carnicer, M.J. Orts, R. Moreno, E. Sánchez, Influence of solids concentration on the microstructure of suspension plasma sprayed Y-TZP/Al₂O₃/SiC composite coatings, *Surf. Coating. Technol.* 371 (2019) 143–150, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.01.078>.
- [23] V. Carnicer, C. Alcazar, E. Sánchez, R. Moreno, Aqueous suspension processing of multicomponent submicronic Y-TZP/Al₂O₃/SiC particles for suspension plasma spraying, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 2430–2439, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.01.006>.
- [24] J.W. Russo, M.M. Hoffmann, Influence of typical impurities on the surface tension measurements of binary mixtures of water and the ionic liquids 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and chloride, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 5900–5905, <https://doi.org/10.1021/jel00949x>.
- [25] M.C. Amiri, A.A. Dadkhah, On reduction in the surface tension of water due to magnetic treatment, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 278 (2006) 252–255, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.12.046>.
- [26] R. Moreno Botella, *Reología de suspensiones cerámicas*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2005.
- [27] P. Falkowski, M. Szafran, Role of molecular structure of monosaccharides on the viscosity of aqueous nanometric alumina suspensions, *Ceram. Int.* 42 (2016) 8572–8580, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.02.085>.
- [28] B. Bernard, A. Quet, L. Bianchi, V. Schick, A. Joulia, A. Malié, B. Rémy, Effect of suspension plasma-sprayed YSZ columnar microstructure and bond coat surface preparation on thermal barrier coating properties, *J. Therm. Spray Technol.* 26 (2017) 1025–1037, <https://doi.org/10.1007/s11666-017-0584-z>.
- [29] J. Fazielleau, C. Delbos, V. Rat, J.F. Coudert, P. Fauchais, B. Pateyron, Phenomena involved in suspension plasma spraying part 1: suspension injection and behavior, *Plasma Chem. Plasma Process.* 26 (2006) 371–391, <https://doi.org/10.1007/s11090-006-9019-1>.
- [30] L. Pawłowski, Suspension and solution thermal spray coatings, *Surf. Coating. Technol.* 203 (2009) 2807–2829, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.03.005>.
- [31] V. Carnicer, M.J. Orts, R. Moreno, E. Sánchez, Microstructure assessment of suspension plasma spraying coatings from multicomponent submicronic Y-TZP/Al₂O₃/SiC particles, *Ceram. Int.* 44 (2018) 12014–12020, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.186>.
- [32] R. Vassen, H. Kaner, G. Mauer, D. Stöver, Suspension plasma spraying: process characteristics and applications, *J. Therm. Spray Technol.* 19 (2010) 219–225, <https://doi.org/10.1007/s11666-009-9451-x>.

ARTÍCULO 8

MODIFICATION OF THE PROPERTIES OF AL₂O₃/TZ-3YS THERMAL BARRIER COATING BY THE ADDITION OF SILICON CARBIDE PARTICLES AND FRUCTOSE

AUTORES: A. Borrell, P. Carpio, M.D. Salvador, D. Busquets, V. Carnicer, M.J. Orts Tarí

REVISTA: Coatings 11 (2021) 387

DOI: <https://doi.org/10.3390/coatings11040387>



PALABRAS CLAVE: SPS process; SiC deposition; TBCs; coating properties

RESUMEN: En el presente trabajo se estudiaron recubrimientos con composición de Al₂O₃/TZ-3YS depositados por proyección térmica por plasma de suspensiones, en las que se utilizó fructosa como aditivo para mejorar las propiedades reológicas. Asimismo, se incorporaron partículas de SiC a la composición con el objetivo de reforzar las propiedades mecánicas del recubrimiento. Los recubrimientos se caracterizaron mecánica y térmicamente para evaluar su idoneidad como recubrimientos de barrera térmica.

Los resultados concluyen que la adición de SiC no produce una mejora mecánica por la gran cantidad de zonas resolidificadas y poros en la microestructura, aunque esta característica permite reducir ligeramente la conductividad térmica. Con la adición de fructosa se produjo una ligera mejora de las propiedades mecánicas y un aumento de la conductividad térmica en los recubrimientos resultantes (de 1,0 a 1,6 W·m⁻¹·K⁻¹), ya que se modifica la microestructura, dando lugar a una menor porosidad (17%) en comparación con el recubrimiento de SiC (25%).

Article

Modification of the Properties of Al₂O₃/TZ-3YS Thermal Barrier Coating by the Addition of Silicon Carbide Particles and Fructose

Amparo Borrell ^{1,*} , Pablo Carpio ¹, Maria Dolores Salvador ¹ , David Busquets Mataix ¹, Víctor Carnicer ² and María José Orts Tarí ²

¹ Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV), Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, Spain; pabcarco@upv.es (P.C.); dsalva@mcm.upv.es (M.D.S.); dbusquets@mcm.upv.es (D.B.M.)

² Instituto de Tecnología Cerámica (ITC), Universitat Jaume I (UJI), Av. Sos Baynat, 12006 Castellón, Spain; victor.carnicer@itc.uji.es (V.C.); mariajose.orts@itc.uji.es (M.J.O.T.)

* Correspondence: aborrell@upv.es; Tel.: +34-963877000

Abstract: Al₂O₃/TZ-3YS coatings developed by suspension plasma spraying were studied in the present work. Mechanical and thermal characterization was realized to evaluate the suitability of thermal barrier coatings. In addition, SiC particle reinforcement was evaluated for its effect on the mechanical properties of the coating. The problem with SiC reinforcement is its high melting point that causes a large amount of unmolten material to be deposited on the coating. One possible solution followed in the present study consists of including fructose as an additive in order to modify the suspension characteristics. The results conclude that the use of fructose as an additive increases the mechanical and thermal properties (from 1.0 to 1.6 W/m·K), since the microstructure is modified, and results in a lower porosity (17%) compared to the SiC coating (25%).

Keywords: SPS process; SiC deposition; TBCs; coating properties



Citation: Borrell, A.; Carpio, P.; Salvador, M.D.; Mataix, D.B.; Carnicer, V.; Orts Tarí, M.J. Modification of the Properties of Al₂O₃/TZ-3YS Thermal Barrier Coating by the Addition of Silicon Carbide Particles and Fructose.

Coatings **2021**, *11*, 387.

<https://doi.org/10.3390/coatings11040387>

Academic Editors: Cecilia Bartuli and Narottam P. Bansal

Received: 2 March 2021

Accepted: 24 March 2021

Published: 29 March 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

In recent decades, ceramic coatings developed by atmospheric plasma spraying (APS) have been widely studied. In the APS technique, the powder is injected inside the plasma plume, where the material is molten and accelerated for adherence onto the substrate. One of the possible APS applications is to obtain thermal barrier coatings (TBCs) that protect the metallic substrate against extremely hot environments [1]. These coatings are conventionally made of yttria-stabilized tetragonal zirconia (Y-TZP) because of its low thermal conductivity and good mechanical behavior at high temperatures [2]. However, Y-TZP coatings show a low stabilization at high temperature. Therefore, the eutectic mixture Al₂O₃/Y-TZP has been proposed as an alternative composition. Previous studies have demonstrated that Al₂O₃/Y-TZP coatings exhibit an enhanced thermodynamic stabilization, mechanical properties, and thermal fatigue resistance [3,4].

The APS technique shows some limitations, i.e., obtaining a microstructure with small features, as fine particles cannot be injected inside the plasma plume. One alternative is the suspension plasma spraying (SPS) technique that employs injecting suspensions instead of powders into the plasma torch [5,6]. In this case, the liquid is fragmented in small droplets, and the solvent must evaporate before the solid can be molten and adhered onto the substrate. The TBC developed by SPS exhibits lower thermal conductivity, and this technique does not worsen the mechanical properties [3,6]. However, the SPS technique has some inconveniences, such as low deposition efficiency and difficulty to melt refractory materials. When aqueous suspensions are used, one possibility to improve the feedstock is to increase the solid loading due to high heat requirements to evaporate the water [4]. An alternative route involves the use of additives like fructose, which reduces the viscosity

and surface tension so the formed droplet inside the plasma plume is smaller, and it eases solvent evaporation and solid melting [7].

In the present work, alumina–zirconia coatings developed by SPS are studied. In order to improve the characteristics of these coatings, the possibility of reinforcing the composition with silicon carbide particles (SiC) is evaluated. SiC exhibits two functions: mechanical reinforcement and self-healing. The self-healing effect by oxidation of SiC can increase the TBC's lifetime, but it will be extensively studied in future work [7,8]. The problem of adding SiC is the capacity heat. To solve this problem, suspensions with high solid-loading were prepared, and new additives, like fructose, were evaluated [7]. In a previous work, it was found that fructose modified the microstructure of the coatings. Therefore, the goal of the present study is to analyze how this affects the mechanical and thermal properties of the coatings.

2. Experimental Procedure

2.1. Coating Development

Multicomponent suspensions with a 20 vol.% (around 40 wt.%) solid loading were prepared as feedstock. The different components were mixed in deionized water with dispersant: polyacrylic acid (PAA; Duramax TM D-3005, Rohm & Haas, Philadelphia, PA, USA) and a synthetic polyelectrolyte (PKV, Produkt KV5088, Zschimmer-Schwarz, Germany). The components were as follows: α -alumina (CT3000SG, Almatix, Ludwigshafen, Germany), tetragonal zirconia polycrystal doped with 3 mol% Y_2O_3 (TZ-3YS, Tosoh Co., Tokyo, Japan), and α -silicon carbide (IF-15, Hermann C. Starck, Goslar, Germany). The average particle sizes (d_{50}) of α - Al_2O_3 , TZ-3YS and α -SiC were 0.5, 0.4 and 0.6 μm , respectively. More details about the raw materials and suspension preparation are described in previous work [7,9]. A total of three suspensions were prepared: Al_2O_3 /TZ-3YS suspension in a eutectic ratio (60/40 wt.%); Al_2O_3 /TZ-3YS suspension with a 15 wt.% SiC that acts as reinforcement agent; and Al_2O_3 /TZ-3YS suspension with SiC using the same ratio but adding 20 wt.% D-fructose (AppliChem GmbH, Darmstadt, Germany) that acts as an additive to modify the suspension rheology and surface tension, according to a previous work by the authors [7].

The three prepared feedstocks were deposited onto a metallic substrate by a plasma torch (F4-MB, Oerlikon Metco, Switzerland) controlled with a robot (IRB, ABB, Switzerland). Before spraying, the metallic substrates were sandblasted with corundum at a constant pressure of 4.2 bars and cleaned in ethanol and an ultrasonic bath. AISI type 304 stainless steel was used as substrate, which was grit-blasted using black corundum until a surface roughness (R_a) of $2.2 \pm 0.1 \mu m$ was reached and then cleaned with ethanol. A NiCoCrAlTaY superalloy (Amdry 997, Oerlikon-Metco, Salzgitter, Germany) was deposited as a bond coat by atmospheric plasma spraying [7]. The deposition parameters, which are shown in Table 1, were selected from previous research [10].

Table 1. Main spraying parameters.

| Ar (slpm) * | H ₂ (slpm) | Electric Intensity (A) | Scan Speed (m/s) | Suspension Feed Rate (mm ³ /s) | Specimen Holder Speed (m/s) | Distance (mm) |
|-------------|-----------------------|------------------------|------------------|---|-----------------------------|---------------|
| 37 | 8 | 700 | 1.25 | 450 | 0.72 | 40 |

* slpm: standard liter per minute.

2.2. Microstructural Analysis

The coating microstructure was observed in surface and cross-section by field-emission scanning electron microscope (FE-SEM, S-4800, Hitachi, Tokyo, Japan). The cross-sectional surface was metallographically prepared by mounting in an epoxy resin and was subsequently polished with diamond. In addition, FE-SEM was connected to EDX (Energy-Dispersive X-ray spectroscopy) equipment (Oxford Instruments, Abingdon, UK) to carry out microanalysis of different features observed in the microstructure.

Moreover, porosity and the number of unmolten/resolidified zones were quantified by image analysis software (Image-Pro Plus) from 20 cross-section FE-SEM images at 500× magnification. Porosity was quantified by thresholding, while the unmolten zones were manually identified.

The crystalline phases were determined by X-ray diffraction (XRD, AXS D5005, Bruker, Karlsruhe, Germany) with Cu K α radiation ($\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$). The measurements were performed in the 20–80 range, and the step size and time of reading were 0.021 and 0.3 s, respectively.

2.3. Mechanical Characterisation

The mechanical behavior of the coatings was evaluated by measuring hardness and elastic modulus with a nanoindentation test (G-200 nanoindenter, Agilent Technologies, Cheshire, UK). A diamond Berkovich tip previously calibrated on silica reference material was used to make the measurements. The stiffness was calculated by a continuous stiffness measurement (CSM) mode set at 2 nm harmonic oscillation amplitude and 4 Hz oscillation frequency. CSM mode allows a continuous measurement of basic mechanical properties during loading with the indenter [11]. Indentations were performed on the polished sample at the cross-sectional view and at a constant 2000 nm depth. Diverse locations in the coating were selected to analyze the mechanical behavior. The location of the test was guided by an optical microscope included in the nanoindenter machine.

The adhesion strength between layers was also determined by the pull-off test using an automatic adhesion tester (posiTest AT-100, DeFelsko, Ogdensburg, NY, USA). The test consists of several metallic disks (dolly) that are glued on the coating surface by epoxy glue (Araldite 2000, Huntsman, The Woodlands, TX, USA), and an electronically controlled hydraulic pump applies a continuous pull-off pressure until the coating is peeled-off. The glued coating beyond the dolly is released and subsequent observation serves to corroborate how the failure was produced (adhesive failure between layers or cohesive failure inside one layer). Then, adhesion strength is calculated from the ultimate force registered by the instrument.

2.4. Thermal Characterisation

Thermal diffusivity was determined with xenon flash lamp equipment (LFA467 HT Hyperflash, Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb, Germany) at different temperatures of up to 1000 °C. A thin layer of graphite was deposited on both sides of the sample to improve the signal, and an argon atmosphere was used to prevent oxidation of the sample at high temperatures.

Then, thermal conductivity was calculated using Proteus analysis software (Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb, Germany) from the measured diffusivity of the complete system (substrate, bond coat, and coating), specific heat (C_p), density, and diffusivity. Specific heat was obtained from the literature, while density (related by the porosity) and thickness were experimentally calculated from image analysis. The three-layer model was used to correct the pulse emitted by the flash lamp and heat loss between the different layers of the coating [12].

3. Results

3.1. Microstructure

Figure 1 shows the topography of the different coatings. It can be observed that the coatings are formed by fine particles, but differences were observed between them. Coatings A (Al₂O₃/TZ-3YS) and B (Al₂O₃/TZ-3YS/SiC) are flattened with some mounds, the morphology commonly observed in coatings formed by lamellas or splats. However, coating C (Al₂O₃/TZ-3YS/SiC + fructose) displays a cauliflower-type microstructure, which is common in columnar-type coatings [13].

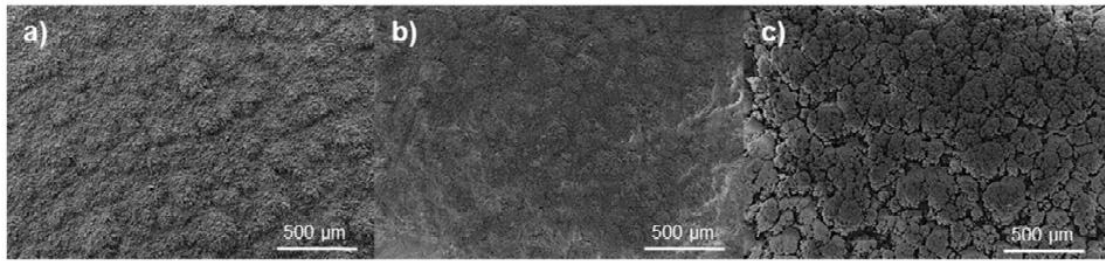


Figure 1. Surface micrographs of different suspension plasma spraying (SPS) coatings: (a) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TZ-3YS}$; (b) SiC-reinforced $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TZ-3YS}$; (c) SiC-reinforced $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TZ-3YS}$ with fructose.

The cross-section of the coatings (Figure 2) confirms the observations made in Figure 1. Coatings A ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TZ-3YS}$) and B ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TZ-3YS}/\text{SiC}$) show a lamellar microstructure formed by molten splats and unmolten zones. The unmolten zones can be caused by both unmolten particles imbedded inside the molten matrix and the full melting of fine particles and subsequent solidification [6]. The main characteristic of these coatings compared with the other two-zone microstructure coatings typical in SPS and SPPS coatings [14] is based on the fact that, in this case, unmolten zones present an elongated morphology, and they are homogeneously distributed between molten splats so that the coating is formed by molten and unmolten lamellae layered together [7].

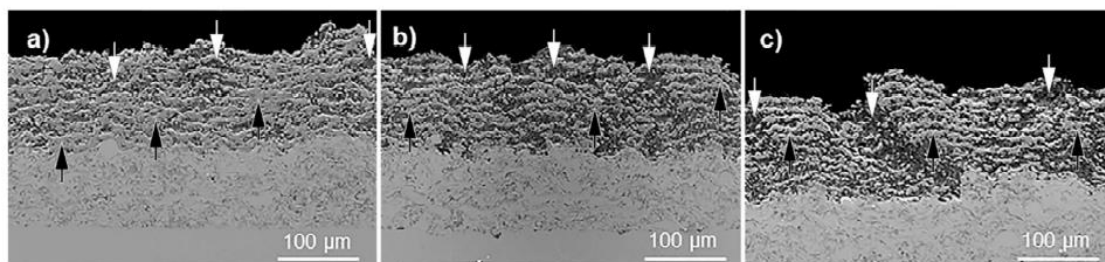


Figure 2. Cross-section micrographs of different SPS coatings: (a) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TZ-3YS}$; (b) SiC-reinforced $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TZ-3YS}$; (c) SiC-reinforced $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TZ-3YS}$ with fructose. The different zones of the coating are marked with arrows: white arrows indicate unmolten/resolidified zones, and black arrows indicate fused zones.

In addition, the cross-section of the C ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TZ-3YS}/\text{SiC} + \text{fructose}$) coating has an irregular structure when compared to the A ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TZ-3YS}$) and B ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TZ-3YS}/\text{SiC}$) coatings, which have a block or laminate structure. These irregularities confirm the cauliflowers seen on the surface and suggest that the addition of fructose has a positive impact on modifying the droplets sprayed in the plasma torch, by decreasing the surface tension, as observed by Carnicer et al. [7]. Ganvir et al. [15] observed that the use of ethanol, whose surface tension is much lower than that of water, allows the formation of well-defined columnar structures because smaller, homogeneous drops, which are dragged more easily by the plasma flow, can be sprayed. However, it is important to take into account the high flashpoint of ethanol. Therefore, it is preferable to use water as the solvent.

Microstructural differences are reflected in the porosity values, which are shown in Table 2. The addition of SiC particles increased the porosity and the unmolten zones, as can be corroborated by Figure 2, because the SiC decomposition point is higher than that of the other oxides employed. This indicates that the power in the plasma plume is insufficient for complete melting of the particles. However, the addition of fructose did not significantly change the porosity value, but it did change its position. The porosity and unmolten zone ratio are similar between both coatings with SiC reinforcement (with and without fructose), but they showed a tendency towards the columnar structure when fructose was added. This tendency is caused by the lower surface tension that favors the formation of smaller

droplets during fragmentation [7,15]. In addition, the degradation temperature of fructose is around 180 °C, which is a higher temperature than that of water evaporation but much lower than that of the plasma plume. This could provide energy to the plasma torch during oxidation of the saccharide, similarly to the way energy is provided during the degradation of ethanol in suspensions with this solvent [16].

Table 2. Porosity and unmolten/resolidified zones ratio in the coatings.

| Properties | Al ₂ O ₃ /TZ-3YS | Al ₂ O ₃ /TZ-3YS/SiC | Al ₂ O ₃ /TZ-3YS/SiC + Fructose |
|---------------------------------------|--|--|---|
| Porosity (%) | 13 ± 1 | 25 ± 3 | 17 ± 8 |
| Unmolten/resolidified zones ratio (%) | 28 ± 5 | 53 ± 6 | 54 ± 4 |

The chemical composition of the coatings is barely homogeneous. Figure 3 displays an unmolten zone embedded in a molten matrix, in which dark and bright particles are observed to correspond to Al₂O₃ and TZ-3YS particles, respectively. On the other hand, splats with different composition were also observed. The most extended splats, with a grey color, correspond to the eutectic mixture Al₂O₃/TZ-3YS, while darker or lighter zones consist of splats richer in Al₂O₃ or in TZ-3YS. These findings suggest that the time inside the plume is not enough for the whole mixture to reach the eutectic temperature, and splats with different composition were observed.

