



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA
MECÁNICA Y MATERIALES

**ESTUDIO DE NUEVAS BARRERAS TÉRMICAS CERÁMICAS
OBTENIDAS MEDIANTE LA TÉCNICA DE PROYECCIÓN
TÉRMICA POR PLASMA ATMOSFÉRICO (APS)**

Presentado ante la Universidad Politécnica de
Valencia como Trabajo Fin de Máster en el
Máster de Mecánica y Materiales.
Por el estudiante Carlos Jiménez Peña.

DIRECTORAS:

DRA. M^a DOLORES SALVADOR MOYA

DRA. M^a AMPARO BORRELL TOMÁS

VALENCIA, SEPTIEMBRE 2014



Agradecimientos

Antes que nada quisiera agradecer principalmente a mis tutoras María Dolores Salvador Moya y Amparo Borrell Tomas por permitirme integrarme en el Instituto de Tecnología de Materiales y colaborar en el proyecto de barreras térmicas, donde he aprendido nuevas tecnologías y nuevos métodos de trabajo. También quiero dar las gracias a Emilio, Álvaro, Rut y David por toda la ayuda que me prestaron en el trascurso del trabajo, y por resolver mis múltiples dudas sin ningún reparo. Todos ellos contribuyeron a hacer más amenos los días en el laboratorio y sin su colaboración, no hubiese sido posible su realización.

A mi familia, quiero agradecer el apoyo constante y toda la confianza que han depositado en mí. A mis padres, por ser una fuente inagotable de consejos y por apoyarme en cuales sean mis decisiones. A mi hermano, por su inestimable compañía y afecto este año en Valencia. Y de entre todos ellos, especialmente a mi madre, Arancha, ella sabe por qué.

A todos mis amigos por dar lo mejor de sí mismos y a Sabrina, por estar siempre presente.

Índice

	pp.
Resumen.....	7
Abstract.....	9
Resum.....	11
Capítulo 1:	
Introducción y Objetivos.....	13
Capítulo 2:	
Fundamentos teóricos.....	17
Turbina de gas.....	17
Barreras térmicas.....	18
Capa de anclaje.....	19
Oxidación de la capa de anclaje.....	21
Capa superior cerámica.....	23
Proyección térmica.....	26
Proyección térmica de recubrimientos nanoestructurados.....	29
Atomización.....	30
Tratamiento térmico de densificación.....	32
Fallo de la TBC por fatiga térmica.....	33
Sinterización de la YSZ.....	34
Tensiones residuales.....	34
Capítulo 3:	
Procedimiento Experimental.....	37
Materiales.....	37
Proyección de las muestras.....	40

Fatiga térmica.....	40
Preparación metalográfica.....	41
Corte de las muestras con sierra de disco.....	41
Corte con hilo de diamante.....	42
Inclusión en resina.....	42
Lapeado.....	42
Microscopía estereoscópica.....	43
Microscopía óptica.....	43
Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	43
Medición de la porosidad y de los espesores.....	44
Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva.....	45
Ensayos de microdureza Vickers.....	46
Ensayos de tenacidad a la fractura.....	47

Capítulo 4:

Resultados Experimentales y Discusiones.....	51
Estudios previos.....	51
Evaluación de los recubrimientos atendiendo exclusivamente al tamaño de partícula en el polvo de proyección.....	55
Evaluación superficial por microscopía estereoscópica.....	55
Evaluación de la sección transversal de la muestra.....	57
Estudio de la porosidad.....	59
Estudio de la dureza.....	60
Estudio del espesor.....	61
Estimación de la tenacidad.....	62
Estudio de la composición química de la TBC.....	62
Sección transversal de la TBC.....	63
Interfase TC-BC.....	64
Interfase Sustrato-BC.....	67
Formación y evolución de grietas y fallos.....	69

Evaluación de los recubrimientos atendiendo exclusivamente a la concentración de sólidos en la suspensión proyectada.....	71
Evaluación superficial por microscopía estereoscópica.....	71
Evaluación de la sección transversal de la muestra.....	72
Estudio de la porosidad.....	72
Estudio de la dureza.....	73
Estudio del espesor.....	74
Estimación de la tenacidad.....	75
Estudio de la composición química de la TBC.....	75
Sección transversal de la TBC.....	75
Interfase TC-BC.....	76
Interfase Sustrato-BC.....	77
Formación y evolución de grietas y fallos.....	78
Evaluación de los recubrimientos atendiendo al efecto de mezcla de tamaños de partícula en la suspensión proyectada.....	80
Evaluación superficial por microscopía estereoscópica.....	80
Evaluación de la sección transversal de la muestra.....	80
Estudio de la porosidad.....	82
Estudio de la dureza.....	82
Estudio del espesor.....	83
Estimación de la tenacidad.....	84
Estudio de la composición química de la TBC.....	84
Sección transversal de la TBC.....	84
Interfase TC-BC.....	85
Interfase Sustrato-BC.....	86
Evolución y formación de grietas y fallos.....	86
Relaciones encontradas para diferentes resultados del estudio en fatiga térmica..	88
Relación entre la porosidad y la microdureza del recubrimiento.....	88
Relación entre el espesor de la capa de anclaje y el espesor de la capa de alúmina sobre el sustrato.....	88

Conclusiones.....	91
Bibliografía.....	95

Resumen

Las barreras térmicas TBCs (del inglés, Thermal Barrier Coatings) son ampliamente utilizadas en aplicaciones aeroespaciales, donde los distintos componentes, como las turbinas de gas o motores diésel, tienen que soportar altas temperaturas. El objetivo de estas barreras es proporcionar una capa con baja conductividad térmica entre la superficie del material y el gas caliente chocante, lo cual permite aumentar la vida en servicio de los componentes, la temperatura de trabajo y, por tanto, la eficiencia de los procesos implicados.

La TBC convencional está formada por: a) una capa superior cerámica conocida, como TC (del inglés, Top Coat) que proporciona el aislamiento térmico y la protección frente a la corrosión y el desgaste y, b) una capa de anclaje, conocida como BC (del inglés, Bond Coat) encargada de aumentar la adherencia entre la TC y el sustrato y, también de actuar como fuente de aluminio para hacer posible la formación de una capa de alúmina durante el servicio de la TBC por efecto de la temperatura, conocida como TGO (del inglés, Thermal Grown Oxide).