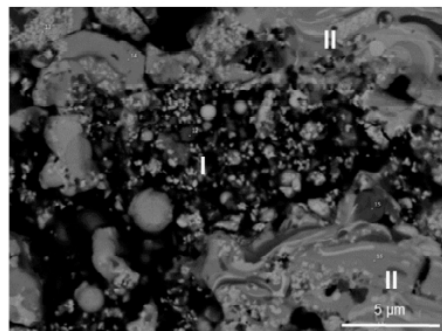


Figure 3. FE-SEM micrograph of Al₂O₃/TZ-3YS coating at 2500× backscattering mode. Unmolten and molten zones are marked by I and II, respectively. Black and white particles inside the unmolten zone correspond to Al₂O₃ and SiC, respectively.

Moreover, SiC particles can be observed, both in unmolten zones and imbedded inside the molten matrix, when they are included in the feedstock (Figure 4). It is important to remark that SiC was only identified as particles and not in the splat composition, showing that SiC is not molten, at least not in an important amount. This is comprehensible since its melting point is considerably higher, and it cannot form a eutectic with Al₂O₃ or TZ-3YS. Most SiC particles were imbedded inside the coating, but some SiC could not be retained since around 11 wt.% Si (corresponding to 10 wt.% SiC compared to the started 15 wt.%) was quantified by EDX in the coatings (with and without fructose).

Figure 5 displays the XRD pattern of the produced coatings. α-Al₂O₃, tetragonal ZrO₂, and α-SiC were successfully identified, and, therefore, Al, Zr, and Si previously observed by EDX mainly correspond to these phases, respectively. The Al₂O₃/TZ-3YS coating contains only α-Al₂O₃ and tetragonal ZrO₂, while no significant differences were observed among the Al₂O₃/TZ-3YS/SiC coatings (with and without fructose).

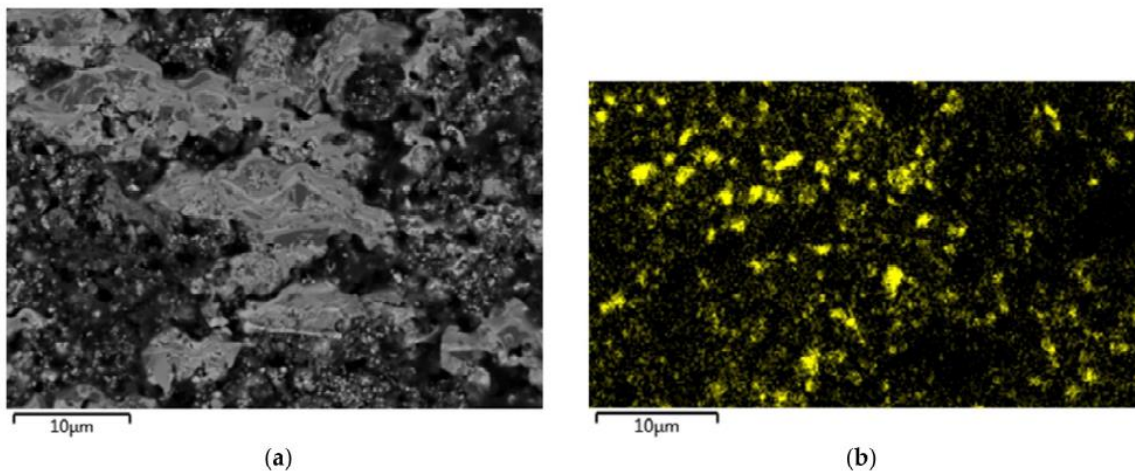


Figure 4. Micrograph of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TZ-3YS}/\text{SiC}$ with fructose coating at $2500\times$: (a) micrograph at backscattering mode; (b) mapping performed by EDX where Si is marked.

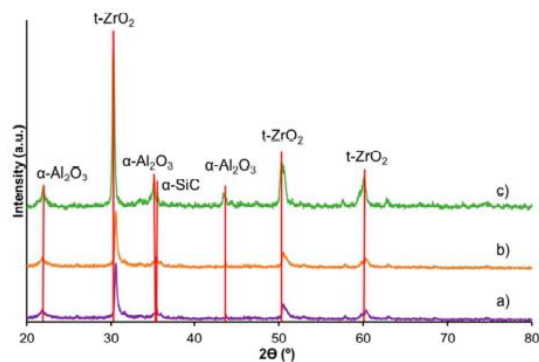


Figure 5. XRD pattern of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TZ-3YS}$ coatings: (a) without reinforcement; (b) SiC-reinforced; (c) with fructose and SiC-reinforced.

3.2. Mechanical Properties

The mechanical behavior of the coatings was evaluated in terms of hardness and modulus curves at different penetrations, as shown in Figure 6. Molten and unmolten/resolidified zones of the coatings were analyzed, and it was corroborated that their behavior is different. Hardness and modulus values at low penetration (smaller than 50 nm) are unrepresentative, as sample roughness, impurities in the nanoindenter, or the elastic behavior of the materials (both nanoindenter and coating) are crucial. A maximum in hardness and modulus was observed at 50–100 nm, although this value was higher in the molten zone because of its low porosity. Then the values decreased, although they were more pronounced in the unmolten/resolidified zones. The reason is that the material crumbles when a load is applied. The hardness and modulus in molten zones also decrease because the effect of adjacent zones is more pronounced at higher depths. In fact, a minimum was observed in unmolten/resolidified zones at around 400 nm, and then the curve slightly rose until it matched the curve corresponding to the molten zone because of the adjacent effect. These effects were observed at lower depths in hardness than in modulus because the influence of the modulus is higher.

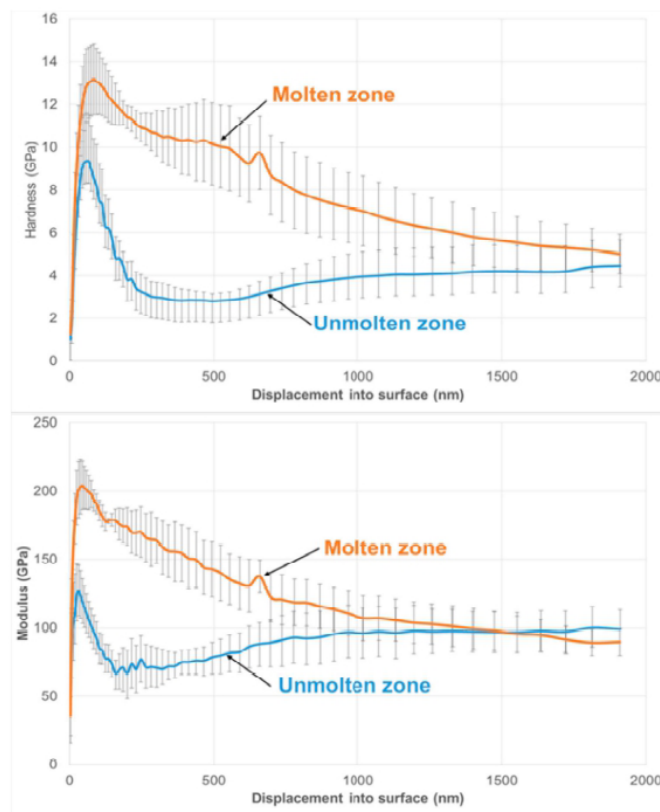


Figure 6. Hardness and modulus at different penetration depths of the Al₂O₃/TZ-3YS coating in different regions.

The behavior described above is common in all coatings, but differences were observed between them, as shown in Figure 7. SiC can entail a reinforcement depending on the coating microstructure. The Al₂O₃/TZ-3YS/SiC coating without fructose displayed a poor value of hardness and modulus, being especially low in unmolten/resolidified zones. These poor mechanical properties are due to its excessively high porosity; therefore, SiC particles cannot provide reinforcement. However, the reinforcement effect was observed in coatings with fructose. In this case, the hardness peak was even higher compared to that of the coating without SiC (Al₂O₃/Y-TZP), although the reinforcement effect was less noticeable at higher depths. Coatings with fructose display a lower porosity, although their unmolten/resolidified zone ratio is high. This means that unmolten zones on coatings with fructose are quite dense, and this fact unsubstantially worsens the properties. Hence, two coatings with the same composition show a different mechanical behavior due to their microstructures.

Figure 8 shows the adhesion strength value of the coatings as well as the detached coating determined by the pull-off test. The failure originated between the bond coat and top coat in all cases, as this is common in TBCs, but the adherence value was quite poor in coatings with SiC. Unmolten/resolidified zones were retained between the bond coat and the molten matrix, and these zones could not act as bonding, as can be observed in Figure 9. For this reason, SiC coatings with a high content of unmelted/resolidified zones show inadequate adhesion. This problem caused by the microstructure can be solved with a new design, such as multilayer or functionally graded coatings, where a layer with higher adherence (layer without SiC) is deposited between the bond coat and the layer with SiC.

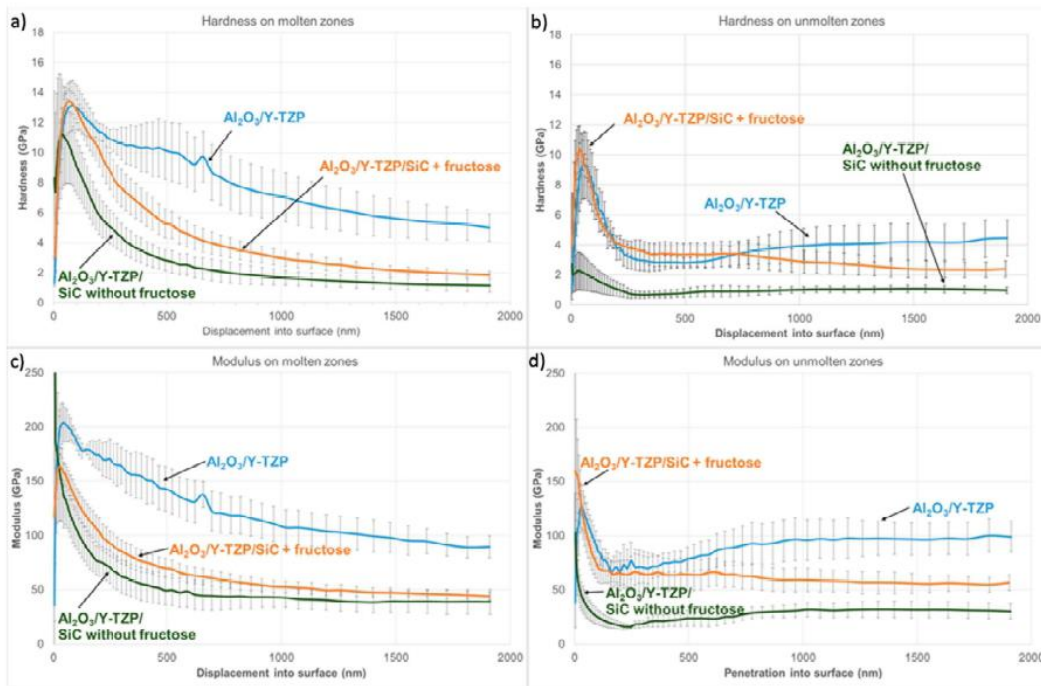


Figure 7. Hardness and modulus at different penetration depths of different samples: (a,c) on molten zones; (b,d) on unmolten zones.

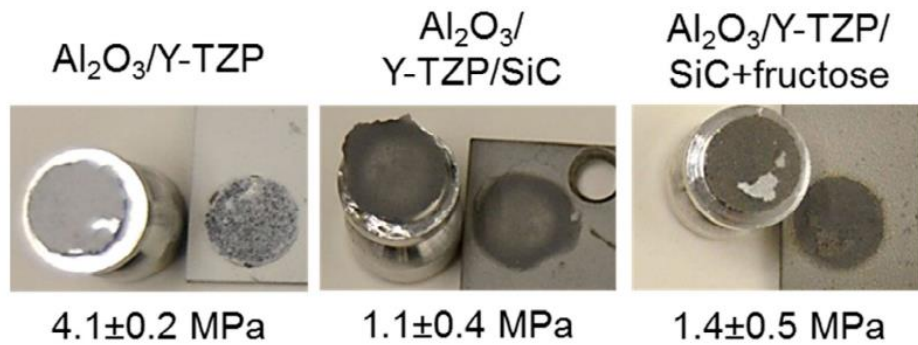


Figure 8. Tested samples by pull-off and their adherence values.

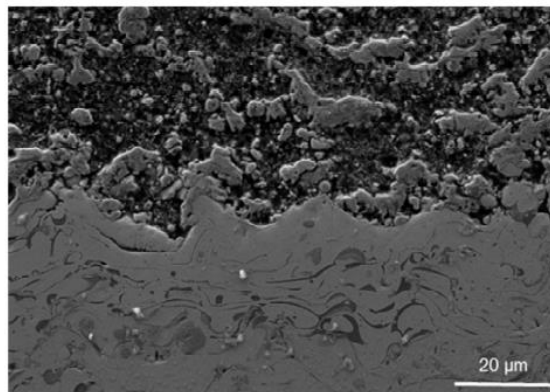


Figure 9. Bond coat/top coat interface of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TZ-3YS}$ coating at 5000x.

3.3. Thermal Conductivity

The developed Al₂O₃/TZ-3YS coatings show thermal conductivity similar to or even lower than that of the conventional TBC found in the literature, despite Al₂O₃ showing higher conductivity than Y-TZP [17] (Figure 10). This may be due to the high porosity of the coating. Thus, Al₂O₃/TZ-3YS represents a good alternative when designing TBCs since it exhibits improved mechanical properties and similar thermal conductivity. The reason for this is that the microstructure—specifically, the porosity and its distribution—improves the thermal insulation in coatings reinforced with SiC.

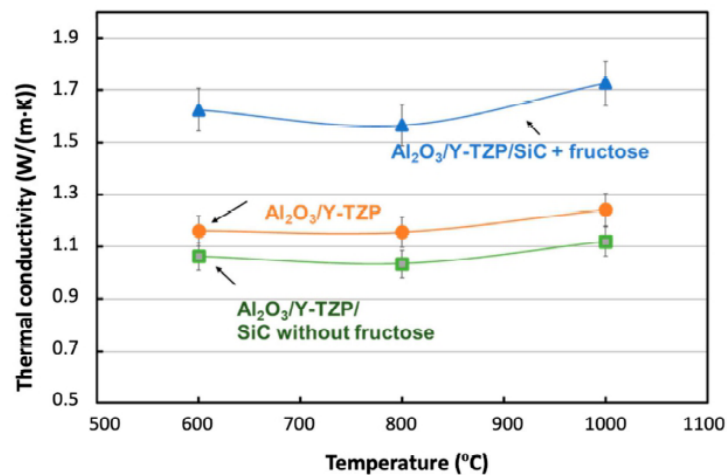


Figure 10. Thermal conductivity of the coatings at different temperatures.

The coating with fructose displayed a slightly higher thermal conductivity than those without fructose despite having similar porosity. Hence, porosity distribution is also important in thermal insulation, as has been reported in the literature [18]. Pores distributed in columns, as is exhibited in coatings from feedstocks with fructose, cannot act as a thermal barrier, and they can even enable heat transmission by convection [18]. It is important to note that the thermal conductivity rose slightly, and it was around the conventional values for TBCs. However, the columnar coating has other advantages, such as the improvement in thermal fatigue resistance [19].

4. Conclusions

Al₂O₃/TZ-3YS coatings can be reinforced with SiC particles. However, the effect of this reinforcement depends on the way SiC is introduced inside the coating. For this reason, the addition of fructose together with SiC was evaluated in the present work in order to study its influence on the coating microstructure.

Adding SiC considerably increases the number of unmolten/resolidified zones since plasma power is insufficient to melt the SiC particles. Adding fructose causes a microstructural modification that affects the coating properties. The addition of SiC particles causes a worsening of mechanical properties because of the high porosity and the number of unmolten zones. Nevertheless, this negative effect is mitigated when fructose is also added, as SiC particles reinforce the unmolten zones in this case.

Unfortunately, a slight increase in thermal conductivity occurs since fructose provokes a change in porosity orientation, but it can be beneficial for other properties, such as thermal fatigue resistance.

In conclusion, it is important to consider the microstructure, as well as the composition, to predict the mechanical and thermal properties in a coating. SiC particles, despite their higher hardness, cannot provide reinforcement if they cause porosity. Therefore, this study has shown that one possible way to solve the SiC melting problem is with the addition of fructose.

Author Contributions: Conceptualization, M.J.O.T.; data curation, P.C.; formal analysis, D.B.M. and V.C.; funding acquisition, M.D.S.; investigation, A.B. and P.C.; methodology, A.B. and V.C.; project administration, M.D.S. and D.B.M.; resources, M.D.S.; supervision, M.J.O.T.; writing—original draft, P.C. and M.J.O.T.; writing—review & editing, A.B. and D.B.M. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by the project of the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO): RTI2018-099033-B-C31 and C32, and grant number FJdCI-2016-27822, RyC-2016-20915 and PREDOC/2017/51.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Data sharing not applicable.

Acknowledgments: Víctor Carnicer acknowledges the Research Promotion Plan of the University Jaume I for the predoctoral fellowship.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Sahith, M.S.; Giridhara, G.; Kumar, R.S. Development and analysis of thermal barrier coatings on gas turbine blades—A review. *Mater. Today Proc.* **2018**, *5*, 2746–2751. [[CrossRef](#)]
2. Lavasani, H.Q.; Valefi, Z.; Ehsani, N.; Masoule, S.T. Comparison of the effect of sintering on the microstructure, micro hardness and phase composition of conventional and nanostructured YSZ TBCs. *Ceram. Int.* **2017**, *43*, 12497–12504. [[CrossRef](#)]
3. Tarasi, F.; Medraj, M.; Dolatabadi, A.; Oberste-Berghaus, J.; Moreau, C. Effective parameters in axial injection suspension plasma spray process of alumina-zirconia ceramics. *J. Therm. Spray Technol.* **2008**, *17*, 685–691. [[CrossRef](#)]
4. Carpio, P.; Salvador, M.; Borrell, A.; Sánchez, E.; Moreno, R. Alumina-zirconia coatings obtained by suspension plasma spraying from highly concentrated aqueous suspensions. *Surf. Coat. Technol.* **2016**, *307*, 713–719. [[CrossRef](#)]
5. Pawlowski, L. Suspension and solution thermal spray coatings. *Surf. Coat. Technol.* **2009**, *203*, 2807–2829. [[CrossRef](#)]
6. Fauchais, P.; Joulia, A.; Goutier, S.; Chazelas, C.; Vardelle, M.; Rossignol, S. Suspension and solution plasma spraying. *J. Phys. D Appl. Phys.* **2013**, *46*. [[CrossRef](#)]
7. Carnicer, V.; Martínez-Julian, F.; Orts, M.; Sánchez, E.; Moreno, R. Effect of fructose-containing feedstocks on the microstructure of multicomponent coatings deposited by suspension plasma spraying. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2019**, *39*, 3433–3441. [[CrossRef](#)]
8. Koch, D.; Mauer, G.; Vaßen, R. Manufacturing of composite coatings by atmospheric plasma spraying using different feed-stock materials as YSZ and MoSi₂. *J. Therm. Spray Technol.* **2017**, *26*, 708–716. [[CrossRef](#)]
9. Carnicer, V.; Alcazar, C.; Sánchez, E.; Moreno, R. Aqueous suspension processing of multicomponent submicronic Y-TZP/Al₂O₃/SiC particles for suspension plasma spraying. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2018**, *38*, 2430–2439. [[CrossRef](#)]
10. Carnicer, V.; Orts, M.J.; Moreno, R.; Sánchez, E. Microstructure assessment of suspension plasma spraying coatings from multicomponent submicronic Y-TZP/Al₂O₃/SiC particles. *Ceram. Int.* **2018**, *44*, 12014–12020. [[CrossRef](#)]
11. Carpio, P.; Bannier, E.; Salvador, M.D.; Borrell, A.; Moreno, R.; Sánchez, E. Effect of particle size distribution of suspension feedstock on the microstructure and mechanical properties of suspension plasma spraying YSZ coatings. *Surf. Coat. Technol.* **2015**, *268*, 293–297. [[CrossRef](#)]
12. Sokołowski, P.; Łatka, L.; Pawłowski, L.; Ambroziak, A.; Kozerski, S.; Nait-Ali, B. Characterization of microstructure and thermal properties of YCSZ coatings obtained by suspension plasma spraying. *Surf. Coat. Technol.* **2015**, *268*, 147–152. [[CrossRef](#)]
13. VanEvery, K.; Krane, M.J.M.; Trice, R.W. Parametric study of suspension plasma spray processing parameters on coating microstructures manufactured from nanoscale yttria-stabilized zirconia. *Surf. Coat. Technol.* **2012**, *206*, 2464–2473. [[CrossRef](#)]
14. Kozerski, S.; Łatka, L.; Pawłowski, L.; Cernuschi, F.; Petit, F.; Pierlot, C.; Podlesak, H.; Laval, J.P. Preliminary study on suspension plasma sprayed ZrO₂+8 wt.% Y₂O₃ coatings. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2011**, *31*, 2089–2098. [[CrossRef](#)]
15. Ganvir, A.; Calinas, R.F.; Markocsan, N.; Curry, N.; Joshi, S. Experimental visualization of microstructure evolution during suspension plasma spraying of thermal barrier coatings. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2019**, *39*, 470–481. [[CrossRef](#)]
16. Fazilleau, J.; Delbos, C.; Rat, V.; Coudert, J.F.; Fauchais, P.; Pateyron, B. Phenomena involved in suspension plasma spraying part 1: Suspension injection and behavior. *Plasma Chem. Plasma Process.* **2006**, *26*, 371–391. [[CrossRef](#)]

17. Carpio, P.; Blochet, Q.; Pateyron, B.; Pawłowski, L.; Salvador, M.D.; Borrell, A.; Sánchez, E. Correlation of thermal conductivity of suspension plasma sprayed yttria stabilized zirconia coatings with some microstructural effects. *Mater. Lett.* **2013**, *107*, 370–373. [[CrossRef](#)]
18. Fauchais, P.; Montavon, G.; Lima, R.S.; Marple, B.R. Engineering a new class of thermal spray nano-based microstructures from agglomerated nanostructured particles, suspensions and solutions: An invited review. *J. Phys. D Appl. Phys.* **2011**, *44*. [[CrossRef](#)]
19. Ganvir, A.; Curry, N.; Govindarajan, S.; Markocsan, N. Characterization of thermal barrier coatings produced by various thermal spray techniques using solid powder, suspension, and solution precursor feedstock material. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2015**, *13*, 324–332. [[CrossRef](#)]

CAPÍTULO 5

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 Discusión de resultados

Después de la exposición de las diferentes publicaciones con los resultados obtenidos a partir del trabajo experimental, se realiza una discusión de los resultados más relevantes del conjunto de la tesis.