Resultados previos del grupo de investigación donde se ha realizado este trabajo de Master, establecieron que la composición óptima de la BC era de NiCoCrAlY. Por lo tanto, partiendo de esta composición y usando diferentes TC de circonita estabilizada con itria, denominada YSZ (del inglés, Yttria Stabilized Zirconia), el objetivo del presente trabajo ha consistido en estudiar y caracterizar las TBCs frente a condiciones de fatiga térmica, centrándose en el análisis de los diferentes parámetros que las componen.

Las TBCs se forman a partir de las suspensiones de polvos de YSZ depositados por medio de la técnica de proyección térmica por plasma atmosférico APS (del inglés, Atmospheric Plasma Spray). Esta técnica, económicamente rentable, se utiliza frecuentemente en sectores industriales. Una vez obtenidas las TBCs, formadas a partir de YSZ con distintos tamaños de partícula (nano y submicrométrico) y diferentes concentraciones (10% y 30% en volumen), éstas se sometieron a distintos ensayos de fatiga térmica en un horno cíclico

(hasta 950 °C). Estas TBCs se caracterizaron microestructural, morfológica y composicionalmente, empleando técnicas de microscopía óptica y electrónica de barrido, y se realizaron ensayos mecánicos de indentación y microanálisis de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva.

Los resultados indican que las TBCs, una vez sometidas a todos los ciclos de fatiga térmica, no presentan delaminaciones importantes salvo en los bordes de las muestras. Sin embargo, los recubrimientos formados a partir de suspensiones del 10% en volumen y constituidos por partículas del mismo tamaño (bien nanométrico, bien submicrométrico), presentan propiedades mecánicas (dureza y tenacidad) superiores a las del resto de recubrimientos. Otro dato importante es que el crecimiento de la capa TGO es de carácter parabólico en todos los casos, aunque su tamaño relativo respecto al de la TC es menor (y, por tanto, más estable) en los recubrimientos formados exclusivamente por partículas nanoestructuradas.

Abstract

Thermal Barrier Coatings (TBCs) are widely used in aerospace industry, where the different components, such as gas turbines or diesel motors, have to withstand extremely high temperatures. The aim of these barriers is to provide a layer with low thermal conductivity between the material surface and the hot gases, allowing to increase the lifespan of the materials, the working temperature and the efficiency of the processes involved.

Conventional TBC is formed by: a) an upper ceramic layer or Top Coat (TC) which provides thermal insulation and protection against corrosion and wear and b) a Bond Coat (BC) responsible for increasing the adhesion between TC and the substrate, as well as for acting as an aluminum source to help forming an α -alumina layer during the TBC lifespan as a result of temperature, known as Thermal Grown Oxide (TGO).

Previous results from the research group, where this master thesis was carried out, established that the optimal BC composition was NiCoCrAlY. Therefore, taking this composition as a starting point and using different TC of zirconia stabilized with Yttria, known as Yttria Stabilized Zirconia (YSZ), the aim of the present work is to study and characterize TBCs under conditions of thermal fatigue, focusing on the analysis of the different parameters involved.

TBCs are formed by projecting YSZ powder suspensions using the Atmospheric Plasma Spray technique (APS). This technique, less costly than others, is widely used in industrial sectors. Once TBCs were obtained, formed from YSZ powder suspensions of various particle sizes (nano and submicrometric) and with different concentrations (10 or 30 % vol), they were subjected to different thermal fatigue assays in a cyclic oven (up to 950 °C). The microstructure, composition and morphology of these TBCs were assessed by optical and scanning electron microscopy, and mechanical essays of

indentation as well as microanalysis by energy dispersive X-ray spectrometry were also carried out.

Results show that TBCs, after all the thermal cycles, do not present delaminations of any significance except at the edges. However, the coatings formed from 10% suspensions in volume and made up of particles of the same size (either nanometric or submicrometric) display mechanical properties (hardness and strength) higher than the rest of coatings. Another important fact is that the growth of the TGO layer is parabolic in all cases, though its relative size to that of TC is lower (and therefore more stable) in coatings composed exclusively of nanostructured particles.

Resum

Les barreres tèrmiques (TBCs, de l'anglès Thermal Barrier Coatings) són àmpliament utilitzades en aplicacions aeroespacials, on els diferents components, com les turbines de gas o motors dièsel, han de suportar altes temperatures. L'objectiu d'aquestes barreres és proporcionar una capa amb baixa conductivitat tèrmica entre la superfície del material i el gas calent xocant, la qual cosa permet augmentar la vida en servei dels components, la temperatura de treball i, per tant, l'eficiència dels processos implicats.

La TBC convencional està formada per: a) una capa superior ceràmica (TC, de l'anglès, Top Coat) que proporciona l'aïllament tèrmic i la protecció enfront de la corrosió i el desgast i, b) una capa d'ancoratge (BC, de l'anglès, Bond Coat) encarregada d'augmentar l'adherència entre la TC i el substrat i, també d'actuar com a font d'alumini per fer possible la formació d'una capa de α -alúmina durant el servei de la TBC per efecte de la temperatura, coneguda com TGO (de l'anglès, Thermal Grown Oxide).

Resultats previs del grup de recerca on s'ha realitzat aquest treball de màster, van establir que la composició òptima de la BC era de NiCoCrAlY. Per tant, partint d'aquesta composició i usant diferents TC de zircona estabilitzada amb ítria, anomenada YSZ (de l'anglès, Yttria stabilized Zirconia), l'objectiu del present treball ha consistit en estudiar i caracteritzar les TBCs enfront de condicions de fatiga tèrmica, centrant-se en l'anàlisi dels diferents paràmetres que les componen.

Les TBCs es formen a partir de les suspensions de pols de YSZ depositats per la tècnica de projecció tèrmica per plasma atmosfèric (APS, de l'anglès Atmospheric Plasma Spray). Aquesta tècnica, econòmicament rentable, s'utilitza freqüentment en sectors industrials. Un cop obtingudes les TBCs, formades a partir de YSZ amb diferents partícules (nano i submicromètriques) i diferents concentracions (10% o 30% en volum), aquestes es van sotmetre a diferents assaigs de fatiga tèrmica en un forn cíclic (fins a 950 °C). Aquestes TBCs s'han caracteritzat microestructuralment, morfològica i composicionalment,

emprant tècniques de microscòpia òptica i electrònica de rastreig, s'han realitzat assajos mecànics de indentació, i també microanàlisis de fluorescència de raigs X per energia dispersiva.

Els resultats indiquen que les TBCs, una vegada sotmeses a tots els cicles de fatiga tèrmica, no presenten delaminacions importants excepte en les vores de les mostres. No obstant això, els recobriments formats a partir de suspensions del 10% en volum i constituïts per partícules del mateix tamany (bé nanomètrica, bé submicromètrica), presenten propietats mecàniques (duresa i tenacitat) superiors a les de la resta de recobriments. Una altra dada important és que el creixement de la capa TGO és de caràcter parabòlic en tots els casos, encara que la seva grandària relativa respecte al de la TC és menor (i per tant, més estable) en els recobriments formats exclusivament per partícules nanomètriques.

I. Introducción y Objetivos

Las barreras cerámicas fueron consideradas por primera vez a finales de los años 40 y 50 [1]. El desarrollo para conseguir una mayor potencia y rendimiento en los motores de aeronaves supuso un aumento de la temperatura en las secciones calientes de estos motores y en las turbinas. Se han desarrollado varias generaciones de superaleaciones a lo largo de los últimos 30 años para hacer posible el aumento de la temperatura a la entrada de la turbina. Sin embargo, este avance está limitado por el límite de tensión de rotura, la protección de la superficie y la temperatura de fusión de las superaleaciones. Por otro lado, la cantidad de aire para refrigerar que se puede utilizar en motores de alto rendimiento está limitada. El uso de recubrimientos de barreras térmicas (Thermal Barrier Coatings o TBCs) tiene el potencial de mejorar el comportamiento de los motores en aviación, proporcionando una capa de aislamiento térmico entre el gas caliente y el componente. Esto permite aumentar la vida en servicio de los componentes, la temperatura de trabajo y por tanto la eficiencia de los procesos. Por ejemplo, con la tecnología actual una capa de TBC de 250 μm de espesor puede reducir la temperatura del metal entre 111 y 167 K [2].

Desde mediados de los años 70, las TBCs aumentaron con éxito la vida de componentes sometidos a altas temperaturas, pero fue la utilización del recubrimiento de ZrO_2 -12 Y_2O_3 (conocido como YSZ)/NiCrAlY en las palas de la turbina J-75 (Figura 1.1) lo que marcó el principio de la nueva era de las TBCs modernas [3].

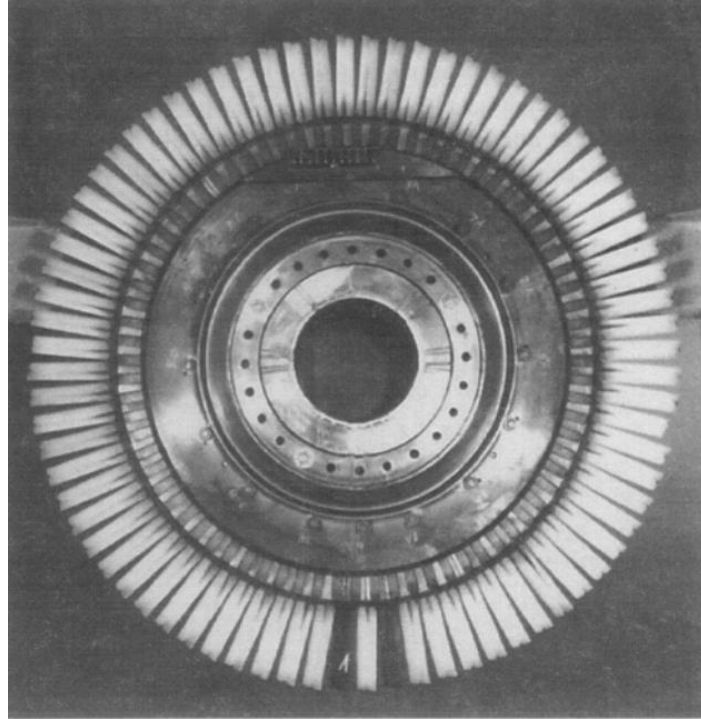


Figura 1.1 Turbina J-75 con álabes recubiertos por YSZ/ NiCrAlY.

Suele haber dos procedimientos para aplicar la barrera de YSZ. Uno es la electrodeposición química en fase vapor (EB-PVD), y el otro es la proyección por plasma atmosférico (APS). Las barreras de YSZ preparadas por EB-PVD se usan para componentes muy pequeños, como palas y álabes en turbinas aeroespaciales.

Los recubrimientos APS de YSZ producen capas con menor conductividad térmica y menor coste de procesado, por lo que se utilizan ampliamente en cámaras de combustión y en las palas de turbinas de generación de potencia estacionarias.

En el proceso de proyección térmica por plasma, el polvo que alimenta el spray se calienta, y se acelera a altas velocidades en el chorro de plasma. Este polvo fundido y acelerado impregna el sustrato y se solidifica rápidamente formando una microestructura característica de “gotas aplastadas” (o splats). Las propiedades de la barrera térmica dependen de las condiciones de procesado, y de los parámetros de spray del polvo usado [4].

Recientemente se ha estudiado la aplicación de polvos nanoestructurados para la formación de TBCs por APS debido a que la estructura nanométrica presenta mejoras en las propiedades físicas y mecánicas [5].

Los recubrimientos de circonita son generalmente materiales frágiles sometidos constantemente a esfuerzos y tensiones debido a los grandes cambios de temperatura y presión que experimentan permanentemente las turbinas, y pueden fallar por fatiga térmica. Por esta razón, es importante estudiar el comportamiento de estos recubrimientos cuando se ven sometidos a estas condiciones.