5.1.1 Materiales empleados en las suspensiones

Previamente a la preparación de las suspensiones, se han estudiado las materias primas para conocer las características de los polvos de partida, tal y como se muestra en los artículos 1 y 3. De la caracterización del tamaño de partícula mediante difracción láser se observa que los diferentes polvos se encuentran en dos rangos de tamaño, uno entre 0,1 – 2 μm para la 3Y-TZP, la Al_2O_3 y el SiC, y el otro entre 2 – 40 μm para el polvo de aerogel. Además, el análisis morfológico de los polvos reveló que los óxidos (3Y-TZP y Al_2O_3) exhiben caras redondeadas en contraposición con las partículas de SiC y aerogel que exhiben caras muy angulosas, influenciado por el método de síntesis de estos materiales. También se observó que las partículas de aerogel presentan una estructura de esponja en toda la superficie, que se relaciona con su elevada porosidad.

5.1.2 Preparación y caracterización de las suspensiones

En este trabajo, las suspensiones han sido la principal materia prima empleada para la proyección térmica. Así, se ha incidido en la optimización del método de preparación, la caracterización reológica de las suspensiones y la obtención de polvos reconstituidos a partir de suspensiones.

5.1.2.1 Optimización de las suspensiones

En primer lugar, todas las suspensiones se prepararon en base acuosa siguiendo una metodología por adición secuencial (Figura 57), que resultó ser válida para optimizar las suspensiones de acuerdo con los requisitos del sistema de proyección térmica por plasma. De este modo, la preparación de las suspensiones consiste en la adición secuencial de las fases sólidas comenzando por las minoritarias, lo cual favorece que éstas adsorban más fácilmente el dispersante en la suspensión, por haber una menor concentración de partículas. La adsorción de dispersante por las fases mayoritarias es más sencilla porque proporcionalmente se adiciona una mayor cantidad de aquél y, debido a que las fases minoritarias tienen en su superficie el dispersante ya adsorbido, no sufren desestabilización. Además, se escogió la dispersión por ultrasonidos que resultó ser un sistema rápido y eficaz.

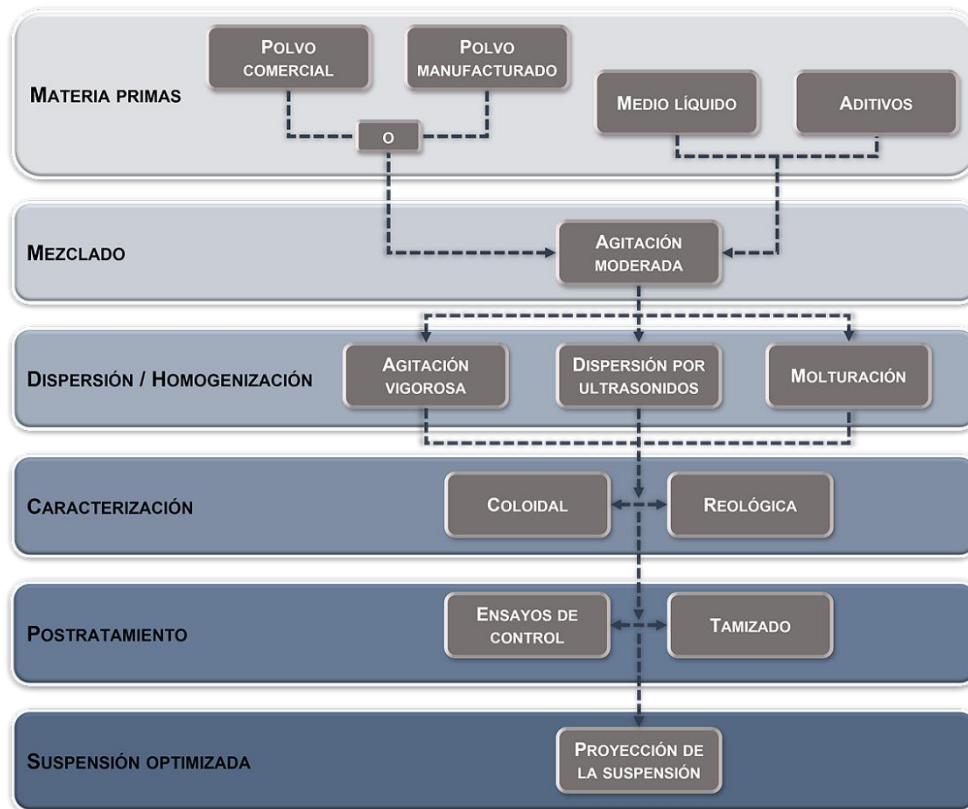


Figura 57. Metodología de preparación de suspensiones.

5.1.2.2 Características de las suspensiones

En segundo lugar, la caracterización de las suspensiones se abordó mediante el estudio coloidal y reológico de los diferentes polvos, determinando el potencial zeta en función del pH con y sin agentes dispersantes, las curvas de flujo y la estabilidad de las suspensiones, tal y como se describe en el artículo 1.

Antes que nada, en suspensiones muy diluidas se obtuvo la concentración óptima de agente dispersante para cada polvo, asegurando un valor absoluto de potencial zeta de alrededor de 60 mV para pH cercanos a 6. Después, el estudio de las curvas de flujo a altos contenidos en sólidos (10 – 30 %vol.) utilizando un reómetro rotacional corroboró el contenido óptimo en dispersante y el tiempo de ultrasonidos adecuado para obtener suspensiones con una viscosidad muy inferior a la limitante para el sistema de inyección de líquidos (20 mPa·s). Así, en las suspensiones monocomponente con una concentración del 30 %vol., la concentración de dispersante óptima se fijó en un 0,2 %p de PAA (Duramax™ D-3005, Rohm & Haas, Estados Unidos) para la Al₂O₃ y 3Y-TZP con un tiempo de sonicación de 1 y 2 min, respectivamente, y de 1,5 %p de PKV (Produkt PKV5088, Zschimmer-Schwarz, Alemania) con un tiempo de 1 min para el SiC, estando esta última basada en la bibliografía. Estas suspensiones presentaron una viscosidad a máxima velocidad de cizalla (1000 s⁻¹) de 5,9 y 9,6 mPa·s y una baja tixotropía, de 342 y 326 Pa·s⁻¹ para la Al₂O₃ y la 3Y-TZP, respectivamente. Del mismo modo, las suspensiones multicomponente (3YTZP/Al₂O₃/SiC) se prepararon de forma idéntica a las monocomponente, mostrando un excelente comportamiento reológico, independientemente de su contenido en sólidos, con una viscosidad a máxima velocidad de cizalla (1000 s⁻¹) de 3,4, 4,8 y 8,4 mPa·s para el 10, 20 y 30 %vol., respectivamente. Además, los valores de tixotropía eran prácticamente insignificantes, inferiores

a 30 Pa/s, para las suspensiones multicomponente al 10 y 20 %vol. y de 330 Pa·s⁻¹ para las suspensiones al 30 %vol.

Del mismo modo, se realizó otra caracterización reológica con un novedoso sistema de medición basado en la tecnología óptica de microfluidos por tecnología chip, tal y como se muestra en el artículo 5. Concretamente se utilizó el reómetro “Fluidicam^{RHEO}”. Este equipo demostró poder medir con elevada precisión diferentes muestras en un amplio intervalo de cizallas desde 10² a 10⁵ s⁻¹, lo que resulta interesante para conocer el comportamiento reológico de los fluidos en las condiciones de cizalla extrema, operativas en procesos que requieren de un sistema de inyección de líquidos. De hecho, el equipo permite determinar posibles problemas de obturación, debido a que las boquillas de inyección tienen tamaños similares a los canales del chip microfluidico. Comparativamente, la tecnología óptica de microfluidos mostró un desempeño superior al de los reómetros rotacionales en la medición de soluciones o suspensiones muy diluidas porque evita el denominado efecto de deslizamiento, característico de los reómetros rotacionales. No obstante, se observa una tendencia a obtener comportamientos newtonianos en los fluidos porque a elevadas cizallas no hay lugar para la sedimentación o aparición de estructuras. Asimismo, el equipo no resulta adecuado para caracterizar suspensiones de partículas altamente concentradas (> 20 %vol.), con aglomerados en su interior o con elevado tamaño de partícula porque se obturan los canales microfluidicos del chip. Para este tipo de suspensiones resulta más adecuada la reometría rotacional.

Comparando las curvas de flujo obtenidas con ambos equipos, se puede observar que a bajas cizallas se obtienen valores de viscosidad muy similares, solapándose las curvas de flujo, mientras que a elevadas cizallas los valores de viscosidad son muy diferentes, fruto de los diferentes rangos de cizallas alcanzadas por cada equipo. En consecuencia, ambos equipos pueden ser complementarios para caracterizar de forma más completa el comportamiento reológico de los fluidos en un margen muy amplio de velocidades de cizalla, desde 10⁻² hasta 10⁵ s⁻¹.

Siguiendo con la caracterización de las suspensiones se realizaron ensayos de sedimentación que confirmaron que las partículas no sufrían sedimentación tras varias horas en reposo. De hecho, se observó que la velocidad de sedimentación disminuye al aumentar el contenidos en sólidos. Así, las diferentes suspensiones se establecen como aptas para la proyección térmica por plasma por su baja viscosidad y su margen de estabilidad con el tiempo (entre 3 y 6 horas) hasta el comienzo de la sedimentación, es decir, se dispone de tiempo suficiente para su manipulación y circulación por las conducciones del sistema de inyección del plasma.

Además de la preparación y adecuación de las suspensiones en un medio acuoso, el estudio reológico ha servido para comprobar el efecto del contenido en sólidos sobre la viscosidad de las suspensiones y el potencial de la sonda de ultrasonidos para dispersar las partículas obteniendo la menor viscosidad y tixotropía.

5.1.2.3 Preparación y adecuación de los polvos reconstituidos

En tercer lugar, en las suspensiones modificadas con aerogel, los recubrimientos se depositaron por proyección térmica por plasma atmosférico, en vez de la proyección térmica por plasma de suspensiones empleada en el resto de los sistemas estudiados. Previamente a la proyección térmica por plasma atmosférico de los polvos reconstituidos es necesario realizar una adecuación reológica de las suspensiones que contienen partículas de aerogel debido a su dificultad de dispersión en un medio acuoso por su carácter hidrófobo y su elevada superficie específica. Como se muestra en el artículo 4, se desarrolló una metodología para preparar suspensiones concentradas (25 %vol.) de partículas de circonita y aerogel. En este caso no se siguió la metodología de preparación de suspensiones anteriormente descrita porque se producía la desestabilización de las partículas de aerogel al aplicar la dispersión por ultrasonidos con el incremento excesivo de la viscosidad y la separación de fases entre la circonita y el aerogel. Así, la metodología seguida en este caso se basó en preparar una suspensión estable de circonita por dispersión por ultrasonidos y, posteriormente, modificar la tensión superficial de la suspensión con un fuerte depresor de la tensión superficial y añadir las partículas de aerogel con una agitación ligera y sin ultrasonidos hasta su completa homogenización. Las suspensiones con aerogel mostraron un comportamiento pseudoplástico, que difiere del prácticamente newtoniano de la suspensión de circonita. Además, la viscosidad de todas las suspensiones era inferior a 12 mPa·s y con una tixotropía prácticamente nula, aunque se producía un incremento de la viscosidad y tixotropía proporcional al contenido en aerogel, como consecuencia de su elevada superficie específica.

Las suspensiones optimizadas se secaron por atomización para obtener polvos reconstituidos (atomizados), adecuados para la proyección térmica por plasma atmosférico. Los diferentes polvos reconstituidos mostraban una buena fluidez, fruto de su morfología esférica y distribución de tamaños. No obstante, se observó que la adición de aerogel empeoraba ligeramente la fluidez de los aglomerados por disminuir su tamaño y aumentar la rugosidad de su superficie.

5.1.3 Caracterización de los recubrimientos y observación de las variables más significativas

La caracterización de los recubrimientos obtenidos por proyección térmica se basó en la observación microestructural y la determinación de sus propiedades termomecánicas.

5.1.3.1 Efecto del contenido en sólidos y la distancia de proyección térmica en la microestructura de los recubrimientos

Como se ha mostrado en el artículo 3, el contenido en sólidos de la suspensión y la distancia de proyección afectan a las características de los recubrimientos, concretamente al espesor, la porosidad y la cantidad de partículas resolidificadas o infundidas. La combinación de ambas variables permitió desarrollar recubrimientos con una microestructura laminar, pero con una topografía incipiente a una morfología de tipo columnar o de coliflor típica del proceso SPS. Los recubrimientos obtenidos con menor distancia de proyección y

suspensiones de máximo contenido en sólidos presentaron ligeras delaminaciones en los bordes del sustrato, debido al mayor calentamiento del sustrato al recibir más energía de la antorcha de plasma.

En el caso del contenido en sólidos, el incremento del espesor de los recubrimientos es evidente al pasar de un espesor de ≈ 75 a ≈ 150 μm al aumentar del 10 al 30% el volumen de sólidos en suspensión. Este drástico aumento es fruto de una mayor cantidad de sólidos que incrementa porcentualmente el espesor en un 102%, mientras que se observa una disminución porcentual del 7% en el espesor al aumentar la distancia de proyección, lo que enfatiza la relevancia y eficacia del contenido en sólidos en el incremento del espesor de los recubrimientos de barrera térmica (TBC). Sin embargo, la relación entre el contenido en sólidos y el espesor no es directa, puesto que al aumentar el contenido en sólidos se incrementan tanto las partículas depositadas como las pérdidas durante la proyección, es decir, triplicar el contenido en sólidos no permite triplicar el espesor del recubrimiento.

En lo que respecta a la porosidad y la presencia de las partículas resolidificadas, tanto el contenido en sólidos como la distancia de proyección tienen una influencia significativa en el intervalo estudiado de estas variables. De este modo, la porosidad aumenta un 124% al incrementar el contenido en sólidos y un 87% al incrementar la distancia de proyección, mientras que las zonas con partículas resolidificadas aumentan un 105% con el contenido en sólidos y un 49% con la distancia de proyección. Este aumento en ambas variables está influenciado por una mayor dispersión de las partículas en la antorcha y un mayor tiempo de enfriamiento de las partículas (tiempos de vuelo mayores), lo que conduce a una mayor presencia de irregularidades (huecos y partículas resolidificadas) en la microestructura.

5.1.3.2 Efecto de la materia prima en las propiedades de los recubrimientos

Como se ha mostrado en los diferentes artículos publicados (artículo 2, 3, 4, 6, y 8), se puede añadir un componente de refuerzo o modificación de las propiedades termomecánicas de la circona estabilizada sin alterar en exceso la microestructura de los recubrimientos. Concretamente, la elección de los materiales de refuerzo o relleno se basó en la mejora mecánica y posible efecto de sellado de las grietas de los TBC al incorporar partículas de carburo de silicio (SiC) y en la mejora de las propiedades térmicas con la incorporación de partículas de aerogel.

En el caso de las partículas de carburo de silicio fue necesario adicionar una tercera fase de alúmina para que, junto con la circona, se tuviera una composición eutéctica y se minimizase la oxidación del SiC durante la proyección. Independientemente de la materia prima empleada, las microestructuras de los TBC mostraron una morfología típica de un recubrimiento depositado por SPS con una alternancia entre zonas de matriz fundidas, resolidificadas y poros, mientras que en superficie mostraron una tendencia a la formación de estructuras de tipo coliflor, con características microestructurales variadas (ver 2.4.3). Alrededor del 60% del SiC presente en la suspensión de partida se preserva en el recubrimiento, por lo que es de esperar que se produzca un efecto de refuerzo mecánico. Además, con la adición de fructosa se consigue modificar la microestructura de los recubrimientos hacia una estructura de tendencia casi columnar, consiguiendo incrementar y homogenizar la porosidad del recubrimiento, a expensas de reducir el espesor. Desde el punto

de vista mecánico, las partículas de SiC no producen una mejora en los TBC por su disposición aislada en la matriz, la alta porosidad y la presencia de partículas resolidificadas en los recubrimientos. Térmicamente, los recubrimientos multicomponente mostraron una conductividad térmica próxima a $1,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, lo que resulta ligeramente superior a los requerimientos de las barreras térmicas actuales (del orden de $1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

En el caso de las partículas de aerogel, los recubrimientos presentaron una microestructura laminar con zonas de matriz fundida y zonas de partículas de aerogel distribuidas homogéneamente, a excepción del recubrimiento obtenido con la suspensión con 98 %vol. de aerogel, el cual mostró un cambio notable en la microestructura. La porosidad de los recubrimientos aumentó con la adición de aerogel hasta el 19% (recubrimiento con 98 %vol. de aerogel) pero sin alcanzar los valores de un recubrimiento esencialmente poroso ($\approx 88\%$), lo que indica que las partículas de aerogel no mantienen su integridad durante la proyección. Esto es debido a la sinterización parcial de las partículas (contracción $\approx 40\%$) y también a la fusión y sublimación de algunas de ellas. Concretamente, se ha comprobado, por análisis químico, que alrededor del 44% del aerogel se sublima durante la proyección. Sin embargo, el aerogel restante es suficiente para reducir notablemente la conductividad térmica de los recubrimientos, incluso cuando el contenido en aerogel de partida es bajo. Así, con un 2%, 30% o 98% en volumen de aerogel en la materia prima de partida se reduce la conductividad térmica un 10,6%, 33,3% y 93,3%, mientras que el sobrecoste de la materia prima a proyectar por incorporar el aerogel en el material a proyectar únicamente es del 0,2%, 0,8% y 21,3%, respectivamente.

5.1.3.3 Efecto de las propiedades reológicas de las suspensiones de partida sobre la microestructura de los recubrimientos

Como se observó en los artículos 6, y 7, tanto las propiedades reológicas como la tensión superficial tienen un fuerte impacto en la microestructura de los recubrimientos de TBC, por lo que son variables a considerar en el diseño morfológico de los recubrimientos.

En este sentido, en la bibliografía consultada se suele utilizar etanol como medio líquido para la generación de una estructura columnar, ya que su tensión superficial es mucho más baja que la del agua. Sin embargo, la tensión superficial del medio acuoso se disminuyó utilizando diferentes sacáridos, con el objeto de evitar el uso de alcohol en las suspensiones a proyectar, por motivos de seguridad, básicamente. Así, con un 20 %p de sacárido, la tensión superficial del medio acuoso se redujo entre el 12 y 28% (dependiendo del sacárido empleado), sin afectar significativamente a las propiedades reológicas de la suspensión. No obstante, la utilización de altos contenidos de sacáridos ($> 60\%$) mostró un incremento de la viscosidad y problemas de solubilidad por saturación del medio líquido. Además, todos los sacáridos permitieron seguir la metodología de preparación de suspensiones por adición secuencial, si bien, en el caso de la suspensión con glucosamina fue necesario reducir el contenido en sólidos para evitar una viscosidad superior a la permitida por el equipo de inyección.