El objetivo principal de esta tesis de Máster es estudiar el comportamiento frente a fatiga térmica de distintas barreras térmicas producidas a partir de polvos de tamaño nano y submicro con diferentes parámetros de proyección.

Para llevar a cabo el estudio térmico, se simulan ciclos térmicos en un horno de fatiga térmica Energon S.L H-EC/14. Las barreras se caracterizan microestructuralmente mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido junto a ensayos de microdureza y tenacidad, y análisis mediante EDX.

Para alcanzar el objetivo principal se han planteado una serie de pasos durante la investigación para ordenar el trabajo a realizar. Estos son:

- Evaluación atendiendo a la microestructura de los recubrimientos y estimación del número de ciclos térmicos y temperatura de los ensayos.
- Aplicación de los ciclos térmicos con parámetros previamente establecidos en el horno de fatiga térmica.
- Selección de muestras para llevar a cabo un estudio comparativo atendiendo a los siguientes factores: tamaño de partícula del polvo utilizado (nanométrico o submicrométrico), concentración de polvos en la disolución proyectada y efecto de la mezcla de partículas con distinto tamaño.
- Caracterización microestructural, evaluación de la porosidad y el espesor de los recubrimientos a lo largo de las distintas fases del ciclado térmico.

- Caracterización de las propiedades mecánicas de los recubrimientos mediante técnicas de micro-indentación: evaluación de la dureza y tenacidad a la fractura.
- Análisis del tamaño y la composición de la formación de óxidos sobre la capa de anclaje en la barrera térmica, y de los efectos asociados a su formación y crecimiento.

II. Fundamentos teóricos

2.1. Turbina de gas

La turbina de gas, también llamada turbina de combustión, es una máquina que produce un movimiento rotatorio mediante la compresión y el calentamiento de un flujo de gas. Este movimiento rotario puede ser utilizado para producir energía eléctrica a partir de bobinas o para provocar la rotación de una hélice para generar el empuje necesario en una aeronave.

La turbina de gas normalmente consta de los siguientes elementos principales: un compresor de aire, una cámara de combustión y la propia turbina. También dispone de varios dispositivos auxiliares que dependen de las características de la velocidad y de la relación peso-potencia.

En el funcionamiento de la turbina (Figura 2.1) de gas, el aire entra por el canal de admisión y es comprimido en el compresor. Después se dirige a la cámara de combustión donde también está entrando combustible a un caudal constante, por lo que una vez iniciado el proceso de combustión (utilizando, por ejemplo, una chispa) éste se mantiene de forma continuada. El aire calentado mediante la cámara de combustión se expande a través de toberas y alcanza una velocidad elevada. Esta energía cinética es cedida en parte a los álabes de la turbina y provoca la rotación del eje de la turbina que será donde se obtendrá un trabajo (ya sea directamente mecánico o eléctrico a través de bobinas).

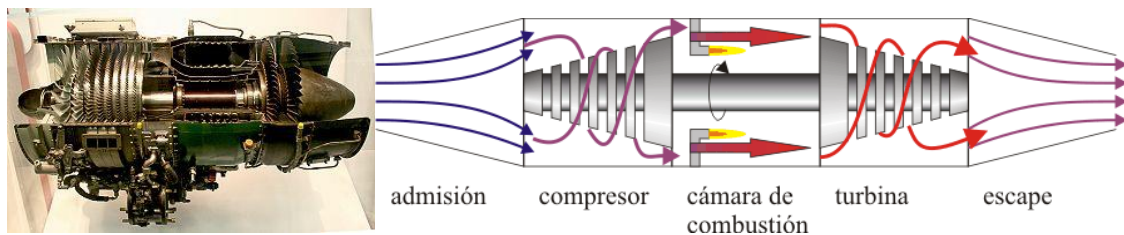


Figura 2.1. Turbina y esquema de funcionamiento.

El ciclo Brayton (o Joule) ideal modela el comportamiento termodinámico de la turbina de gas. En este ciclo el rendimiento se puede expresar mediante la siguiente relación [6]:

$$\eta = 1 - \frac{T_A}{T_B} \quad (1.1)$$

donde T_A es la temperatura a la entrada de la turbina y T_B es la temperatura a la salida del compresor. Por tanto, si se quiere obtener un mayor rendimiento, la temperatura en la cámara de combustión debe ser lo más alta posible. Sin embargo, la temperatura máxima en la cámara de combustión está limitada por las características de los materiales utilizados en los componentes de la turbina, ya que reciben el gas caliente de la cámara de combustión. Estos materiales deben soportar altas temperaturas al mismo tiempo que son sometidos a altas presiones. La aplicación de los recubrimientos cerámicos conocidos como barreras térmicas o TBCs (Thermal Barrier Coatings) sobre las aleaciones de la cámara de combustión permitiría aumentar la temperatura y conseguir un rendimiento mayor.

2.2. Barreras térmicas

Las barreras térmicas consisten en un recubrimiento cerámico sobre un sustrato que le proporciona un aislamiento térmico y previene su corrosión. Las TBCs se depositan en diferentes zonas de las turbinas de gas para incrementar la temperatura de entrada con el consecuente aumento de la eficiencia y la reducción de gastos y problemas asociados a la refrigeración [7]. Las TBC pueden provocar un gradiente de temperatura entre el sustrato y la zona de trabajo de hasta 170 °C para recubrimientos de 150 μm de espesor [8].

Están formadas normalmente por cuatro partes (Figura 2.2): (1) un sustrato metálico que es el que proporciona las características mecánicas al componente, (2) una capa de anclaje (BC- Bond Coat) que se aplica sobre al sustrato y que es resistente a la oxidación,

(3) una capa que crece por la oxidación al estar en servicio (TGO – Thermal Grown Oxide), y (4) una capa superior cerámica (TC – Top Coat) con propiedades aislantes.

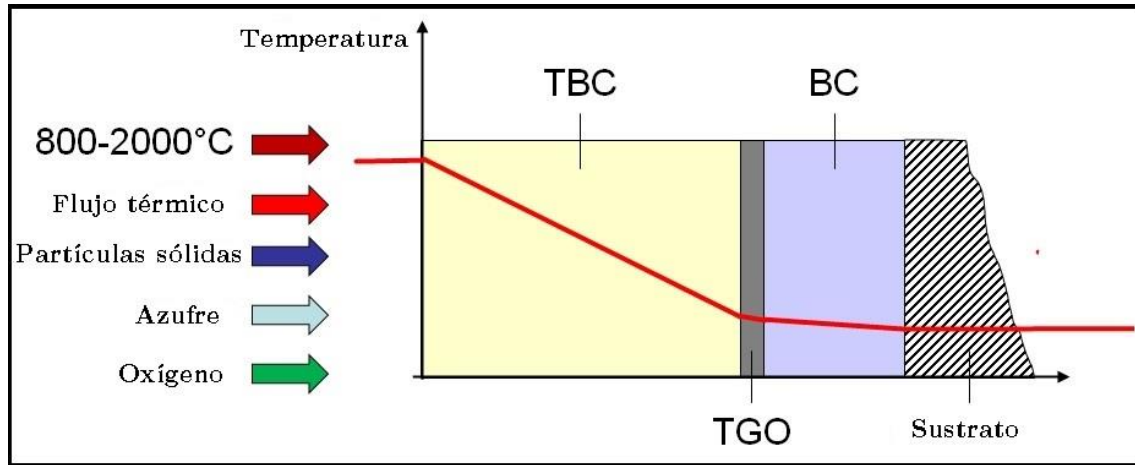


Figura 2.2. Esquema de funcionamiento de una barrera térmica.

2.2.1. Capa de anclaje

La capa de anclaje proporciona una protección al material base frente a la oxidación y a la corrosión de los gases calientes, debido a la formación de la TGO durante las condiciones de servicio. La capa de anclaje también permite la adhesión entre el sustrato y la TC. Existen dos grupos principales de capas de anclaje: recubrimientos producidos por difusión de aluminio, llamados aluminuros, y recubrimientos de MCrAlY. Las TBC proyectadas por APS normalmente utilizan la capa de anclaje de MCrAlY mientras que en TBCs producidas por EB-PVD se utilizan ambas. Las dos capas de anclaje presentan una gran concentración de Al que permite la formación estable de una TGO formada por Al_2O_3 . La TGO de alúmina tiene una velocidad de crecimiento baja, una densa estructura hexagonal compacta que es estable desde temperatura ambiente hasta su punto de fusión (2072 °C). También se utilizan TGOs de Cr_2O_3 para proteger de la corrosión entre 650 y 750 °C, pero éstas ofrecen menos protección por encima de los 850 °C. La Figura 2.3 representa la relación cualitativa entre la resistencia a la oxidación de diferentes tipo de capas de anclaje, el contenido en Cr y la resistencia a la corrosión.

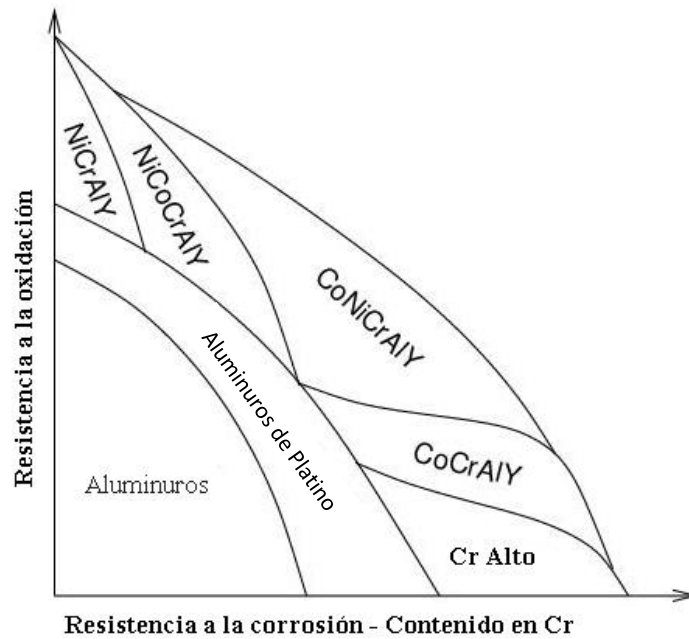


Figura 2.3. Relación entre la resistencia, el contenido en Cr y la resistencia a la corrosión para distintos tipos de BC.

Además de la protección frente a la corrosión y a la oxidación, la capa de anclaje es dúctil a altas temperaturas y compensa significativamente las diferentes expansiones térmicas de la capa cerámica y del sustrato [9].

La “M” en MCrAlY puede representar Ni o Co, o bien una combinación de ambos. Las muestras analizadas en este trabajo tienen una capa de anclaje precisamente con esa combinación de Ni y Co. El recubrimiento clásico de NiCoCrAlY presenta una proporción de Co de un 20-22 % en peso, para provocar un comportamiento dúctil a menores temperaturas e incrementar la resistencia a la fluencia [10]. Además, el Co afecta a la microestructura presente, aumentando el rango de la fase β -NiAl + γ -Ni en solución sólida. El Co substituye al Ni en la fase γ y por tanto hay más cantidad de Ni que puede ser disuelta en la fase β . El contenido en Al de un 8-13% en peso garantiza la formación predominante de una capa densa y adherente de alúmina, mientras que el contenido en Cr se mantiene por debajo del 20% en peso. El contenido de Y en el NiCoCrAlY es normalmente del 1% en peso, que mejora la adherencia de la capa de óxido [11].