Desde el punto de vista microestructural, la adición de sacáridos a una suspensión acuosa modifica la microestructura de los recubrimientos resultantes, pasando de laminar a casi columnar. Esto ocurre por dos motivos; en primer lugar, la reducción de la tensión superficial sin apenas modificar la viscosidad favorece la

formación de una gota de menor tamaño (ruptura aerodinámica) y, por ende, de un menor tamaño de partícula fundida, que será fácilmente influenciado por la corriente gaseosa del plasma a modificar su trayectoria perpendicular. En segundo lugar, la combustión de la materia orgánica (sacáridos) de las suspensiones, con el consiguiente aporte energético, compensa en parte el déficit energético en la antorcha de plasma que se produce al evaporar el agua, que es de $1,02 \cdot 10^3$ kJ/kg en una suspensión al 20 %vol. sin sacáridos y de $0,91 \cdot 10^3$ kJ/kg en las suspensiones al 20 %vol. con sacáridos. Concretamente, la fructosa y la ribosa tienen una energía de combustión de $\approx 1,68 \cdot 10^3$ kJ/kg, que permite compensar la energía empleada en evaporar el agua y aportar energía para la posterior fusión de las partículas. En cambio, la glucosamina, por su menor proporción en suspensión, aporta con la combustión una energía de $\approx 1,2 \cdot 10^3$ kJ/kg, que resulta insuficiente para evaporar toda el agua de la suspensión al 10 %vol. de partículas, la cual requiere $\approx 1,92 \cdot 10^3$ kJ/kg.

La microestructura de los recubrimientos estaba compuesta por una matriz fundida en la que coexistían partículas resolidificadas y poros. Asimismo, la adición de sacáridos no alteró el espesor de los recubrimientos, si bien la porosidad y el contenido de partículas resolidificadas aumentaron un promedio de $\approx 116\%$ y $\approx 127\%$, respecto a las suspensiones sin sacáridos. Esto es debido a que éstos generan una mayor dispersión de trayectorias en la antorcha, fruto de un menor tamaño de gota al pulverizar la suspensión, mientras que también es posible que puedan actuar como agentes formadores de poros. Además, dependiendo del sacárido empleado, se observó un cambio sustancial en el número y espesor de las columnas en la microestructura del recubrimiento.

En lo que respecta a la topografía de la superficie de los recubrimientos, el uso de sacáridos favorece la aparición de estructuras de tipo coliflor con una superficie ocupada del 65% para la fructosa y la ribosa y del 45% para la glucosamina, con un tamaño promedio entre 100 y 200 μm , en contraposición con el 13% del área ocupada por dichas estructuras en el recubrimiento sin sacáridos. De la misma forma, la rugosidad de los recubrimientos aumentó un promedio del 77% entre los diferentes sacáridos, fruto de la mayor cantidad de estructuras tipo coliflor en superficie ($Sq^1 > 15,5 \mu\text{m}$) y por una mayor diferencia en altura entre la parte superior de la coliflor y la zona valle del recubrimiento ($Sz^2 > 135 \mu\text{m}$ para la fructosa y la ribosa).

¹ Sq: Altura cuadrática media del área (valor de rugosidad)

² Sz: Altura máxima media entre el pico y el valle (valor de rugosidad)

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

En este estudio se han explorado las relaciones entre el contenido en sólidos y la viscosidad de las suspensiones, la distancia de proyección por plasma, la incorporación de componentes de refuerzo u otras fases dispersas, la microestructura y la conductividad térmica de los recubrimientos de barrera térmica (TBC) obtenidos por proyección térmica por plasma de suspensiones (SPS). A partir del trabajo realizado se han extraído las siguientes conclusiones:

- La metodología de preparación de suspensiones acuosas por adición desde la fase minoritaria hasta la fase mayoritaria ha sido validada como un método muy versátil para preparar suspensiones con diferentes aditivos en composiciones mono y multicomponente, a la vez que resulta sencillo controlar y caracterizar la suspensión durante su preparación. Además, la dispersión por ultrasonidos ha resultado ser un método muy rápido y eficaz para dispersar las partículas a diferentes contenidos de sólidos.
- El equipo de reometría óptica de microfluidos por tecnología chip Fluidicam^{RHEO} ha demostrado ser una técnica rápida para caracterizar fluidos en un amplio intervalo de velocidades de cizalla (10^2 a 10^5 s⁻¹), lo que resulta muy beneficioso para conocer el comportamiento de los fluidos a altas cizallas. Además, es una técnica que se puede complementar con la reometría rotacional. Sin embargo, presenta algunas limitaciones relacionadas con la obstrucción de los canales del chip en suspensiones muy concentradas (> 20 %vol. de sólidos), con insuficiente nivel de dispersión o con tamaño de partícula elevado.
- Las suspensiones mono y multicomponente preparadas han resultado tener una baja viscosidad y una estabilidad frente al tiempo suficiente para ser proyectadas satisfactoriamente por SPS, dentro del rango de contenido en sólidos estudiado (hasta 30 %vol.).
- El incremento del contenido en sólidos supone un aumento drástico del caudal de deposición por pasada (con el consiguiente aumento de espesor del recubrimiento), mientras que la distancia de proyección favorece la aparición de estructuras de tipo coliflor en la superficie de los TBC. Además, ambos parámetros ejercen un efecto notable sobre la porosidad y la concentración de partículas resolidificadas en el recubrimiento.
- La preparación de suspensiones multicomponente con partículas de SiC es adecuada para la proyección por SPS dadas sus buenas propiedades reológicas. Se corroboró la presencia de una elevada cantidad de SiC en el recubrimiento resultante, aunque se produjo un ligero empeoramiento de las propiedades termomecánicas, fruto de una elevada porosidad y una gran cantidad de partículas resolidificadas.
- Ha sido posible preparar suspensiones acuosas de partículas de aerogel (altamente hidrófobas) y obtener polvos reconstituidos con una buena fluidez para su proyección térmica por plasma atmosférico. Los recubrimientos resultantes muestran una microestructura laminar con las partículas de aerogel distribuidas homogéneamente, lo que resulta en un incremento de la porosidad y un excelente comportamiento térmico.

- La adición de sacáridos a una suspensión acuosa es una vía muy interesante para modificar la microestructura laminar del recubrimiento y obtener una microestructura columnar, debido a su alta capacidad de disminuir la tensión superficial del líquido sin alterar las propiedades reológicas de la suspensión y tener un aporte energético extra. Estos resultados tienen gran importancia porque indican que es posible obtener recubrimientos columnares partiendo de suspensiones en base acuosa en vez de partir de suspensiones de etanol, lo que reduce los problemas de seguridad en la manipulación de las suspensiones, así como el coste del proceso.

CAPÍTULO 7

TRABAJO FUTURO

En este estudio se han abordado tres aproximaciones para desarrollar microestructuras porosas en recubrimientos de barrera térmica (TBC), mediante la proyección térmica de plasma, como son: i) la optimización y empleo de suspensiones de elevados contenidos en sólidos para aumentar la eficiencia de la deposición, ii) la incorporación de distintos componentes en la suspensión y iii) la modificación de las propiedades reológicas de suspensiones acuosas para controlar los cambios microestructurales. El trabajo llevado a cabo ha dado lugar a nuevas inquietudes e interrogantes, cuya solución requeriría avanzar en las diferentes líneas de investigación que a continuación se describen.

La **primera línea de investigación** se basa en completar la caracterización de las propiedades termomecánicas de los recubrimientos para evaluar su viabilidad, tanto en los sistemas TBC monocomponente como multicomponente. De este modo, se prevé estudiar la adherencia entre capas, la resistencia al choque térmico y la resistencia a la erosión y a la corrosión, ya que son propiedades cruciales para la predicción y mejora de la vida útil de los TBC. En los recubrimientos con SiC también sería deseable determinar la viabilidad del efecto sellante mediante la generación de una grieta controlada para posteriormente tratarla térmicamente y observar su evolución, lo que resultaría interesante para prolongar el tiempo de servicio de los TBC.

La **segunda línea de investigación** se basa en proyectar las suspensiones de circonita con aerogel por proyección térmica por plasma de suspensiones (SPS) y comparar los recubrimientos con sus equivalentes, obtenidos por la proyección térmica por plasma atmosférico (APS). De este modo, se obtendrían microestructuras con una porosidad más fina y distribuida homogéneamente, que podría favorecer un mejor rendimiento térmico de los TBC. Además, se podrían incluir sacáridos en las suspensiones de partida para generar una porosidad controlada y cambiar la microestructura de laminar a columnar, consiguiendo obtener un abanico de microestructuras con, a priori, buenas propiedades térmicas. Así pues, sería necesaria una caracterización termomecánica exhaustiva para determinar el mejor rendimiento en los TBC y determinar la viabilidad y eficacia de introducir partículas de aerogel en ellos.

La **tercera línea de investigación** continúa con el estudio de adición de componentes a la matriz de circonita para buscar una mejora termomecánica y cuyas tareas se encuentran englobadas dentro del proyecto de investigación del Ministerio de Ciencia e Innovación con título "Piezas y recubrimientos cerámicos avanzados de elevadas prestaciones térmicas y mecánicas a partir de disoluciones y suspensiones precursoras - RTI2018-099033-B-C31 y C33". En una primera aproximación se aborda la viabilidad de incorporar diferentes agentes porógenos a la suspensión para generar una porosidad controlada y homogéneamente distribuida. En segundo lugar, se analiza la incorporación de circonita en una suspensión de circonita estabilizada con itria para generar circonita durante la proyección, lo cual repercutiría en una disminución notable del coste de producción. Además, sobre esta vía se abordaría la posibilidad de incluir también alúmina para tratar de formar mullita, la cual también es bastante utilizada en el campo de los TBC por sus buenas prestaciones mecánicas.

La **cuarta línea de investigación** se basa en la comparación de los rendimientos de los recubrimientos obtenidos con otros TBC convencionales empleados en la industria y producidos por APS y deposición física de vapor por haz de electrones (EBPVD). Así, se lograría conocer el desempeño real y la mejora que supone la utilización de dichos recubrimientos.

CAPÍTULO 8

DIFUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se enumeran las diferentes contribuciones y participaciones realizadas en congresos y jornadas de carácter nacional e internacional, fruto del compromiso en mantener una amplia difusión de los resultados obtenidos de este trabajo.

Autores: Víctor Carnicer, Eugeni Cañas, María José Orts, Rodrigo Moreno, María Dolores Salvador, Pablo Carpio, Lucía Navarro, Enrique Sánchez,

Título del trabajo: Recubrimientos de Y-TZP/Al₂O₃/SiC con funcionalidad autosellante obtenidos mediante proyección de suspensiones por plasma

Nombre del congreso: I Jornadas de Jóvenes Investigadores del Instituto de Tecnología Cerámica

Tipo evento: Jornadas

Tipo de contribución: Presentación oral (Premio a la Mejor Presentación de las Jornadas)

Ciudad de celebración: Castellón, España

Fecha de celebración: 08 marzo 2017

Autores: Lucía Navarro; Pablo Carpio; Amparo Borrell; Víctor Carnicer; Enrique Sánchez; Rodrigo Moreno; María Dolores Salvador

Título del trabajo: Mecanismos autosellantes para recubrimientos de barrera térmica

Nombre del congreso: I Jornadas de Jóvenes Investigadores del Instituto de Tecnología Cerámica

Tipo evento: Jornadas

Tipo de contribución: Presentación oral

Ciudad de celebración: Castellón, España

Fecha de celebración: 08 marzo 2017

Autores: Víctor Carnicer, Eugeni Cañas, Mónica Vicent, María José Orts, Rodrigo Moreno, Enrique Sánchez

Título del trabajo: YSZ/Al₂O₃/SiC composite coatings obtained by suspension plasma spraying

Nombre del congreso: International Thermal Spray Conference & Exposition "ITSC"

Tipo evento: Póster

Tipo de contribución: Presentación oral

Ciudad de celebración: Düsseldorf, Alemania

Fecha de celebración: 07 – 09 junio 2017

Autores: Víctor Carnicer, Eugeni Cañas, María José Orts, Rodrigo Moreno, María Dolores Salvador, Pablo Carpio, Lucía Navarro, Enrique Sánchez,

Título del trabajo: Recubrimientos de Y-TZP/Al₂O₃/SiC con funcionalidad autosellante obtenidos mediante proyección térmica por plasma de suspensiones

Nombre del congreso: VI Jornadas Jóvenes Investigadores del Instituto de Cerámica y Vidrio

Tipo evento: Jornadas

Tipo de contribución: Presentación oral (invitada)

Ciudad de celebración: Madrid, España

Fecha de celebración: 28 junio 2017

Autores: Víctor Carnicer, Eugeni Cañas, María José Orts, Rodrigo Moreno, María Dolores Salvador, Pablo Carpio, Lucía Navarro, Enrique Sánchez

Título del trabajo: Characterization of thermal barriers coatings of Y-TZP/Al₂O₃/SiC composite obtained by suspension plasma spraying

Nombre del congreso: 15th Conference & Exhibition of the European Ceramic Society "ECerS 2017"

Tipo evento: Póster

Tipo de contribución: Presentación oral

Ciudad de celebración: Budapest, Hungría

Fecha de celebración: 09 – 13 julio 2017

Autores: Víctor Carnicer, Eugeni Cañas, María José Orts, Rodrigo Moreno, María Dolores Salvador, Pablo Carpio, Lucía Navarro, Enrique Sánchez

Título del trabajo: Microstructure of self-healing thermal barrier coatings deposited by suspension plasma spraying

Nombre del congreso: European congress and exhibition on advanced materials and processes "EUROMAT 2017"

Tipo evento: Congreso

Tipo de contribución: Presentación oral

Ciudad de celebración: Tesalónica, Grecia

Fecha de celebración: 17 – 22 septiembre 2017

Autores: Víctor Carnicer, María José Orts, Rodrigo Moreno, Enrique Sánchez

Título del trabajo: Preparation of aqueous, highly concentrated suspension feedstocks of Y-TZP/Al₂O₃/SiC for suspension plasma spraying

Nombre del congreso: 8th Les Rencontres Internationales sur la Projection Thermique "8th RIPT2017"

Tipo evento: Congreso

Tipo de contribución: Presentación oral

Ciudad de celebración: Limoges, Francia

Fecha de celebración: 06 – 08 diciembre 2017

Autores: Claudia Blaga, Eugeni Cañas, Víctor Carnicer, Enrique Sánchez,

Título del trabajo: Obtenció de recobriments basats en aerogels mitjançant projecció tèrmica per plasma

Nombre del congreso: II Jornadas Estudia e Investiga a la Universitat Jaume I

Tipo evento: Jornadas

Tipo de contribución: Presentación oral

Ciudad de celebración: Castellón, España

Fecha de celebración: 14 marzo 2018

Autores: Víctor Carnicer, María José Orts, Rodrigo Moreno, Enrique Sánchez,

Título del trabajo: Efecto del contenido en sólidos de la suspensión alimento en la deposición de recubrimientos por plasma de la mezcla multicomponente Y-TZP/Al₂O₃/SiC

Nombre del congreso: I Jornada de "Jóvenes Investigadores en el instituto de Ciencia de Materiales de Aragón"

Tipo evento: Jornadas

Tipo de contribución: Presentación oral (Premio a la Mejor Presentación de las Jornadas)

Ciudad de celebración: Zaragoza, España

Fecha de celebración: 20 marzo 2018

Autores: Víctor Carnicer, María José Orts, Rodrigo Moreno, Enrique Sánchez,

Título del trabajo: Efecto de la distancia de proyección en la deposición térmica por plasma de una mezcla multicomponente Y-TZP/Al₂O₃/SiC

Nombre del congreso: VII Jornadas Jóvenes Investigadores del Instituto de Cerámica y Vidrio

Tipo evento: Jornadas

Tipo de contribución: Presentación oral (invitada)

Ciudad de celebración: Madrid, España

Fecha de celebración: 28 junio 2018

Autores: Víctor Carnicer, María José Orts, Rodrigo Moreno, Enrique Sánchez

Título del trabajo: Optimization of water-based Y-TZP/Al₂O₃/SiC feedstocks for suspension plasma spraying

Nombre del congreso: 7th International Congress on Ceramics & 62 Congresso Brasileiro de Ceramica "ICC"

Tipo evento: Congreso

Tipo de contribución: Presentación oral

Ciudad de celebración: Iguazú, Brasil

Fecha de celebración: 17 – 21 junio 2018

Autores: Víctor Carnicer, María José Orts, Carmen Alcázar, Rodrigo Moreno, Enrique Sánchez

Título del trabajo: Preparation of Y-TZP/ Al₂O₃/SiC coatings obtained through highly concentrated suspensions by means of plasma spraying

Nombre del congreso: Congreso Nacional de Materiales 2018 "CNMat"

Tipo evento: Congreso

Tipo de contribución: Presentación oral

Ciudad de celebración: Salamanca, España

Fecha de celebración: 04 – 06 julio 2018

Autores: Víctor Carnicer, María José Orts, Rodrigo Moreno, Enrique Sánchez

Título del trabajo: SiC/Al₂O₃/Y-TZP multicomponent coatings deposited by suspension plasma spraying from aqueous suspensions containing fructose

Nombre del congreso: V Congreso Hispano-Luso de Cerámica y Vidrio; LVI Congreso Nacional de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio

Tipo evento: Congreso

Tipo de contribución: Presentación oral

Ciudad de celebración: Barcelona, España

Fecha de celebración: 08 – 10 octubre 2018

Autores: Víctor Carnicer, María José Orts, Enrique Sánchez, Rodrigo Moreno

Título del trabajo: Suspensiones acuosas con sacáridos para obtener recubrimientos multicomponente de TZ-3YS/Al₂O₃/SiC mediante proyección térmica por plasma de suspensiones

Nombre del congreso: XVI Congreso nacional de tratamientos térmicos y de superficie "TRATERMAT 2019"

Tipo evento: Congreso

Tipo de contribución: Presentación oral

Ciudad de celebración: Castellón, España

Fecha de celebración: 19 – 21 junio 2019

Autores: Víctor Carnicer, María José Orts, Enrique Sánchez, Rodrigo Moreno

Título del trabajo: Effect of organic additives on the microstructure of zirconia thermal barrier coatings obtained by suspension plasma spraying

Nombre del congreso: 7th Shaping Conference

Tipo evento: Congreso

Tipo de contribución: Presentación oral

Ciudad de celebración: Aveiro, Portugal

Fecha de celebración: 11 – 13 septiembre 2019

Autores: Víctor Carnicer, María José Orts, Rodrigo Moreno, Enrique Sánchez

Título del trabajo: Engineering zirconia coating microstructures by using saccharides in aqueous suspension plasma spraying feedstocks

Nombre del congreso: 9th Les Rencontres Internationales de la Projection Thermique "RIPT19"

Tipo evento: Congreso

Tipo de contribución: Presentación oral

Ciudad de celebración: Jülich, Alemania

Fecha de celebración: 11 – 13 diciembre 2019

Autores: Víctor Carnicer, Carmen Alcázar, María José Orts, Enrique Sánchez, Rodrigo Moreno

Título del trabajo: Versatilidad de la tecnología de microfluidos para la caracterización reológica de suspensiones cerámicas

Nombre del congreso: LVII Congreso Nacional de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio "SECV"

Tipo evento: Congreso

Tipo de contribución: Presentación oral

Ciudad de celebración: Castellón, Comunidad Valenciana, España

Fecha de celebración: 26 – 29 octubre 2020

Autores: Sergio Gómez, Eugeni Cañas, Víctor Carnicer, María José Orts, Enrique Sánchez,

Título del trabajo: Incorporación de aerogel de sílice en recubrimientos de circona obtenidos por proyección térmica de plasma

Nombre del congreso: LVII Congreso Nacional de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio "SECV"

Tipo evento: Congreso

Tipo de contribución: Presentación oral

Ciudad de celebración: Castellón, Comunidad Valenciana, España

Fecha de celebración: 26 – 29 octubre 2020

Autores: Víctor Carnicer, Carmen Alcázar, María José Orts, Enrique Sánchez, Rodrigo Moreno

Título del trabajo: Caracterización microestructural de recubrimientos cerámicos obtenidos por proyección térmica a partir de suspensiones con sacáridos

Nombre del congreso: LVII Congreso Nacional de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio "SECV"

Tipo evento: Congreso

Tipo de contribución: Póster

Ciudad de celebración: Castellón, Comunidad Valenciana, España

Fecha de celebración: 26 – 29 octubre 2020

Autores: Sergio Ferrer, Eugeni Cañas, Víctor Carnicer, María José Orts, Enrique Sánchez,

Título del trabajo: Determinación de las propiedades térmicas de diferentes tipos de baldosas cerámicas por el método "Laser Flash"

Nombre del congreso: LVII Congreso Nacional de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio "SECV"

Tipo evento: Congreso

Tipo de contribución: Presentación oral

Ciudad de celebración: Castellón, Comunidad Valenciana, España

Fecha de celebración: 26 – 29 octubre 2020

Autores: Eugeni Cañas, Sergio Gómez, Víctor Carnicer, María José Orts, Enrique Sánchez,

Título del trabajo: Effect of silica aerogel particles on plasma sprayed yttria-stabilised zirconia coatings

Nombre del congreso: International Thermal Spray Conference and Exposition "ITSC 2021"

Tipo evento: Congreso

Tipo de contribución: Presentación oral

Ciudad de celebración: Conferencia virtual

Fecha de celebración: 24 – 28 mayo 2021

Autores: Víctor Carnicer, Carmen Alcázar, María José Orts, Enrique Sánchez, Rodrigo Moreno

Título del trabajo: Microfluidic rheology: a new approach to measure viscosity of ceramic suspensions at extremely high shear rates

Nombre del congreso: Young Ceramists Network de European Ceramic Society

Tipo evento: Congreso - Acto de premios

Tipo de contribución: Artículo de divulgación científico (premio a mejor artículo)

Ciudad de celebración: Virtual

Fecha de celebración: 22 noviembre 2021

CAPÍTULO 9

ANEXO

En este anexo se adjuntan las autorizaciones de todos los coautores que han colaborado en las diferentes publicaciones científicas y, que han sido utilizadas como parte de esta tesis doctoral. Con la emisión de dichas autorizaciones, los coautores entienden y se comprometen a no utilizar estas publicaciones como parte de otras tesis doctorales.

María José Orts Tarí como coautor doy mi **autorización** a Víctor Carnicer Cervera para la presentación de las siguientes publicaciones como parte de la tesis doctoral.

Relación de publicaciones:

- V. Carnicer, M.J. Orts, R. Moreno, E. Sánchez, Microstructure assessment of suspension plasma spraying coatings from multicomponent submicronic Y-TZP/Al₂O₃/SiC particles, *Ceram. Int.* 44 (2018) 12014–12020. Doi:10.1016/j.ceramint.2018.03.186.
- V. Carnicer, M.J. Orts, R. Moreno, E. Sánchez, Influence of solids concentration on the microstructure of suspension plasma sprayed Y-TZP/Al₂O₃/SiC composite coatings, *Surf. Coatings Technol.* 371 (2019) 143–150. Doi:10.1016/j.surfcoat.2019.01.078.
- V. Carnicer, F. Martínez-Julian, M.J. Orts, E. Sánchez, R. Moreno, Effect of fructose-containing feedstocks on the microstructure of multicomponent coatings deposited by suspension plasma spraying, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 3433–3441. Doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2019.04.042.
- V. Carnicer, M.J. Orts, R. Moreno, E. Sánchez, Engineering zirconia coating microstructures by using saccharides in aqueous suspension plasma spraying feedstocks, *Ceram. Int.* (2020) 23749–23759. Doi:10.1016/j.ceramint.2020.06.149.
- V. Carnicer, C. Alcázar, M.J. Orts, E. Sánchez, R. Moreno, Microfluidic rheology: A new approach to measure viscosity of ceramic suspensions at extremely high shear rates, *Open Ceram.* 5 (2021) 100052. Doi:10.1016/j.oceram.2020.100052.
- A. Borrell, P. Carpio, M.D. Salvador, D.B. Mataix, V. Carnicer, M.J. Orts Tarí, Modification of the Properties of Al₂O₃/TZ-3YS Thermal Barrier Coating by the Addition of Silicon Carbide Particles and Fructose, *Coatings.* 11 (2021) 387. Doi:10.3390/coatings11040387.
- V. Carnicer, E. Cañas, M.J. Orts, E. Sánchez, Feasibility of incorporating silica aerogel in atmospheric plasma spraying coatings, *Ceram. Int.* (2021). Doi:10.1016/j.ceramint.2021.06.023.

También **renuncio** a poder utilizar estas publicaciones como parte de otra tesis doctoral.

Y para que conste, firmo este documento.

ORTS TARI  Firmado digitalmente por
MARIA ORTS TARI MARIA
JOSE - 21984098P
21984098P Fecha: 2021.07.26 08:31:27 +02'00'

María José Orts Tarí

Castellón, 26 de Julio de 2021

Tot això, atenent a l'article 23 de la Normativa dels Estudis de Doctorat, regulats pel RD 99/2011, a la Universitat Jaume I (Aprovada pel Consell de Govern núm. 19 de 26 de Gener de 2012, modificada pel Consell de Govern núm. 29 de 27 de Novembre de 2012 i amb posterior modificació pel Consell de Govern núm. 37 de 25 de Juliol de 2013):

"(...)

"Aquelles tesis doctorals que opten per la incorporació d'articles (compendi de publicacions) han d'ajustar-se, en la mesura que siga possible, a l'estructura següent: Introducció / objectius - Un capítol per article incorporat - Discussió general dels resultats - Conclusions . -Acceptació dels coautors que el doctorand presenta el treball com a tesi i renúncia expressa d'aquests a presentar-lo com a part d'una altra tesi doctoral. "



Rodrigo Moreno Botella como coautor doy mi **autorización** a Víctor Carnicer Cervera para la presentación de las siguientes publicaciones como parte de la tesis doctoral.

Relación de publicaciones:

- V. Carnicer, C. Alcazar, E. Sánchez, R. Moreno, Aqueous suspension processing of multicomponent submicronic Y-TZP/Al₂O₃/SiC particles for suspension plasma spraying, J. Eur. Ceram. Soc. 38 (2018) 2430–2439. Doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2018.01.006.
- V. Carnicer, M.J. Orts, R. Moreno, E. Sánchez, Microstructure assessment of suspension plasma spraying coatings from multicomponent submicronic Y-TZP/Al₂O₃/SiC particles, Ceram. Int. 44 (2018) 12014–12020. Doi:10.1016/j.ceramint.2018.03.186.
- V. Carnicer, M.J. Orts, R. Moreno, E. Sánchez, Influence of solids concentration on the microstructure of suspension plasma sprayed Y-TZP/Al₂O₃/SiC composite coatings, Surf. Coatings Technol. 371 (2019) 143–150. Doi:10.1016/j.surfcoat.2019.01.078.
- V. Carnicer, F. Martínez-Julian, M.J. Orts, E. Sánchez, R. Moreno, Effect of fructose-containing feedstocks on the microstructure of multicomponent coatings deposited by suspension plasma spraying, J. Eur. Ceram. Soc. 39 (2019) 3433–3441. Doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2019.04.042.
- V. Carnicer, M.J. Orts, R. Moreno, E. Sánchez, Engineering zirconia coating microstructures by using saccharides in aqueous suspension plasma spraying feedstocks, Ceram. Int. (2020) 23749–23759. Doi:10.1016/j.ceramint.2020.06.149.
- V. Carnicer, C. Alcázar, M.J. Orts, E. Sánchez, R. Moreno, Microfluidic rheology: A new approach to measure viscosity of ceramic suspensions at extremely high shear rates, Open Ceram. 5 (2021) 100052. Doi:10.1016/j.oceram.2020.100052.

También **renuncio** a poder utilizar estas publicaciones como parte de otra tesis doctoral.

Y para que conste, firmo este documento.

Firmado por MORENO BOTELLA RODRIGO MARIA - DNI 50308708A el día 27/07/2021 con un certificado emitido por AC Sector Público

Rodrigo Moreno Botella

Madrid, 27 de Julio de 2021

Tot això, atenent a l'article 23 de la Normativa dels Estudis de Doctorat, regulats pel RD 99/2011, a la Universitat Jaume I (Aprovada pel Consell de Govern núm. 19 de 26 de Gener de 2012, modificada pel Consell de Govern núm. 29 de 27 de Novembre de 2012 i amb posterior modificació pel Consell de Govern núm. 37 de 25 de Juliol de 2013):

"(...)

"Aquelles tesis doctorals que opten per la incorporació d'articles (compendi de publicacions) han d'ajustar-se, en la mesura que siga possible, a l'estructura següent: Introducció / objectius - Un capítol per article incorporat - Discussió general dels resultats - Conclusions . -Acceptació dels coautors que el doctorand presenta el treball com a tesi i renúncia expressa d'aquests a presentar-lo com a part d'una altra tesi doctoral. "

Enrique Sánchez Vilches como coautor doy mi **autorización** a Víctor Carnicer Cervera para la presentación de las siguientes publicaciones como parte de la tesis doctoral.

Relación de publicaciones:

- V. Carnicer, C. Alcazar, E. Sánchez, R. Moreno, Aqueous suspension processing of multicomponent submicronic Y-TZP/Al₂O₃/SiC particles for suspension plasma spraying, J. Eur. Ceram. Soc. 38 (2018) 2430–2439. Doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2018.01.006.
- V. Carnicer, M.J. Orts, R. Moreno, E. Sánchez, Microstructure assessment of suspension plasma spraying coatings from multicomponent submicronic Y-TZP/Al₂O₃/SiC particles, Ceram. Int. 44 (2018) 12014–12020. Doi:10.1016/j.ceramint.2018.03.186.
- V. Carnicer, M.J. Orts, R. Moreno, E. Sánchez, Influence of solids concentration on the microstructure of suspension plasma sprayed Y-TZP/Al₂O₃/SiC composite coatings, Surf. Coatings Technol. 371 (2019) 143–150. Doi:10.1016/j.surfcoat.2019.01.078.
- V. Carnicer, F. Martinez-Julian, M.J. Orts, E. Sánchez, R. Moreno, Effect of fructose-containing feedstocks on the microstructure of multicomponent coatings deposited by suspension plasma spraying, J. Eur. Ceram. Soc. 39 (2019) 3433–3441. Doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2019.04.042.
- V. Carnicer, M.J. Orts, R. Moreno, E. Sánchez, Engineering zirconia coating microstructures by using saccharides in aqueous suspension plasma spraying feedstocks, Ceram. Int. (2020) 23749–23759. Doi:10.1016/j.ceramint.2020.06.149.
- V. Carnicer, C. Alcázar, M.J. Orts, E. Sánchez, R. Moreno, Microfluidic rheology: A new approach to measure viscosity of ceramic suspensions at extremely high shear rates, Open Ceram. 5 (2021) 100052. Doi:10.1016/j.oceram.2020.100052.
- V. Carnicer, E. Cañas, M.J. Orts, E. Sánchez, Feasibility of incorporating silica aerogel in atmospheric plasma spraying coatings, Ceram. Int. (2021). Doi:10.1016/j.ceramint.2021.06.023.

También **renuncio** a poder utilizar estas publicaciones como parte de otra tesis doctoral.

Y para que conste, firmo este documento.

SANCHEZ
VILCHES
ENRIQUE
JAVIER -
22541691N

Firmado digitalmente por
SANCHEZ VILCHES
ENRIQUE JAVIER -
22541691N
Fecha: 2021.07.26
12:23:00 +02'00'

Enrique Sánchez Vilches

Castellón, 26 de Julio de 2021

Tot això, atenent a l'article 23 de la Normativa dels Estudis de Doctorat, regulats pel RD 99/2011, a la Universitat Jaume I (Aprovada pel Consell de Govern núm. 19 de 26 de Gener de 2012, modificada pel Consell de Govern núm. 29 de 27 de Novembre de 2012 i amb posterior modificació pel Consell de Govern núm. 37 de 25 de Juliol de 2013):

"(...)

"Aquelles tesis doctorals que opten per la incorporació d'articles (compendi de publicacions) han d'ajustar-se, en la mesura que siga possible, a l'estructura següent: Introducció / objectius - Un capítol per article incorporat - Discussió general dels resultats - Conclusions . -Acceptació dels coautors que el doctorand presenta el treball com a tesi i renúncia expressa d'aquests a presentar-lo com a part d'una altra tesi doctoral. "

Carmen Alcázar Rodrigo como coautor doy mi **autorización** a Víctor Carnicer Cervera para la presentación de las siguientes publicaciones como parte de la tesis doctoral.

Relación de publicaciones:

- V. Carnicer, C. Alcazar, E. Sánchez, R. Moreno, Aqueous suspension processing of multicomponent submicronic Y-TZP/Al₂O₃/SiC particles for suspension plasma spraying, J. Eur. Ceram. Soc. 38 (2018) 2430–2439. Doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2018.01.006.
- V. Carnicer, C. Alcázar, M.J. Orts, E. Sánchez, R. Moreno, Microfluidic rheology: A new approach to measure viscosity of ceramic suspensions at extremely high shear rates, Open Ceram. 5 (2021) 100052. Doi:10.1016/j.oceram.2020.100052.

También **renuncio** a poder utilizar estas publicaciones como parte de otra tesis doctoral.

Y para que conste, firmo este documento.



Carmen Alcázar Rodrigo

Madrid, 26 de Julio de 2021

Tot això, atenent a l'article 23 de la Normativa dels Estudis de Doctorat, regulats pel RD 99/2011, a la Universitat Jaume I (Aprovada pel Consell de Govern núm. 19 de 26 de Gener de 2012, modificada pel Consell de Govern núm. 29 de 27 de Novembre de 2012 i amb posterior modificació pel Consell de Govern núm. 37 de 25 de Juliol de 2013):

"(...)

"Aquelles tesis doctorals que opten per la incorporació d'articles (compendi de publicacions) han d'ajustar-se, en la mesura que siga possible, a l'estructura següent: Introducció / objectius - Un capítol per article incorporat - Discussió general dels resultats - Conclusions . -Acceptació dels coautors que el doctorand presenta el treball com a tesi i renúncia expressa d'aquests a presentar-lo com a part d'una altra tesi doctoral. "



Eugeni Cañas Recacha como coautor doy mi **autorización** a Víctor Carnicer Cervera para la presentación de las siguientes publicaciones como parte de la tesis doctoral.

Relación de publicaciones:

- V. Carnicer, E. Cañas, M.J. Orts, E. Sánchez, Feasibility of incorporating silica aerogel in atmospheric plasma spraying coatings, Ceram. Int. (2021). Doi:10.1016/j.ceramint.2021.06.023.

También **renuncio** a poder utilizar estas publicaciones como parte de otra tesis doctoral.

Y para que conste, firmo este documento.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Eugeni Cañas Recacha', is written over a faint circular stamp.

Eugeni Cañas Recacha

Castellón, 26 de Julio de 2021

Tot això, atenent a l'article 23 de la Normativa dels Estudis de Doctorat, regulats pel RD 99/2011, a la Universitat Jaume I (Aprovada pel Consell de Govern núm. 19 de 26 de Gener de 2012, modificada pel Consell de Govern núm. 29 de 27 de Novembre de 2012 i amb posterior modificació pel Consell de Govern núm. 37 de 25 de Juliol de 2013):

"(...)

"Aquelles tesis doctorals que opten per la incorporació d'articles (compendi de publicacions) han d'ajustar-se, en la mesura que siga possible, a l'estructura següent: Introducció / objectius - Un capítol per article incorporat - Discussió general dels resultats - Conclusions . -Acceptació dels coautors que el doctorand presenta el treball com a tesi i renúncia expressa d'aquests a presentar-lo com a part d'una altra tesi doctoral. "



Escola de Doctorat · ED

Fernando Martinez Julian como coautor doy mi **autorización** a Víctor Carnicer Cervera para la presentación de las siguientes publicaciones como parte de la tesis doctoral.

Relación de publicaciones:

- V. Carnicer, F. Martinez-Julian, M.J. Orts, E. Sánchez, R. Moreno, Effect of fructose-containing feedstocks on the microstructure of multicomponent coatings deposited by suspension plasma spraying, J. Eur. Ceram. Soc. 39 (2019) 3433–3441. Doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2019.04.042.

También **renuncio** a poder utilizar estas publicaciones como parte de otra tesis doctoral.

Y para que conste, firmo este documento.

Fernando Martinez Julian

Valencia, 26 de Julio de 2021

Tot això, atenent a l'article 23 de la Normativa dels Estudis de Doctorat, regulats pel RD 99/2011, a la Universitat Jaume I (Aprovada pel Consell de Govern núm. 19 de 26 de Gener de 2012, modificada pel Consell de Govern núm. 29 de 27 de Novembre de 2012 i amb posterior modificació pel Consell de Govern núm. 37 de 25 de Juliol de 2013):

"(...)

"Aquelles tesis doctorals que opten per la incorporació d'articles (compendi de publicacions) han d'ajustar-se, en la mesura que siga possible, a l'estructura següent: Introducció / objectius - Un capítol per article incorporat - Discussió general dels resultats - Conclusions . -Acceptació dels coautors que el doctorand presenta el treball com a tesi i renúncia expressa d'aquests a presentar-lo com a part d'una altra tesi doctoral. "



Maria Dolores Salvador Moya como coautor doy mi **autorización** a Víctor Carnicer Cervera para la presentación de las siguientes publicaciones como parte de la tesis doctoral.

Relación de publicaciones:

- A. Borrell, P. Carpio, M.D. Salvador, D.B. Mataix, V. Carnicer, M.J. Orts Tarí, Modification of the Properties of Al₂O₃/TZ-3YS Thermal Barrier Coating by the Addition of Silicon Carbide Particles and Fructose, Coatings. 11 (2021) 387. Doi:10.3390/coatings11040387.

También **renuncio** a poder utilizar estas publicaciones como parte de otra tesis doctoral.

Y para que conste, firmo este documento.

MARIA DOLORES|
SALVADOR|MOYA

Firmado digitalmente
por MARIA DOLORES|
SALVADOR|MOYA
Fecha: 2021.07.26
20:34:12 +02'00'

Maria Dolores Salvador Moya

Valencia, 26 de Julio de 2021

Tot això, atenent a l'article 23 de la Normativa dels Estudis de Doctorat, regulats pel RD 99/2011, a la Universitat Jaume I (Aprovada pel Consell de Govern núm. 19 de 26 de Gener de 2012, modificada pel Consell de Govern núm. 29 de 27 de Novembre de 2012 i amb posterior modificació pel Consell de Govern núm. 37 de 25 de Juliol de 2013):

"(...)

"Aquelles tesis doctorals que opten per la incorporació d'articles (compendi de publicacions) han d'ajustar-se, en la mesura que siga possible, a l'estructura següent: Introducció / objectius - Un capítol per article incorporat - Discussió general dels resultats - Conclusions . -Acceptació dels coautors que el doctorand presenta el treball com a tesi i renúncia expressa d'aquests a presentar-lo com a part d'una altra tesi doctoral. "



Amparo Borrell Tomás como coautor doy mi **autorización** a Víctor Carnicer Cervera para la presentación de las siguientes publicaciones como parte de la tesis doctoral.

Relación de publicaciones:

- A. Borrell, P. Carpio, M.D. Salvador, D.B. Mataix, V. Carnicer, M.J. Orts Tarí, Modification of the Properties of Al₂O₃/TZ-3YS Thermal Barrier Coating by the Addition of Silicon Carbide Particles and Fructose, Coatings. 11 (2021) 387. Doi:10.3390/coatings11040387.

También **renuncio** a poder utilizar estas publicaciones como parte de otra tesis doctoral.

Y para que conste, firmo este documento.

MARIA | Fecha:
AMPARO | 2021.07.2
BORRELL | 7:09:40:52
TOMAS | +02'00'

Amparo Borrell Tomás

Valencia, 27 de Julio de 2021

Tot això, atenent a l'article 23 de la Normativa dels Estudis de Doctorat, regulats pel RD 99/2011, a la Universitat Jaume I (Aprovada pel Consell de Govern núm. 19 de 26 de Gener de 2012, modificada pel Consell de Govern núm. 29 de 27 de Novembre de 2012 i amb posterior modificació pel Consell de Govern núm. 37 de 25 de Juliol de 2013):

"(...)

"Aquelles tesis doctorals que opten per la incorporació d'articles (compendi de publicacions) han d'ajustar-se, en la mesura que siga possible, a l'estructura següent: Introducció / objectius - Un capítol per article incorporat - Discussió general dels resultats - Conclusions . -Acceptació dels coautors que el doctorand presenta el treball com a tesi i renúncia expressa d'aquests a presentar-lo com a part d'una altra tesi doctoral. "



Pablo Carpio Cobo como coautor doy mi **autorización** a Víctor Carnicer Cervera para la presentación de las siguientes publicaciones como parte de la tesis doctoral.

Relación de publicaciones:

- A. Borrell, P. Carpio, M.D. Salvador, D.B. Mataix, V. Carnicer, M.J. Orts Tarí, Modification of the Properties of Al₂O₃/TZ-3YS Thermal Barrier Coating by the Addition of Silicon Carbide Particles and Fructose, Coatings. 11 (2021) 387. Doi:10.3390/coatings11040387.