2.2.2. Oxidación de la capa de anclaje

Bajo condiciones normales de servicio en una turbina, los componentes con TBCs están expuestos a la oxidación de la capa de anclaje. El transporte continuo de iones oxígeno a través de la capa cerámica es la fuente de esta oxidación. La formación resultante de una capa compacta conocida como TGO a lo largo de la interfase TC-BC proporciona una alta resistencia a la oxidación. Por otro lado, el crecimiento de la TGO origina tensiones de compresión (hasta 3GPa a temperatura ambiente) lo que induce tensiones de tracción fuera de plano que generan grietas de delaminación paralelas a la interfase TC-BC [12] donde hay curvatura en la capa de anclaje. El fallo ocurre normalmente durante el enfriamiento porque la diferencia térmica entre la capa superior, la TGO y la capa de anclaje genera tensiones de compresión adicionales. Por esta razón, la morfología, la adherencia y las tensiones en la TGO son cuestiones importantes en la evaluación de la TBC y en la predicción de su vida.

En un sistema TBC la oxidación de la capa de anclaje está determinada por su composición química [12]. Para el NiCoCrAlY, la capa TGO consiste principalmente en Al_2O_3 , que puede estar en fase α , δ , θ o γ . La fase estable α y de crecimiento lento se origina por encima de los 900 °C mientras que las otras 3 fases son metaestables y por tanto consideradas como óxidos transitorios.

La velocidad de crecimiento de la capa de óxido está controlada por el transporte de oxígeno a través de los bordes de grano hacia la interfase TGO – Capa de anclaje (oxidación interna [13]), y por la difusión de los cationes Al hacia la interfase Capa cerámica – TGO por los bordes de grano para reaccionar con los aniones de oxígeno (oxidación externa [14]) (Figura 2.4). La oxidación interna puede provocar la expansión volumétrica de la capa de óxido y tensiones de compresión importantes (de 1-2 GPa [15]), e influye en la adhesión de esta capa de óxido.

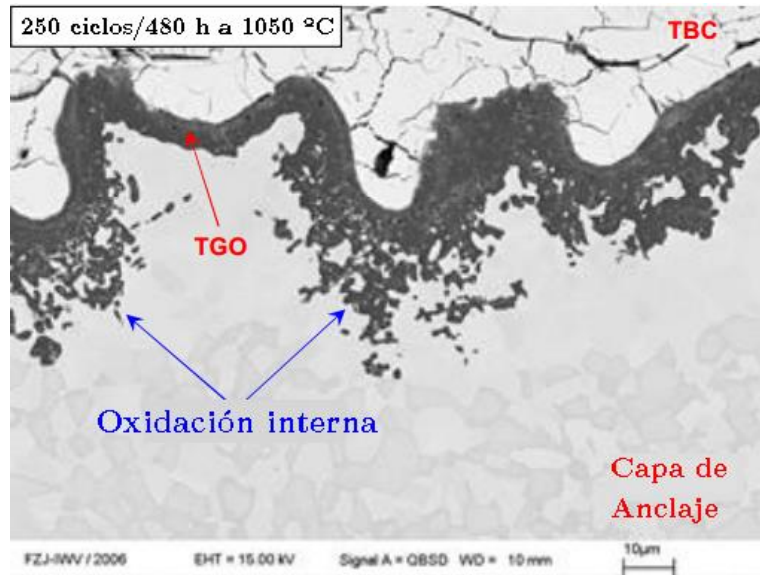


Figura 2.4. Óxidos formados en la capa de anclaje.

De acuerdo con el mapa de óxido de la Figura 2.5 [16], las capas de anclaje MCrAlY con menos de un 5% en peso de Al ya no forman la capa protectora de Al_2O_3 . Cuando se alcanza el valor mínimo de contenido en Al en el NiCoCrAlY requerido para formar la capa de alúmina, también se forman óxidos menos protectores de Ni y Cr.

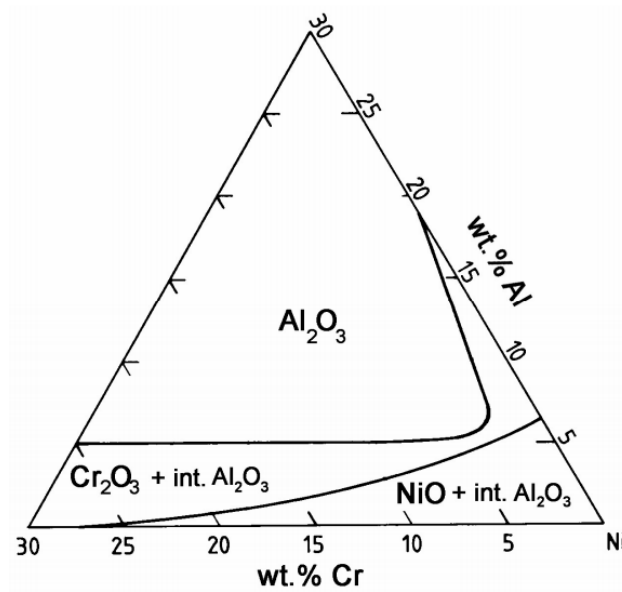


Figura 2.5. Mapa de óxido para NiCoCrAlY.

2.2.3. Capa superior cerámica

La capa superior es la que aporta las propiedades aislantes. Para poder resistir altas cargas térmicas y mecánicas durante el servicio, los materiales de las barreras cerámicas deben cumplir las siguientes condiciones:

- (1) Alto punto de fusión.
- (2) Ausencia de transformación de fase entre la temperatura ambiente y la temperatura de trabajo.
- (3) Baja conductividad térmica.
- (4) Químicamente inerte.
- (5) Dilatación térmica coincidente con el sustrato metálico.
- (6) Baja tasa de sinterización de la microestructura porosa [17].

Algunos de los materiales adecuados y que se utilizan en TBCs se muestran en la Tabla 2.1 [18], junto con algunas de sus ventajas e inconvenientes.

El dióxido de zirconio tiene una baja conductividad térmica a elevada temperatura (Figura 2.6) y tiene un alto coeficiente de dilatación térmica ($9 \cdot 10^{-6}$ - $11.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [19] que es muy próximo al de los sustratos metálicos utilizados.

Material	Ventajas	Inconvenientes
7-9 YSZ	<ol style="list-style-type: none"> 1) Alto coeficiente de dilatación térmica 2) Baja conductividad térmica 3) Alta resistencia al choque térmico 	<ol style="list-style-type: none"> 1) Sinterización por encima de los 1473 K 2) Transformación de fase a los 1443 K 3) Corrosión 4) Alta difusión de oxígeno
Mullita	<ol style="list-style-type: none"> 1) Alta resistencia a la corrosión 2) Baja conductividad térmica 3) Buena resistencia al choque térmico por debajo de 1273 K 4) Baja difusión de oxígeno 	<ol style="list-style-type: none"> 1) Cristalización (1023-1273 K) 2) Coeficiente de dilatación térmica bajo
Alúmina	<ol style="list-style-type: none"> 1) Alta resistencia a la corrosión 2) Dureza elevada 3) Baja difusión de oxígeno 	<ol style="list-style-type: none"> 1) Transformación de fase (1273 K) 2) Alta conductividad térmica 3) Coeficiente de dilatación térmica bajo
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	<ol style="list-style-type: none"> 1) Alta estabilidad térmica 2) Baja conductividad térmica 3) Baja sinterización 4) Baja difusión de oxígeno 	<ol style="list-style-type: none"> 1) Coeficiente de dilatación térmica relativamente bajo.
Silicatos	<ol style="list-style-type: none"> 1) Baratos y accesibles 2) Alta resistencia a la corrosión 	<ol style="list-style-type: none"> 1) Descomposición en ZrO_2 y SiO_2 durante la proyección térmica 2) Coeficiente de dilatación térmica bajo

Tabla 2.1. Ventajas e inconvenientes de distintos materiales para su aplicación en TBCs.

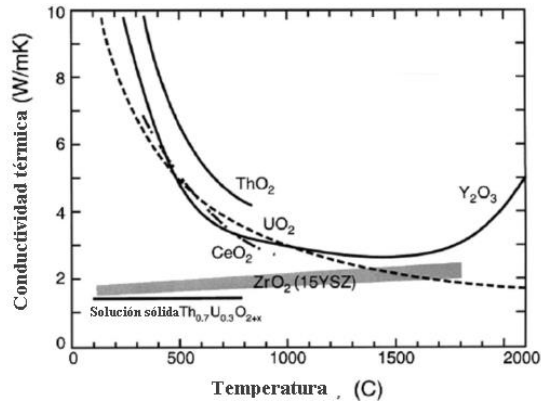


Figura 2.6. Conductividad térmica de distintos materiales cerámicos.

En función de la temperatura, el ZrO₂ puro presenta diferentes estructuras cristalinas como se puede observar en el diagrama ZrO₂– Y₂O₃ (Figura 2.7) [20]. Entre su punto de fusión (2680 °C) y 2370 °C la circona pura tiene una estructura cúbica. La estructura tetragonal es estable entre 2370 °C y 1170 °C. Durante el enfriado hasta temperaturas por debajo de los 1170 °C tiene lugar una transformación martensítica a la fase monoclinica con una expansión volumétrica de alrededor del 4% [19]. Para impedir esto, se añaden óxidos como Y₂O₃, CaO, Sc₂O₃, Yb₂O₃ o MgO a la circona para estabilizar la fase cúbica o tetragonal.

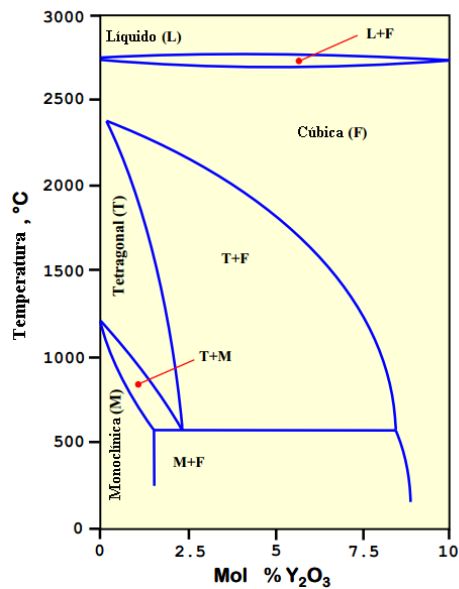


Figura 2.7. Diagrama de fases para el YSZ.

Los primeros sistemas TBCs modernos, creados en el Lewis Research Center de la NASA, utilizaban capas relativamente densas de circona estabilizada con itrio (YSZ) y presentaban un buen comportamiento [21], lo que provocó el posterior desarrollo e investigación de las TBCs de YSZ. El número que precede al término YSZ representa el porcentaje en peso de Y_2O_3 en el ZrO_2 . El 7-8 YSZ es el material más estudiado y utilizado en TBCs ya que proporciona el mejor comportamiento (Figura 2.8) [22] en aplicaciones a altas temperaturas como motores diésel [23] y turbinas de gas [24].

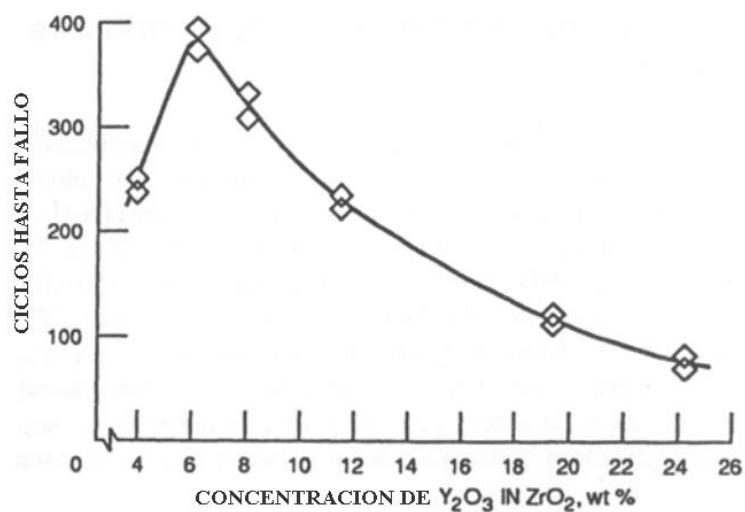


Figura 2.8. Número de ciclos hasta fallo en función de la concentración de Y_2O_3 en la circona.