También **renuncio** a poder utilizar estas publicaciones como parte de otra tesis doctoral.

Y para que conste, firmo este documento.

Firmado por PABLO CARPIO COBO - NIF:20483827G el día 27/07/2021 con un certificado emitido por ACCVCA-120

Pablo Carpio Cobo

Valencia, 26 de Julio de 2021

Tot això, atenent a l'article 23 de la Normativa dels Estudis de Doctorat, regulats pel RD 99/2011, a la Universitat Jaume I (Aprovada pel Consell de Govern núm. 19 de 26 de Gener de 2012, modificada pel Consell de Govern núm. 29 de 27 de Novembre de 2012 i amb posterior modificació pel Consell de Govern núm. 37 de 25 de Juliol de 2013):

"(...)

"*Aquelles tesis doctorals que opten per la incorporació d'articles (compendi de publicacions) han d'ajustar-se, en la mesura que siga possible, a l'estructura següent: Introducció / objectius - Un capítol per article incorporat - Discussió general dels resultats - Conclusions . -Acceptació dels coautors que el doctorand presenta el treball com a tesi i renúncia expressa d'aquests a presentar-lo com a part d'una altra tesi doctoral. "*



David Busquets Mataix como coautor doy mi **autorización** a Víctor Carnicer Cervera para la presentación de las siguientes publicaciones como parte de la tesis doctoral.

Relación de publicaciones:

- A. Borrell, P. Carpio, M.D. Salvador, D.B. Mataix, V. Carnicer, M.J. Orts Tarí, Modification of the Properties of Al₂O₃/TZ-3YS Thermal Barrier Coating by the Addition of Silicon Carbide Particles and Fructose, Coatings. 11 (2021) 387. Doi:10.3390/coatings11040387.

También **renuncio** a poder utilizar estas publicaciones como parte de otra tesis doctoral.

Y para que conste, firmo este documento.

DAVID JERONIMO|
BUSQUETS|
MATAIX

Firmado digitalmente por DAVID JERONIMO|
BUSQUETS|MATAIX
Nombre de reconocimiento (DN): cn=DAVID
JERONIMO|BUSQUETS|MATAIX,
serialNumber=29168855W, givenName=DAVID
JERONIMO, sn=BUSQUETS MATAIX,
ou=CIUDADANOS, o=ACCIV, c=ES
Fecha: 2021.07.26 12:14:33 +0200'

David Busquets Mataix

Valencia, 26 de Julio de 2021

Tot això, atenent a l'article 23 de la Normativa dels Estudis de Doctorat, regulats pel RD 99/2011, a la Universitat Jaume I (Aprovada pel Consell de Govern núm. 19 de 26 de Gener de 2012, modificada pel Consell de Govern núm. 29 de 27 de Novembre de 2012 i amb posterior modificació pel Consell de Govern núm. 37 de 25 de Juliol de 2013):

"(...)

"Aquelles tesis doctorals que opten per la incorporació d'articles (compendi de publicacions) han d'ajustar-se, en la mesura que siga possible, a l'estructura següent: Introducció / objectius - Un capítol per article incorporat - Discussió general dels resultats - Conclusions . -Acceptació dels coautors que el doctorand presenta el treball com a tesi i renúncia expressa d'aquests a presentar-lo com a part d'una altra tesi doctoral. "

CAPÍTULO 10

REFERENCIAS

- [1] R. Moreno, Better ceramics through colloid chemistry, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2019) 559–587. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.014.
- [2] G. Mauer, M.O. Jarligo, D.E. Mack, R. Vaßen, Plasma-sprayed thermal barrier coatings: New materials, processing issues, and Solutions, *J. Therm. Spray Technol.* 22 (2013) 646–658. doi:10.1007/s11666-013-9889-8.
- [3] L. Pawlowski, *The science and engineering of thermal spray coatings*, Second ed., John Wiley, Chichester, 2008. doi:10.1002/9780470754085.
- [4] N. Padture, M. Gell, E. Jordan, Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications, *Science* (80-.). 296 (2002) 280–284. doi:10.1126/science.1068609.
- [5] D.R. Clarke, M. Oechsner, N.P. Padture, Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines, *MRS Bull.* 37 (2012) 891–898. doi:10.1557/mrs.2012.232.
- [6] J.M. Drexler, A.D. Gledhill, K. Shinoda, A.L. Vasiliev, K.M. Reddy, S. Sampath, N.P. Padture, Jet engine coatings for resisting volcanic ash damage, *Adv. Mater.* 23 (2011) 2419–2424. doi:10.1002/adma.201004783.
- [7] P.L. Fauchais, J.V.R. Heberlein, M.I. Boulos, *Thermal spray fundamentals: from powder to part*, first ed., Springer US, Boston, MA, 2014. doi:10.1007/978-0-387-68991-3.
- [8] W. Uczak de Goes, N. Markocsan, M. Gupta, R. Vaßen, T. Matsushita, K. Illkova, Thermal barrier coatings with novel architectures for diesel engine applications, *Surf. Coatings Technol.* 396 (2020) 125950. doi:10.1016/j.surfcoat.2020.125950.
- [9] S. Saravanan, C. Ramesh Kumar, A. Pugazhendhi, K. Brindhadevi, Role of thermal barrier coating and porous medium combustor for a diesel engine: An experimental study, *Fuel*. 280 (2020) 118597. doi:10.1016/j.fuel.2020.118597.
- [10] L.S. Langston, Anticipated but unwelcome, *Mech. Eng.* 140 (2018) 37–41. doi:10.1115/1.2018-JUN-2.
- [11] D.R. Greatrix, Gas turbine engines: fundamentals, in: *Powered Flight*, first ed., Springer London, London, 2012: pp. 147–231. doi:10.1007/978-1-4471-2485-6_6.
- [12] Solar Turbines - A caterpillar company, Gas turbines - Products, (n.d.). https://www.solarturbines.com/en_US/products/gas-turbines.html (accessed December 2, 2020).
- [13] W.A. Sirignano, F. Liu, Performance increases for gas-turbine engines through combustion inside the turbine, *J. Propuls. Power.* 15 (1999) 111–118. doi:10.2514/2.5398.
- [14] D.R. Clarke, S.R. Phillpot, Thermal barrier coating materials, *Mater. Today.* 8 (2005) 22–29. doi:10.1016/S1369-7021(05)70934-2.
- [15] C.U. Hardwicke, Y.C. Lau, Advances in thermal spray coatings for gas turbines and energy generation: A review, *J. Therm. Spray Technol.* 22 (2013) 564–576. doi:10.1007/s11666-013-9904-0.
- [16] M. Kandeve-Ivanova, A. Vencl, D. Karastoyanov, *Advanced tribological coatings for heavy-duty applications: case studies*, 2016.
- [17] J.R. Davis, *Handbook of thermal spray technology*, first ed., ASM International, The USA, 2004.
- [18] E. Bakan, R. Vaßen, Ceramic top coats of plasma-sprayed thermal barrier coatings: materials, processes, and properties, *J. Therm. Spray Technol.* 26 (2017) 992–1010. doi:10.1007/s11666-017-0597-7.
- [19] R. Vaßen, M.O. Jarligo, T. Steinke, D.E. Mack, D. Stöver, Overview on advanced thermal barrier coatings, *Surf. Coatings Technol.* 205 (2010) 938–942. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.08.151.
- [20] P. Carpio, M.D. Salvador, A. Borrell, L. Navarro, E. Sánchez, Molten salt attack on multilayer and functionally-graded YSZ coatings, *Ceram. Int.* 44 (2018) 12634–12641. doi:10.1016/j.ceramint.2018.04.062.
- [21] R. Naraparaju, J.T. Gomez Chavez, U. Schulz, C. V. Ramana, Interaction and infiltration behavior of Eyjafjallajökull, Sakurajima volcanic ashes and a synthetic CMAS containing FeO with/in EB-PVD ZrO₂-65 wt% Y₂O₃ coating at high temperature, *Acta Mater.* 136 (2017) 164–180.

doi:10.1016/j.actamat.2017.06.055.

- [22] C.G. Levi, Emerging materials and processes for thermal barrier systems, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 8 (2004) 77–91. doi:10.1016/j.cossms.2004.03.009.
- [23] J.R. Nicholls, N.J. Simms, W.Y. Chan, H.E. Evans, Smart overlay coatings - concept and practice, *Surf. Coatings Technol.* 149 (2002) 236–244. doi:10.1016/S0257-8972(01)01499-2.
- [24] C.R.C. Lima, J.M. Guilemany, Adhesion improvements of thermal barrier coatings with HVOF thermally sprayed bond coats, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2007) 4694–4701. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.10.005.
- [25] R. Vaßen, A. Stuke, D. Stöver, Recent developments in the field of thermal barrier coatings, *J. Therm. Spray Technol.* 18 (2009) 181–186. doi:10.1007/s11666-009-9312-7.
- [26] M. Daroonparvar, M.A.M. Yajid, N.M. Yusof, S. Farahany, M.S. Hussain, H.R. Bakhsheshi-Rad, Z. Valefi, A. Abdolahi, Improvement of thermally grown oxide layer in thermal barrier coating systems with nano alumina as third layer, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* 23 (2013) 1322–1333. doi:10.1016/S1003-6326(13)62600-X.
- [27] N. Curry, Z. Tang, N. Markocsan, P. Nylén, Influence of bond coat surface roughness on the structure of axial suspension plasma spray thermal barrier coatings — thermal and lifetime performance, *Surf. Coatings Technol.* 268 (2015) 15–23. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.08.067.
- [28] V. V. Sizov, M.J. Lampinen, A. Laaksonen, Molecular dynamics simulation of oxygen diffusion in cubic yttria-stabilized zirconia: effects of temperature and composition, *Solid State Ionics.* 266 (2014) 29–35. doi:10.1016/j.ssi.2014.08.003.
- [29] A.G. Evans, D.R. Mumm, J.W. Hutchinson, G.H. Meier, F.S. Pettit, Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 505–553. <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TX1-4372WDK-2/2/528639fddb36aca05a09a653d333d3b2>.
- [30] S. Mohd Zulkifli, M.A.M. Yajid, M.H. Idris, M. Daroonparvar, H. Hamdan, TGO formation with NiCoCrAlYTaNi bond coat deposition using APS and HVOF method, *Adv. Mater. Res.* 1125 (2015) 18–22. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.1125.18.
- [31] D. Stöver, G. Pracht, H. Lehmann, M. Dietrich, J.-E. Döring, R. Vaßen, New material concepts for the next generation of plasma-sprayed thermal barrier coatings, *J. Therm. Spray Technol.* 13 (2004) 76–83. doi:10.1361/10599630418176.
- [32] D.R. Clarke, Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings, *Surf. Coatings Technol.* 163–164 (2003) 67–74. doi:https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00593-5.
- [33] W.Y. Li, C. Zhang, X. Guo, C.J. Li, H. Liao, C. Coddet, Study on impact fusion at particle interfaces and its effect on coating microstructure in cold spraying, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2007) 517–526. doi:10.1016/j.apsusc.2007.06.026.
- [34] B. Liang, G. Zhang, H. Liao, C. Coddet, C. Ding, Friction and wear behavior of ZrO₂-Al₂O₃ composite coatings deposited by air plasma spraying: correlation with physical and mechanical properties, *Surf. Coatings Technol.* 203 (2009) 3235–3242. doi:10.1016/j.surfcoat.2009.03.056.
- [35] J.F. Li, H. Liao, X.Y. Wang, B. Normand, V. Ji, C.X. Ding, C. Coddet, Improvement in wear resistance of plasma sprayed yttria stabilized zirconia coating using nanostructured powder, *Tribol. Int.* 37 (2004) 77–84. doi:10.1016/S0301-679X(03)00138-5.
- [36] V. Viswanathan, G. Dwivedi, S. Sampath, Multilayer, multimaterial thermal barrier coating systems: design, synthesis, and performance assessment, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 1769–1777. doi:10.1111/jace.13563.
- [37] S. Mahade, N. Curry, S. Björklund, N. Markocsan, P. Nylén, Engineered thermal barrier coatings deposited by suspension plasma spray, *Mater. Lett.* 209 (2017) 517–521. doi:10.1016/j.matlet.2017.08.096.
- [38] X.Q. Cao, R. Vaßen, D. Stoeber, Ceramic materials for thermal barrier coatings, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 1–10. doi:10.1016/S0955-2219(03)00129-8.

- [39] R.A. Miller, Current status of thermal barrier coatings - An overview, *Surf. Coatings Technol.* 30 (1987) 1–11. doi:10.1016/0257-8972(87)90003-X.
- [40] S. Wu, Y. Zhao, W. Li, W. Liu, Y. Wu, F. Liu, Research progresses on ceramic materials of thermal barrier coatings on gas turbine, *Coatings*. 11 (2021) 79. doi:10.3390/coatings11010079.
- [41] A.C. Fox, T.W. Clyne, Oxygen transport by gas permeation through the zirconia layer in plasma sprayed thermal barrier coatings, *Surf. Coatings Technol.* 184 (2004) 311–321. doi:10.1016/j.surfcoat.2003.10.018.
- [42] P. Carpio, E. Bannier, M.D. Salvador, R. Benavente, E. Sánchez, Multilayer and particle size-graded YSZ coatings obtained by plasma spraying of micro and nanostructured feedstocks, *J. Therm. Spray Technol.* 23 (2014) 1362–1372. doi:10.1007/s11666-014-0143-9.
- [43] V. Carnicer, M.J. Orts, R. Moreno, E. Sánchez, Microstructure assessment of suspension plasma spraying coatings from multicomponent submicronic Y-TZP/Al₂O₃/SiC particles, *Ceram. Int.* 44 (2018) 12014–12020. doi:10.1016/j.ceramint.2018.03.186.
- [44] V. Carnicer, M.J. Orts, R. Moreno, E. Sánchez, Engineering zirconia coating microstructures by using saccharides in aqueous suspension plasma spraying feedstocks, *Ceram. Int.* 46 (2020) 23749–23759. doi:10.1016/j.ceramint.2020.06.149.
- [45] R. Musalek, J. Medricky, T. Tesar, J. Kotlan, Z. Pala, F. Lukac, K. Illkova, M. Hlina, T. Chraska, P. Sokolowski, N. Curry, Controlling microstructure of yttria-stabilized zirconia prepared from suspensions and solutions by plasma spraying with high feed rates, *J. Therm. Spray Technol.* 26 (2017) 1787–1803. doi:10.1007/s11666-017-0622-x.
- [46] N. Curry, K. VanEvery, T. Snyder, J. Susnjar, S. Bjorklund, Performance testing of suspension plasma sprayed thermal barrier coatings produced with varied suspension parameters, *Coatings*. 5 (2015) 338–356. doi:10.3390/coatings5030338.
- [47] P. Sokołowski, P. Nylen, R. Musalek, L. Łatka, S. Kozerski, D. Dietrich, T. Lampke, L. Pawłowski, The microstructural studies of suspension plasma sprayed zirconia coatings with the use of high-energy plasma torches, *Surf. Coatings Technol.* 318 (2017) 250–261. doi:10.1016/j.surfcoat.2017.03.025.
- [48] L. Łatka, A. Cattini, D. Chicot, L. Pawłowski, S. Kozerski, F. Petit, A. Denoirjean, Mechanical properties of yttria- and ceria-stabilized zirconia coatings obtained by suspension plasma spraying, *J. Therm. Spray Technol.* 22 (2013) 125–130. doi:10.1007/s11666-012-9874-7.
- [49] A.G. González, H. Ageorges, O. Rojas, E. López, F.M. Hurtado, F. Vargas, Efecto de la microestructura y de la microdureza sobre la resistencia al desgaste de recubrimientos elaborados por proyección térmica por plasma atmosférico a partir de circonita-alúmina, circonita-itria y circonita-ceria, *Boletín La Soc. Española Cerámica y Vidr.* 54 (2015) 124–132. doi:10.1016/j.bsecv.2015.05.005.
- [50] P. Sokołowski, L. Łatka, L. Pawłowski, A. Ambroziak, S. Kozerski, B. Nait-Ali, Characterization of microstructure and thermal properties of YCSZ coatings obtained by suspension plasma spraying, *Surf. Coatings Technol.* 268 (2015) 147–152. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.10.006.
- [51] E. Gregorová, W. Pabst, Z. Sofer, O. Jankovský, J. Matějček, Porous alumina and zirconia ceramics with tailored thermal conductivity, *J. Phys. Conf. Ser.* 395 (2012). doi:10.1088/1742-6596/395/1/012022.
- [52] L. Steinberg, C. Mikulla, R. Naraparaju, F.-L. Toma, H. Großmann, U. Schulz, C. Leyens, Erosion resistance of CMAS infiltrated sacrificial suspension sprayed alumina top layer on EB-PVD 7YSZ coatings, *Wear*. 438–439 (2019) 203064. doi:10.1016/j.wear.2019.203064.
- [53] R. Naraparaju, R.P. Pubbysetty, P. Mechnich, U. Schulz, EB-PVD alumina (Al₂O₃) as a top coat on 7YSZ TBCs against CMAS/VA infiltration: deposition and reaction mechanisms, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 3333–3346. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2018.03.027.
- [54] V. Fournier, A. Quet, E. Meillot, H. Ageorges, Plasma spraying of mullite and pore formers for thermal insulating applications, *Surf. Coatings Technol.* 406 (2021) 126744. doi:10.1016/j.surfcoat.2020.126744.
- [55] B.-K. Jang, F.-J. Feng, K. Suzuta, H. Tanaka, Y. Matsushita, K.S. Lee, S. Kim, Y.-S. Oh, H.-T. Kim, Corrosion behavior of volcanic ash on sintered mullite for environmental barrier coatings, *Ceram. Int.*

- 43 (2017) 1880–1886. doi:10.1016/j.ceramint.2016.10.147.
- [56] J.M. Drexler, A.L. Ortiz, N.P. Padture, Composition effects of thermal barrier coating ceramics on their interaction with molten Ca–Mg–Al–silicate (CMAS) glass, *Acta Mater.* 60 (2012) 5437–5447. doi:10.1016/j.actamat.2012.06.053.
- [57] N.P. Bansal, D. Zhu, Effects of doping on thermal conductivity of pyrochlore oxides for advanced thermal barrier coatings, *Mater. Sci. Eng. A.* 459 (2007) 192–195. doi:10.1016/j.msea.2007.01.069.
- [58] G. Suresh, G. Seenivasan, M.V. Krishnaiah, P. Srirama Murti, Investigation of the thermal conductivity of selected compounds of gadolinium and lanthanum, *J. Nucl. Mater.* 249 (1997) 259–261. doi:10.1016/S0022-3115(97)00235-3.
- [59] W. Ma, X. Li, Y. Yin, H. Dong, Y. Bai, J. Liu, D. Nan, J. Wang, The mechanical and thermophysical properties of $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{O}_7$ ceramics, *J. Alloys Compd.* 660 (2016) 85–92. doi:10.1016/j.jallcom.2015.11.092.
- [60] O. Fabrichnaya, R. Wulf, M.J. Kriegel, G. Savinykh, M. Dopita, J. Seidel, H.C. Heitz, O. Nashed, U. Gross, H.J. Seifert, Thermophysical properties of pyrochlore and fluorite phases in the $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{Y}_2\text{O}_3$ systems (Ln = La, Nd, Sm): 2. Comparison of conventionally sintered and SPS samples, *J. Alloys Compd.* 625 (2015) 200–207. doi:10.1016/j.jallcom.2014.11.133.
- [61] S. Mahade, N. Curry, S. Björklund, N. Markocsan, P. Nylén, R. Vaßen, Functional performance of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ multi-layered thermal barrier coatings deposited by suspension plasma spray, *Surf. Coatings Technol.* 318 (2017) 208–216. doi:10.1016/j.surfcoat.2016.12.062.
- [62] P. Carpio, M.D. Salvador, A. Borrell, E. Sánchez, Thermal behaviour of multilayer and functionally-graded $\text{YSZ}/\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ coatings, *Ceram. Int.* 43 (2017) 4048–4054. doi:10.1016/j.ceramint.2016.11.178.
- [63] R. Vaßen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu, D. Stöver, Zirconates as new materials for thermal barrier coatings, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2004) 2023–2028. doi:10.1111/j.1151-2916.2000.tb01506.x.
- [64] P. Ramaswamy, S. Seetharamu, K.B.R. Varma, K.J. Rao, Thermal barrier coating application of zircon sand, *J. Therm. Spray Technol.* 8 (1999) 447–453. doi:10.1361/105996399770350412.
- [65] W. Ma, M.O. Jarligo, D.E. Mack, D. Pitzer, J. Malzbender, R. Vaßen, D. Stöver, New generation perovskite thermal barrier coating materials, *J. Therm. Spray Technol.* 17 (2008) 831–837. doi:10.1007/s11666-008-9239-4.
- [66] M.O. Jarligo, D.E. Mack, R. Vaßen, D. Stöver, Application of plasma-sprayed complex perovskites as thermal barrier coatings, *J. Therm. Spray Technol.* 18 (2009) 187–193. doi:10.1007/s11666-009-9302-9.
- [67] R. Gadow, M. Lischka, Lanthanum hexaaluminate — novel thermal barrier coatings for gas turbine applications — materials and process development, *Surf. Coatings Technol.* 151–152 (2002) 392–399. doi:10.1016/S0257-8972(01)01642-5.
- [68] X.Q. Cao, Y.F. Zhang, J.F. Zhang, X.H. Zhong, Y. Wang, H.M. Ma, Z.H. Xu, L.M. He, F. Lu, Failure of the plasma-sprayed coating of lanthanum hexaluminate, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 1979–1986. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.023.
- [69] X. Xie, H. Guo, S. Gong, H. Xu, Lanthanum–titanium–aluminum oxide: A novel thermal barrier coating material for applications at 1300°C, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 1677–1683. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.03.036.
- [70] J.R. Brandon, R. Taylor, Phase stability of zirconia-based thermal barrier coatings part I. Zirconia-yttria alloys, *Surf. Coatings Technol.* 46 (1991) 75–90. doi:10.1016/0257-8972(91)90151-L.
- [71] R.H.J. Hannink, P.M. Kelly, B.C. Muddle, Transformation toughening in zirconia-containing ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2004) 461–487. doi:10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x.
- [72] G. Witz, V. Shklover, W. Steurer, S. Bachegowda, H.-P. Bossmann, Phase evolution in yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings studied by rietveld refinement of X-Ray powder diffraction patterns, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 2935–2940. doi:10.1111/j.1551-2916.2007.01785.x.

- [73] R. Miller, J. Smialek, R. Garlick, Phase stability in plasma-sprayed partially stabilized zirconia yttria, *Adv. Ceram.* 3 (1981).
- [74] N. Claussen, J. Jahn, Mechanical properties of sintered, in situ-reacted mullite-zirconia composites, *J. Am. Ceram. Soc.* 63 (1980) 228–229. doi:10.1111/j.1151-2916.1980.tb10700.x.
- [75] R. Garvie, Structural applications of ZrO₂ bearing materials, in: N. et al Claussen (Ed.), *Zirconia II.*, Adv. Ceram., American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1984: pp. 465–478.
- [76] R. STEVENS, *Zirconia and zirconia ceramics*. Twickenham, Magnesium Elektron., 1986.
- [77] C. Piconi, Oxide ceramics for biomedical applications, in: *Encycl. Mater. Sci. Technol.*, Elsevier, 2001: pp. 6595–6601. doi:10.1016/B0-08-043152-6/01165-7.
- [78] P. Sevilla, C. Sandino, M. Arciniegas, J. Martínez-Gomis, M. Péraire, F.J. Gil, Evaluating mechanical properties and degradation of YTZP dental implants, *Mater. Sci. Eng. C.* 30 (2010) 14–19. doi:10.1016/j.msec.2009.08.002.
- [79] Á. Presenda, M.D. Salvador, F.L. Peñaranda-Foix, R. Moreno, A. Borrell, Effect of microwave sintering on microstructure and mechanical properties in Y-TZP materials used for dental applications, *Ceram. Int.* 41 (2015) 7125–7132. doi:10.1016/j.ceramint.2015.02.025.
- [80] B. Bernard, A. Quet, L. Bianchi, A. Joulia, A. Malié, V. Schick, B. Rémy, Thermal insulation properties of YSZ coatings: suspension plasma spraying (SPS) versus electron beam physical vapor deposition (EB-PVD) and atmospheric plasma spraying (APS), *Surf. Coatings Technol.* 318 (2017) 122–128. doi:10.1016/j.surfcoat.2016.06.010.
- [81] A. Joulia, G. Bolelli, E. Gualtieri, L. Lusvarghi, S. Valeri, M. Vardelle, S. Rossignol, A. Vardelle, Comparing the deposition mechanisms in suspension plasma spray (SPS) and solution precursor plasma spray (SPPS) deposition of yttria-stabilised zirconia (YSZ), *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 3925–3940. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.05.024.
- [82] C. Metcalfe, J. Kuhn, O. Kesler, Characterization of Ni-YSZ anodes for solid oxide fuel cells fabricated by suspension plasma spraying with axial feedstock injection, *J. Power Sources.* 243 (2013) 172–180. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.05.174.
- [83] J.H. Shim, C.-C. Chao, H. Huang, F.B. Prinz, Atomic Layer Deposition of Yttria-Stabilized Zirconia for Solid Oxide Fuel Cells, *Chem. Mater.* 19 (2007) 3850–3854. doi:10.1021/cm070913t.
- [84] K. Cui, Y. Zhang, T. Fu, J. Wang, X. Zhang, Toughening mechanism of mullite matrix composites: a Review, *Coatings.* 10 (2020) 672. doi:10.3390/coatings10070672.
- [85] J. Moon, H. Choi, H. Kim, C. Lee, The effects of heat treatment on the phase transformation behavior of plasma-sprayed stabilized ZrO₂ coatings, *Surf. Coatings Technol.* 155 (2002) 1–10. doi:10.1016/S0257-8972(01)01661-9.
- [86] K. Jiang, S. Liu, X. Wang, Phase stability and thermal conductivity of nanostructured tetragonal yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings deposited by airplasma spraying, *Ceram. Int.* (2017). doi:10.1016/j.ceramint.2017.06.142.
- [87] F.G. Marro, Z. de Armas, D. Horwat, M. Anglada, Estimation of thickness of hydrothermal degraded layer in 3Y-TZP by X-ray diffraction, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 5 (2009) 012023. doi:10.1088/1757-899X/5/1/012023.
- [88] T. Tesar, R. Musalek, J. Medricky, J. Kotlan, F. Lukac, Z. Pala, P. Ctibor, T. Chraska, S. Houdkova, V. Rimal, N. Curry, Development of suspension plasma sprayed alumina coatings with high enthalpy plasma torch, *Surf. Coatings Technol.* 325 (2017) 277–288. doi:10.1016/j.surfcoat.2017.06.039.
- [89] F. Tarasi, M. Medraj, A. Dolatabadi, J. Oberste-Berghaus, C. Moreau, Amorphous and crystalline phase formation during suspension plasma spraying of the alumina–zirconia composite, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 2903–2913. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.06.008.
- [90] F. Tarasi, M. Medraj, A. Dolatabadi, J. Oberste-Berghaus, C. Moreau, Enhancement of amorphous phase formation in alumina–YSZ coatings deposited by suspension plasma spray process, *Surf. Coatings Technol.* 220 (2013) 191–198. doi:10.1016/j.surfcoat.2012.10.054.

- [91] M. Saremi, Z. Valefi, N. Abaeian, Hot corrosion, high temperature oxidation and thermal shock behavior of nanoagglomerated YSZ–Alumina composite coatings produced by plasma spray method, *Surf. Coatings Technol.* 221 (2013) 133–141. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.01.038.
- [92] J. Kiilakoski, R. Musalek, F. Lukac, H. Koivuluoto, P. Vuoristo, Evaluating the toughness of APS and HVOF-sprayed Al₂O₃-ZrO₂-coatings by in-situ- and macroscopic bending, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 1908–1918. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.11.056.
- [93] N. Espallargas, Future development of thermal spray coatings: types, designs, manufacture and applications, Woodhead publishing, 2015. doi:10.1016/B978-0-85709-769-9.00011-7.
- [94] P. Vuoristo, Thermal Spray Coating Processes, in: *Compr. Mater. Process.*, Elsevier, 2014: pp. 229–276. doi:10.1016/B978-0-08-096532-1.00407-6.
- [95] M. Erne, D. Kolar, Thermal Spraying of Oxide Ceramic and Ceramic Metallic Coatings, in: *Ceram. Coatings - Appl. Eng.*, InTech, 2012. doi:10.5772/29739.
- [96] A. Vardelle, C. Moreau, J. Akedo, H. Ashrafizadeh, C.C. Berndt, J.O. Berghaus, M. Boulos, J. Brogan, A.C. Bourtsalas, A. Dolatabadi, M. Dorfman, T.J. Eden, P. Fauchais, G. Fisher, F. Gaertner, M. Gindrat, R. Henne, M. Hyland, E. Irissou, E.H. Jordan, K.A. Khor, A. Killinger, Y.-C. Lau, C.-J. Li, L. Li, J. Longtin, N. Markocsan, P.J. Masset, J. Matejcek, G. Mauer, A. McDonald, J. Mostaghimi, S. Sampath, G. Schiller, K. Shinoda, M.F. Smith, A.A. Syed, N.J. Themelis, F.-L. Toma, J.P. Trelles, R. Vaßen, P. Vuoristo, The 2016 thermal spray roadmap, *J. Therm. Spray Technol.* 25 (2016) 1376–1440. doi:10.1007/s11666-016-0473-x.
- [97] S. Saber-Samandari, C.C. Berndt, IFTHSE Global 21: heat treatment and surface engineering in the twenty-first century Part 10 – Thermal spray coatings: a technology review, *Int. Heat Treat. Surf. Eng.* 4 (2010) 7–13. doi:10.1179/174951410X12572442577381.
- [98] A.S.M. Ang, N. Sanpo, M.L. Sesso, S.Y. Kim, C.C. Berndt, Thermal Spray Maps: Material Genomics of Processing Technologies, *J. Therm. Spray Technol.* 22 (2013) 1170–1183. doi:10.1007/s11666-013-9970-3.
- [99] F.L. Toma, A. Potthoff, L.M. Berger, C. Leyens, Demands, potentials, and economic aspects of thermal spraying with suspensions: a critical review, *J. Therm. Spray Technol.* 24 (2015) 1143–1152. doi:10.1007/s11666-015-0274-7.
- [100] D. Garcia-Alonso, N. Serres, C. Demian, S. Costil, C. Langlade, C. Coddet, Pre-/during-/post-laser processes to enhance the adhesion and mechanical properties of thermal-sprayed coatings with a reduced environmental impact, *J. Therm. Spray Technol.* 20 (2011) 719–735. doi:10.1007/s11666-011-9629-x.
- [101] P. Sokołowski, S. Kozerski, L. Pawłowski, A. Ambroziak, The key process parameters influencing formation of columnar microstructure in suspension plasma sprayed zirconia coatings, *Surf. Coatings Technol.* 260 (2014) 97–106. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.08.078.
- [102] K. Patel, C.S. Doyle, D. Yonekura, B.J. James, Effect of surface roughness parameters on thermally sprayed PEEK coatings, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2010) 3567–3572. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.04.026.
- [103] P. Carpio, A. Borrell, M.D. Salvador, A. Gómez, E. Martínez, E. Sánchez, Microstructure and mechanical properties of plasma spraying coatings from YSZ feedstocks comprising nano and submicron sized particles, *Ceram. Int.* 41 (2015) 4108–4117. doi:10.1016/j.ceramint.2014.11.106.
- [104] A. Ganvir, N. Curry, N. Markocsan, P. Nylén, F.L. Toma, Comparative study of suspension plasma sprayed and suspension high velocity oxy-fuel sprayed YSZ thermal barrier coatings, *Surf. Coatings Technol.* 268 (2015) 70–76. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.11.054.
- [105] P. Fauchais, Understanding plasma spraying, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 37 (2004) R86–R108. doi:10.1088/0022-3727/37/9/R02.
- [106] Z. Fan, X. Sun, X. Zhuo, X. Mei, J. Cui, W. Duan, W. Wang, X. Zhang, L. Yang, Femtosecond laser polishing yttria-stabilized zirconia coatings for improving molten salts corrosion resistance, *Corros. Sci.* 184 (2021) 109367. doi:10.1016/j.corsci.2021.109367.
- [107] P. Singh, P. Kumar, Improvement in surface integrity of thermally sprayed cermet coatings, *Mater.*

- Today Proc. (2021). doi:10.1016/j.matpr.2020.12.522.
- [108] E. Cañas, V. Sanz, M.J. Orts, E. Sánchez, Post-deposition heat treatment effect on microstructure of suspension plasma sprayed bioactive glass coatings, *Surf. Coatings Technol.* 371 (2019) 136–142. doi:10.1016/j.surfcoat.2018.11.003.
- [109] T. Troczynski, Q. Yang, G. John, Post-deposition treatment of zirconia thermal barrier coatings using sol-gel alumina, *J. Therm. Spray Technol.* 8 (1999) 229–234. doi:10.1361/105996399770350458.
- [110] J. Mostaghimi, M.I. Boulos, Thermal Plasma Sources: How well are they adopted to process needs?, *Plasma Chem. Plasma Process.* 35 (2015) 421–436. doi:10.1007/s11090-015-9616-y.
- [111] M.. Zukov, I. Zasytkin, A.N. Timoshevskii, B.I. Mikhailov, G.A. Desyatkov, Thermal plasma torches: design, characteristics, applications, Cambridge International Science Publishing, United Kingdom, 2007.
- [112] M.F. SMITH, Comparing cold spray with thermal spray coating technologies, in: *Cold Spray Mater. Depos. Process*, Elsevier, 2007: pp. 43–61. doi:10.1533/9781845693787.1.43.
- [113] C. Pierlot, L. Pawlowski, M. Bigan, P. Chagnon, Design of experiments in thermal spraying: A review, *Surf. Coatings Technol.* 202 (2008) 4483–4490. doi:10.1016/j.surfcoat.2008.04.031.
- [114] J. Rodríguez, A. Martín, R. Fernández, J.E. Fernández, An experimental study of the wear performance of NiCrBSi thermal spray coatings, *Wear.* 255 (2003) 950–955. doi:10.1016/S0043-1648(03)00162-5.
- [115] J.F. Li, H.L. Liao, C.X. Ding, C. Coddet, Optimizing the plasma spray process parameters of yttria stabilized zirconia coatings using a uniform design of experiments, *J. Mater. Process. Technol.* 160 (2005) 34–42. doi:10.1016/j.jmatprotec.2004.02.039.
- [116] T.J. Steeper, D.J. Varacalle, G.C. Wilson, W.L. Riggs, A.J. Rotolico, J. Nerz, A design of experiment study of plasma-sprayed alumina-titania coatings, *J. Therm. Spray Technol.* 2 (1993) 251–256. doi:10.1007/BF02650473.
- [117] J. Vattulainen, E. Hämäläinen, R. Hernberg, P. Vuoristo, T. Mäntylä, Novel method for in-flight particle temperature and velocity measurements in plasma spraying using a single CCD camera, *J. Therm. Spray Technol.* 10 (2001) 94–104. doi:10.1361/105996301770349556.
- [118] J. Cizek, K.A. Khor, Z. Prochazka, Influence of spraying conditions on thermal and velocity properties of plasma sprayed hydroxyapatite, *Mater. Sci. Eng. C.* 27 (2007) 340–344. doi:10.1016/j.msec.2006.05.002.
- [119] K. Simunovic, S. Havrlisan, T. Saric, D. Vukelic, Modeling and Optimization in Investigating Thermally Sprayed Ni-Based Self-Fluxing Alloy Coatings: A Review, *Materials (Basel)*. 13 (2020) 4584. doi:10.3390/ma13204584.
- [120] P. Carpio, E. Bannier, A. Borrell, M.D. Salvador, E. Sánchez, Influencia de los parámetros de proyección por plasma atmosférico en recubrimientos de YSZ obtenidos a partir de polvos micro y nanoestructurados, *Boletín La Soc. Española Cerámica y Vidr.* 53 (2014) 162–170. doi:10.3989/cyv.202014.
- [121] K. Alamara, S. Saber-Samandari, C.C. Berndt, Splat taxonomy of polymeric thermal spray coating, *Surf. Coatings Technol.* 205 (2011) 5028–5034. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.05.002.
- [122] S. V. Joshi, G. Sivakumar, Hybrid Processing with Powders and Solutions: A Novel Approach to Deposit Composite Coatings, *J. Therm. Spray Technol.* 24 (2015) 1166–1186. doi:10.1007/s11666-015-0262-y.
- [123] C. Raab, M. Simko, U. Fiedeler, M. Nentwich, A. Gzásó, Production of nanoparticles and nanomaterials, 6 (2011) 1–4. doi:10.1553/ITA-nt-006en.
- [124] I. Nebot, P. Dal Corso, Introducción a la decoración cerámica digital - Digital ceramic decoration, an introduction, First edit, Servicio de publicaciones diputación de Castellón, 2017.
- [125] L. Pawlowski, Suspension and solution thermal spray coatings, *Surf. Coatings Technol.* 203 (2009) 2807–2829. doi:10.1016/j.surfcoat.2009.03.005.
- [126] Y. Zeng, S.W. Lee, L. Gao, C.X. Ding, Atmospheric plasma sprayed coatings of nanostructured

- zirconia, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 347–351. doi:10.1016/S0955-2219(01)00291-6.
- [127] B. Liang, C. Ding, Thermal shock resistances of nanostructured and conventional zirconia coatings deposited by atmospheric plasma spraying, *Surf. Coatings Technol.* 197 (2005) 185–192. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.08.225.
- [128] C. ZHOU, N. WANG, Z. WANG, S. GONG, H. XU, Thermal cycling life and thermal diffusivity of a plasma-sprayed nanostructured thermal barrier coating, *Scr. Mater.* 51 (2004) 945–948. doi:10.1016/j.scriptamat.2004.07.024.
- [129] M.C. Bordes, M. Vicent, A. Moreno, V. López, R. Moreno, M.D. Salvador, R. Benavente, E. Sánchez, Preparation of feedstocks from nano/submicron-sized TiO₂ particles to obtain photocatalytic coatings by atmospheric plasma spraying, *Ceram. Int.* 40 (2014) 16213–16225. doi:10.1016/j.ceramint.2014.07.057.
- [130] R.S. Lima, B.R. Marple, Thermal spray coatings engineered from nanostructured ceramic agglomerated powders for structural, thermal barrier and biomedical applications: a review, *J. Therm. Spray Technol.* 16 (2007) 40–63. doi:10.1007/s11666-006-9010-7.
- [131] L. Marcinauskas, Deposition of alumina coatings from nanopowders by plasma spraying, *Medziagotyra.* 16 (2010) 47–51.
- [132] F. Azarmi, T.W. Coyle, J. Mostaghimi, Optimization of atmospheric plasma spray process parameters using a design of experiment for Alloy 625 coatings, *J. Therm. Spray Technol.* 17 (2008) 144–155. doi:10.1007/s11666-007-9142-4.
- [133] R. Mondragón, J.E. Julia, A. Barba, J.C. Jarque, El proceso de secado por atomización: formación de gránulos y cinética de secado de gotas, *Boletín La Soc. Española Cerámica y Vidr.* 52 (2013) 159–168. doi:10.3989/cyv.212013.
- [134] M. Vicent, E. Sánchez, A. Moreno, R. Moreno, Preparation of high solids content nano-titania suspensions to obtain spray-dried nanostructured powders for atmospheric plasma spraying, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 185–194. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.08.007.
- [135] X.. Cao, R. Vaßen, S. Schwartz, W. Jungen, F. Tietz, D. Stöver, Spray-drying of ceramics for plasma-spray coating, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 2433–2439. doi:10.1016/S0955-2219(00)00112-6.
- [136] P. Carpio, R. Moreno, A. Gómez, M.D. Salvador, E. Sánchez, Role of suspension preparation in the spray drying process to obtain nano/submicrostructured YSZ powders for atmospheric plasma spraying, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 237–247. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.08.008.
- [137] J.. Li, H. Liao, X.. Wang, C. Coddet, H. Chen, C.. Ding, Plasma spraying of nanostructured partially yttria stabilized zirconia powders, *Thin Solid Films.* 460 (2004) 101–115. doi:10.1016/j.tsf.2004.01.078.
- [138] R. Musalek, J. Medricky, T. Tesar, J. Kotlan, Z. Pala, F. Lukac, T. Chraska, N. Curry, Suspensions plasma spraying of ceramics with hybrid water-stabilized plasma technology, *J. Therm. Spray Technol.* 26 (2017) 37–46. doi:10.1007/s11666-016-0493-6.
- [139] L. Łatka, L. Pawłowski, M. Winnicki, P. Sokołowski, A. Małachowska, S. Kozerski, Review of functionally graded thermal sprayed coatings, *Appl. Sci.* 10 (2020) 5153. doi:10.3390/app10155153.
- [140] M.I. Boulos, Thermal plasma processing, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 19 (1991) 1078–1089. doi:10.1109/27.125032.
- [141] A. Schutze, J.Y. Jeong, S.E. Babayan, Jaeyoung Park, G.S. Selwyn, R.F. Hicks, The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 26 (1998) 1685–1694. doi:10.1109/27.747887.
- [142] P. Fauchais, M. Vardelle, A. Vardelle, Reliability of plasma-sprayed coatings: monitoring the plasma spray process and improving the quality of coatings, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 46 (2013) 224016. doi:10.1088/0022-3727/46/22/224016.
- [143] S. Goel, S. Björklund, N. Curry, S. Govindarajan, U. Wiklund, C. Gaudiuso, S. Joshi, Axial plasma spraying of mixed suspensions: a case study on processing, characteristics, and tribological behavior of Al₂O₃-YSZ Coatings, *Appl. Sci.* 10 (2020) 5140. doi:10.3390/app10155140.

- [144] P. Fauchais, V. Rat, J.-F. Coudert, R. Etchart-Salas, G. Montavon, Operating parameters for suspension and solution plasma-spray coatings, *Surf. Coatings Technol.* 202 (2008) 4309–4317. doi:10.1016/j.surfcoat.2008.04.003.
- [145] R.S. Lima, B.R. Marple, Nanostructured YSZ thermal barrier coatings engineered to counteract sintering effects, *Mater. Sci. Eng. A.* 485 (2008) 182–193. doi:10.1016/j.msea.2007.07.082.
- [146] W. Fan, Y. Bai, Review of suspension and solution precursor plasma sprayed thermal barrier coatings, *Ceram. Int.* 42 (2016) 14299–14312. doi:10.1016/J.CERAMINT.2016.06.063.
- [147] P. Fauchais, R. Etchart-Salas, V. Rat, J.F. Coudert, N. Caron, K. Wittmann-Ténéze, Parameters controlling liquid plasma spraying: solutions, sols, or suspensions, *J. Therm. Spray Technol.* 17 (2008) 31–59. doi:10.1007/s11666-007-9152-2.
- [148] B. Pateyron, N. Calve, L. Pawłowski, Influence of water and ethanol on transport properties of the jets used in suspension plasma spraying, *Surf. Coatings Technol.* 220 (2013) 257–260. doi:10.1016/J.SURFCOAT.2012.10.010.
- [149] J. Fazilleau, C. Delbos, V. Rat, J.F. Coudert, P. Fauchais, B. Pateyron, Phenomena involved in suspension plasma spraying part 1: suspension injection and behavior, *Plasma Chem. Plasma Process.* 26 (2006) 371–391. doi:10.1007/s11090-006-9019-1.
- [150] C. Delbos, J. Fazilleau, V. Rat, J.F. Coudert, P. Fauchais, B. Pateyron, Phenomena involved in suspension plasma spraying part 2: zirconia particle treatment and coating formation, *Plasma Chem. Plasma Process.* 26 (2006) 393–414. doi:10.1007/s11090-006-9020-8.
- [151] L. Pawłowski, Finely grained nanometric and submicrometric coatings by thermal spraying: A review, *Surf. Coatings Technol.* 202 (2008) 4318–4328. doi:10.1016/j.surfcoat.2008.04.004.
- [152] A. Joulia, W. Duarte, S. Goutier, M. Vardelle, A. Vardelle, S. Rossignol, Tailoring the spray conditions for suspension plasma spraying, *J. Therm. Spray Technol.* (2014). doi:10.1007/s11666-014-0184-0.
- [153] B. Bernard, A. Quet, L. Bianchi, V. Schick, A. Joulia, A. Malié, B. Rémy, Effect of suspension plasma-sprayed YSZ columnar microstructure and bond coat surface preparation on thermal barrier coating properties, *J. Therm. Spray Technol.* 26 (2017) 1025–1037. doi:10.1007/s11666-017-0584-z.
- [154] G. Bolelli, D. Bellucci, V. Cannillo, R. Gadow, A. Killinger, L. Lusvarghi, P. Müller, A. Sola, Comparison between suspension plasma sprayed and high velocity suspension flame sprayed bioactive coatings, *Surf. Coatings Technol.* 280 (2015) 232–249. doi:10.1016/j.surfcoat.2015.08.039.
- [155] P. Fauchais, M. Vardelle, S. Goutier, A. Vardelle, Key challenges and opportunities in suspension and solution plasma spraying, *Plasma Chem. Plasma Process.* 35 (2015) 511–525. doi:10.1007/s11090-014-9594-5.
- [156] V. Carnicer, Dispersión y moliuración de tintas - Ink milling and dispersion, in: I. Nebot, P. Dal Corso (Eds.), *Introd. a La Decoración Cerámica Digit. - Digit. Ceram. Decor. an Introd., Excma. Diputación de Castellón y asociación española de técnicos cerámicos*, 2017: p. 15.
- [157] L. Łatka, Thermal Barrier Coatings Manufactured by Suspension Plasma Spraying - A Review, *Adv. Mater. Sci.* 18 (2018) 95–117. doi:10.1515/adms-2017-0044.
- [158] D. Chen, E.H. Jordan, M. Gell, Microstructure of suspension plasma spray and air plasma spray Al_2O_3 - ZrO_2 composite coatings, *J. Therm. Spray Technol.* 18 (2009) 421–426. doi:10.1007/s11666-009-9306-5.
- [159] E. Cañas, M. Vicent, M.J. Orts, R. Moreno, E. Sánchez, Bioactive glass suspensions preparation for suspension plasma spraying, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 4281–4290. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2016.06.011.
- [160] P. Carpio, M.D. Salvador, A. Borrell, E. Sánchez, R. Moreno, Alumina-zirconia coatings obtained by suspension plasma spraying from highly concentrated aqueous suspensions, *Surf. Coatings Technol.* 307 (2016) 713–719. doi:10.1016/j.surfcoat.2016.09.060.
- [161] D. Zhou, O. Guillon, R. Vaßen, Development of YSZ thermal barrier coatings using axial suspension plasma spraying, *Coatings.* 7 (2017) 120. doi:10.3390/coatings7080120.

- [162] P. Sokołowski, L. Pawłowski, D. Dietrich, T. Lampke, D. Jech, Advanced microscopic study of suspension plasma-sprayed zirconia coatings with different microstructures, *J. Therm. Spray Technol.* 25 (2016) 94–104. doi:10.1007/s11666-015-0310-7.
- [163] A. Ganvir, N. Curry, S. Björklund, N. Markocsan, P. Nylén, Characterization of microstructure and thermal properties of YSZ coatings obtained by axial suspension plasma spraying (ASPS), *J. Therm. Spray Technol.* 24 (2015) 1195–1204. doi:10.1007/s11666-015-0263-x.
- [164] P. Carpio, E. Rayón, L. Pawlowki, A. Cattini, R. Benavente, E. Bannier, M. Salvador, E. Sánchez, Microstructure and indentation mechanical properties of YSZ nanostructured coatings obtained by suspension plasma spraying, *Surf. Coatings Technol.* 220 (2013) 237–243.
- [165] R. Rampon, O. Marchand, C. Filiatre, G. Bertrand, Influence of suspension characteristics on coatings microstructure obtained by suspension plasma spraying, *Surf. Coatings Technol.* 202 (2008) 4337–4342. doi:10.1016/j.surfcoat.2008.04.006.
- [166] F. Toma, G. Bertrand, S. Begin, C. Meunier, O. Barres, D. Klein, C. Coddet, Microstructure and environmental functionalities of TiO₂-supported photocatalysts obtained by suspension plasma spraying, *Appl. Catal. B Environ.* 68 (2006) 74–84. doi:10.1016/j.apcatb.2006.07.009.
- [167] A. Ganvir, R.F. Calinas, N. Markocsan, N. Curry, S. Joshi, Experimental visualization of microstructure evolution during suspension plasma spraying of thermal barrier coatings, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 470–481. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2018.09.023.
- [168] V. Carnicer, M.J. Orts, R. Moreno, E. Sánchez, Influence of solids concentration on the microstructure of suspension plasma sprayed Y-TZP/Al₂O₃/SiC composite coatings, *Surf. Coatings Technol.* 371 (2019) 143–150. doi:10.1016/j.surfcoat.2019.01.078.
- [169] P. Sokołowski, L. Pawłowski, Review of recent studies on suspension plasma sprayed ZrO₂ coatings, in: 2016: pp. 137–180.
- [170] J. Oberste-Berghaus, S. Bouaricha, J.-G. Legoux, C. Moreau, Injection conditions and in-flight particle states in suspension plasma spraying of alumina and zirconia nano-ceramics, in: *Natl. Res. Council. Canada, Ind. Mater. Institute, Boucherville, Quebec, 2004.*
- [171] K. Vanevery, M.J.M. Krane, R.W. Trice, H. Wang, W. Porter, M. Besser, D. Sordelet, J. Ilavsky, J. Almer, Column formation in suspension plasma-sprayed coatings and resultant thermal properties, *J. Therm. Spray Technol.* 20 (2011) 817–828. doi:10.1007/s11666-011-9632-2.
- [172] G. Mauer, R. Vaßen, Coatings with columnar microstructures for thermal barrier applications, *Adv. Eng. Mater.* 22 (2020) 1900988. doi:10.1002/adem.201900988.
- [173] M. Gupta, N. Markocsan, X.-H. Li, L. Östergren, Influence of bondcoat spray process on lifetime of suspension plasma-sprayed thermal barrier coatings, *J. Therm. Spray Technol.* 27 (2018) 84–97. doi:10.1007/s11666-017-0672-0.
- [174] B. Bernard, L. Bianchi, A. Malié, A. Joulia, B. Rémy, Columnar suspension plasma sprayed coating microstructural control for thermal barrier coating application, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 1081–1089. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2015.11.018.
- [175] R. Moreno Botella, *Reología de suspensiones cerámicas*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2005.
- [176] R. Mondragón, J.E. Juliá, A. Barba, J.C. Jarque, Preparación y caracterización de nanofluidos: Influencia de variables sobre su estabilidad, estado de aglomeración y propiedades físicas, *Boletín La Soc. Española Cerámica y Vidr.* 53 (2014) 101–110. doi:10.3989/cyv.142014.
- [177] D.H. Everett, *Basic principles of colloid science*, Royal Society of Chemistry, United Kingdom, 2007. doi:10.1039/9781847550200.
- [178] R.G. Horn, Surface forces and their action in ceramic materials, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 1117–1135. doi:10.1111/j.1151-2916.1990.tb05168.x.
- [179] G. Schramm, *A practical approach to rheology and rheometry*, 2nd ed., Thermo Haake, Karlsruhe, Germany, 1994. <http://www.polymer.cn/bbs/File/UserFiles/Upload/200904010309415s.pdf>.

- [180] B. V. Velamakanni, J.C. Chang, F.F. Lange, D.S. Pearson, New method for efficient colloidal particle packing via modulation of repulsive lubricating hydration forces, *Langmuir*. 6 (1990) 1323–1325. doi:10.1021/la00097a023.
- [181] J.N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Third Edit, Elsevier, 2011. doi:10.1016/C2009-0-21560-1.
- [182] N. Phan-Thien, N. Mai-Duy, *Understanding viscoelasticity: an introduction to rheology*, third ed., Springer International Publishing, Switzerland, 2017. doi:10.1007/978-3-319-62000-8.
- [183] E. Cañas, M. Vicent, M.J. Orts, E. Sánchez, Bioactive glass coatings by suspension plasma spraying from glycoether-based solvent feedstock, *Surf. Coatings Technol.* 318 (2017) 190–197. doi:10.1016/j.surfcoat.2016.12.060.
- [184] F.J. Galindo-Rosales, Complex fluids and rheometry in microfluidics, in: *Complex Fluid-Fows Microfluid.*, Springer International Publishing, Cham, 2018: pp. 1–111. doi:10.1007/978-3-319-59593-1_1.
- [185] G.M. Whitesides, The origins and the future of microfluidics, *Nature*. 442 (2006) 368–373. doi:10.1038/nature05058.
- [186] P. Guillot, T. Moulin, R. Kötz, M. Guirardel, A. Dodge, M. Joanicot, A. Colin, C.H. Bruneau, T. Colin, Towards a continuous microfluidic rheometer, *Microfluid. Nanofluidics*. 5 (2008) 619–630. doi:10.1007/s10404-008-0273-9.
- [187] C.J. Pipe, G.H. McKinley, Microfluidic rheometry, *Mech. Res. Commun.* 36 (2009) 110–120. doi:10.1016/j.mechrescom.2008.08.009.
- [188] Tosoh Corporation B.V., *Ceramic Materials - Zirconia*, (n.d.). <https://www.tosoheurope.com/our-products/ceramic-materials> (accessed July 8, 2021).
- [189] V. Carnicer, C. Alcazar, E. Sánchez, R. Moreno, Aqueous suspension processing of multicomponent submicronic Y-TZP/Al₂O₃/SiC particles for suspension plasma spraying, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 2430–2439. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2018.01.006.
- [190] V. Carnicer, E. Cañas, M.J. Orts, E. Sánchez, Feasibility of incorporating silica aerogel in atmospheric plasma spraying coatings, *Ceram. Int.* 47 (2021) 26157–26167. doi:10.1016/j.ceramint.2021.06.023.
- [191] H.G. Merkus, *Particle size measurement: fundamentals, practice, quality*, first ed., Springer Science and Business, Switzerland, 2009.
- [192] J. Goldstein, D.E. Newbury, J.R. Michael, N.W.M. Ritchie, J.H.J. Scott, D.C. Joy, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, Third Edit, Springer International Publishing, New York [etc], 2003.
- [193] Formulacion, *Fluidicam Rheo. Rheology on chip*, (2020). <https://www.formulacion.com/en/products-and-technologies/product-range/fluidicam-rheo> (accessed April 26, 2020).
- [194] A. Colin, G. Cristobal, P. Guillot, M. Joanicot, Method and installation for determining rheological characteristics of a fluid, and corresponding identifying method, US Patent: 8104329B2, 2012.
- [195] O. Mengual, G. Meunier, I. Cayré, K. Puech, P. Snabre, Turbiscan MA 2000: Multiple light scattering measurement for concentrated emulsion and suspension instability analysis, *Talanta*. 50 (1999) 445–456. doi:10.1016/S0039-9140(99)00129-0.
- [196] O. Burgos-Montes, R. Moreno, Stability of concentrated suspensions of Al₂O₃-SiO₂ measured by multiple light scattering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 603–610. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.07.044.
- [197] Y. Lu, W. Kang, J. Jiang, J. Chen, D. Xu, P. Zhang, L. Zhang, H. Feng, H. Wu, Study on the stabilization mechanism of crude oil emulsion with an amphiphilic polymer using the β -cyclodextrin inclusion method, *RSC Adv.* 7 (2017) 8156–8166. doi:10.1039/C6RA28528G.
- [198] K. Masters, *Spray drying handbook*, 5th ed, Longman Scientific & Technical, London, United Kingdom, 1991.
- [199] R. Soldati, C. Zanelli, G. Guarini, S. Fazio, M.C. Bignozzi, M. Dondi, Characteristics and rheological behaviour of spray-dried powders for porcelain stoneware slabs, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 4118–

4126. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2018.04.042.
- [200] D. Geldart, E.C. Abdullah, A. Hassanpour, L.C. Nwoke, I. Wouters, Characterization of powder flowability using measurement of angle of repose, *China Particuology*. 4 (2006) 104–107. doi:10.1016/S1672-2515(07)60247-4.
- [201] M. Vicent, E. Bannier, R. Moreno, M.D. Salvador, E. Sánchez, Atmospheric plasma spraying coatings from alumina-titania feedstock comprising bimodal particle size distributions, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 3313–3324. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2013.05.009.
- [202] M. Vicent, E. Bannier, P. Carpio, E. Rayón, R. Benavente, M.D. Salvador, E. Sánchez, Effect of the initial particle size distribution on the properties of suspension plasma sprayed Al₂O₃-TiO₂ coatings, *Surf. Coatings Technol.* 268 (2015) 209–215. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.12.010.
- [203] E. Cañas, M. Vicent, E. Bannier, P. Carpio, M.J. Orts, E. Sánchez, Effect of particle size on processing of bioactive glass powder for atmospheric plasma spraying, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 837–845. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2015.09.039.
- [204] A.P. Gorle, S.S. Chopade, Liquid solid technology: preparation, characterization and applications, *J. Drug Deliv. Ther.* 10 (2020) 295–307. doi:10.22270/jddt.v10i3-s.4067.
- [205] J.F. Gamble, M. Tobyn, R. Hamey, Application of image-based particle size and shape characterization systems in the development of small molecule pharmaceuticals, *J. Pharm. Sci.* 104 (2015) 1563–1574. doi:10.1002/jps.24382.
- [206] M.-N. Pons, J. Dodds, Particle shape characterization by image analysis, in: *Prog. Filtr. Sep.*, Elsevier, 2015: pp. 609–636. doi:10.1016/B978-0-12-384746-1.00015-X.
- [207] B. Toulas, Acero inoxidable AISI 304: Especificaciones y hoja de datos, *Engineeringclicks*. (2018). <https://www.engineeringclicks.com/aisi-304-stainless-steel/> (accessed July 19, 2021).
- [208] ASM Material Data Sheet: AISI Type 304L Stainless Steel, ASM Aerosp. Specif. Met. Inc. (2017). <http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=MQ304A> (accessed July 19, 2021).
- [209] Olympus IMS, Microscopio de escaneo láser 3D LEXT™ OLS5100, (n.d.). <https://www.olympus-ims.com/es/microscopes/laser-confocal/ols5100/> (accessed July 21, 2021).
- [210] B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-ray diffraction*, Third Edit, Upper Saddle River, NJ : Prentice-Hall, New York, 2001.
- [211] V. Pecharsky, *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*, Second Edi, Springer US, USA, 2009. doi:10.1007/978-0-387-09579-0.
- [212] V.J. Esteve Cano, *El método de Rietveld*, Segunda Ed, Publicacions de la Universitat Jaume I, España, 2014.
- [213] E.P. Bertin, *Introduction to X-Ray Spectrometric Analysis*, Springer US, Boston, MA, 1978. doi:10.1007/978-1-4899-2204-5.
- [214] A. Ganvir, C. Kumara, M. Gupta, P. Nylen, Thermal conductivity in suspension sprayed thermal barrier coatings: modeling and experiments, *J. Therm. Spray Technol.* 26 (2017) 71–82. doi:10.1007/s11666-016-0503-8.
- [215] P. Sokołowski, S. Björklund, R. Musalek, R.T. Candidato, L. Pawłowski, B. Nait-Ali, D. Smith, Thermophysical properties of YSZ and YCeSZ suspension plasma sprayed coatings having different microstructures, *Surf. Coatings Technol.* 318 (2017) 28–38. doi:10.1016/j.surfcoat.2017.02.054.
- [216] M.E. Brown, P.K. Gallagher, *Handbook of thermal analysis and calorimetry*, first ed., Elsevier Science B.V., Netherlands, 2003. doi:10.1016/S1573-4374(13)60001-1.
- [217] M. Drajewicz, M. Góral, M. Pytel, J. Sieniawski, Thermophysical properties of selected powders for thermal barrier coatings, *Joural Achiev. Mater. Manuf. Eng.* 55 (2012) 902–906.
- [218] F. Yang, X. Zhao, P. Xiao, Thermal conductivities of YSZ/Al₂O₃ composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 3111–3116. doi:https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.07.007.
- [219] T. Baba, A. Ono, Improvement of the laser flash method to reduce uncertainty in thermal diffusivity

- measurements, *Meas. Sci. Technol.* 12 (2001) 2046–2057. doi:10.1088/0957-0233/12/12/304.
- [220] R. Arauz, Analyzing & testing business unit LFA for thermal diffusivity and conductivity of metals, ceramics and polymers, (n.d.). www.netzsch.com (accessed July 23, 2021).
- [221] R.. Taylor, Thermal conductivity determinations of thermal barrier coatings, *Mater. Sci. Eng. A.* 245 (1998) 160–167. doi:10.1016/S0921-5093(97)00847-2.
- [222] M.P. Arrieta, S. Ferrándiz, J. López Martínez, E. Rayón Encinas, Correlación entre las propiedades macro, micro y nanomecánicas en polímeros termoplásticos biodegradables, *Model. Sci. Educ. Learn.* 9 (2016) 25. doi:10.4995/msel.2016.4581.
- [223] V. Bonache, E. Rayón, M.D. Salvador, D. Busquets, Nanoindentation study of WC–12Co hardmetals obtained from nanocrystalline powders: Evaluation of hardness and modulus on individual phases, *Mater. Sci. Eng. A.* 527 (2010) 2935–2941. doi:10.1016/j.msea.2010.01.026.
- [224] Neurtek Instruments, Adherencia PosiTest AT-A hidráulico automático, (n.d.). <https://www.neurtek.com/es/pintura-recubrimientos/medidor-adherencia-pintura/positest-at-medidor-de-adherencia-hidraulico> (accessed July 29, 2021).