2.3. Proyección térmica

La proyección por plasma es una técnica relativamente barata para producir recubrimientos cerámicos de YSZ. Dentro de las técnicas de proyección ésta trabaja con mayores temperaturas de procesamiento y con más materiales debido a que permite operar con gases inertes, por lo que se usa con materiales tradicionalmente difíciles de procesar como los materiales cerámicos.

La proyección por plasma se puede subdividir en tres categorías:

- a) Plasma atmosférico (APS).
- b) Plasma al vacío (VPS) o plasma de baja presión.

c) Plasma en atmósfera controlada (CAPS).

Cada categoría se distingue por el nivel de interacción entre el plasma y los materiales usados para la proyección con la atmósfera donde se realiza el proceso, y por tanto afecta a la microestructura y las propiedades del material proyectado. La mayoría de los sistemas para proyección por plasma comerciales utilizan un arco eléctrico no transferido (el arco no se establece en el sustrato) en corriente continua para calentar los gases a temperaturas de 25000 K, produciendo proyecciones de plasma a un rango de temperaturas de entre 3000 K y 15000 K. A estas temperaturas, los gases plasmógenos (Ar, H₂, He o N₂) se disocian e ionizan, formando una mezcla de iones positivos y electrones conforme se transfiere la energía proveniente del arco eléctrico.

La estructura de una pistola de plasma se representa en la Figura 2.9. Consiste en un cátodo de wolframio cilíndrico que emite electrones cuando se calienta por el arco eléctrico localmente concentrado y que está dentro de una boquilla de cobre refrigerada por agua. Los electrones emitidos por el cátodo van al ánodo de la boquilla debido a la diferencia de potencial aplicada, que suele estar entre 30 y 80 V. Los gases plasmógenos se inyectan entre el ánodo y el cátodo, se disocian e ionizan y son expandidos hacia la atmósfera por la boquilla como un jet de plasma subsónico o supersónico, dependiendo del diseño de la boquilla y del ratio de las presiones.

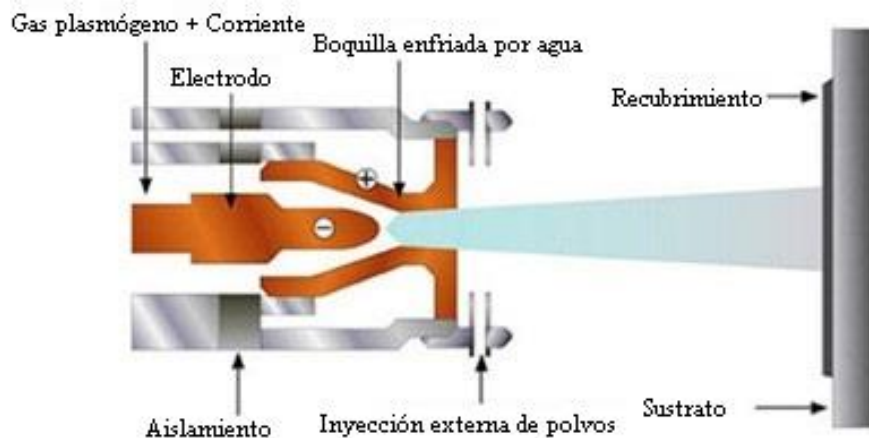


Figura 2.9. Esquema de funcionamiento del proceso de proyección térmica.

Los polvos se inyectan en el jet de plasma externamente, utilizando un tubo que dirige el flujo de polvos radialmente hacia el jet caliente justo después de que salga de la boquilla, o bien internamente por medio de canales de alimentación dentro de las paredes de la boquilla. La proyección interna provoca mayores tiempos de residencia del polvo y mayores temperaturas por lo que se mejora el fundido de las partículas, aunque el diseño de la boquilla suele ser más complicado [24].

Los parámetros más relevantes que pueden influir en la microestructura final del recubrimiento son: densidad del polvo cerámico, tamaño de las partículas, morfología de las partículas, punto de fusión (los polvos pueden no fundirse completamente), temperatura, velocidad de las partículas, etc. El sustrato se suele precalentar a una temperatura baja entre 100 °C y 300 °C. El espesor de los recubrimientos proyectados por plasma puede alcanzar varios milímetros. Sin embargo las TBCs por APS suelen tener un espesor por debajo de 0.5 mm.

Normalmente, los recubrimientos por plasma presentan una morfología laminar de “splats” proyectados (Figura 2.10) [25, 26]. Los bordes entre splats, los huecos y grietas están en su mayoría orientados paralelamente a la interfase con la capa de anclaje. Estos valores pueden alcanzar unos valores de porosidad de hasta un 25% en volumen [27].

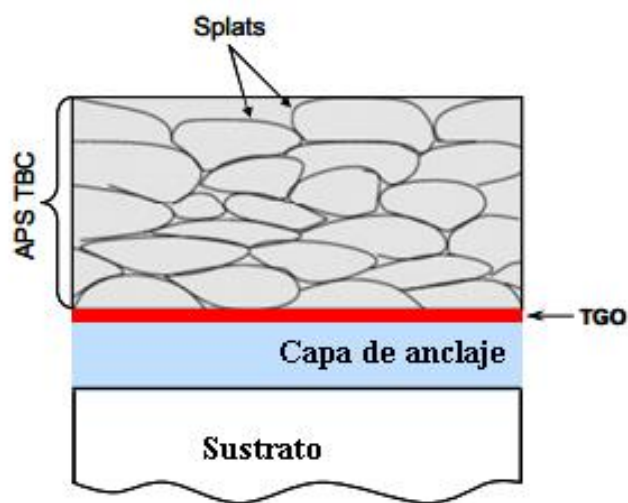


Figura 2.10. Estructura de Splats en la TBC.

Esta concentración de poros, grietas intra-inter splat, junto con la propia morfología de los mismos tiene como consecuencia una reducción en la conductividad térmica de la capa de YSZ. Los recubrimientos por plasma de YSZ tienen una conductividad térmica de alrededor de $0.8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, que es bastante menor que la de la YSZ totalmente densificada ($2.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). La porosidad también afecta a los valores de rigidez del recubrimiento como se puede observar en la Figura 2.11 [28].

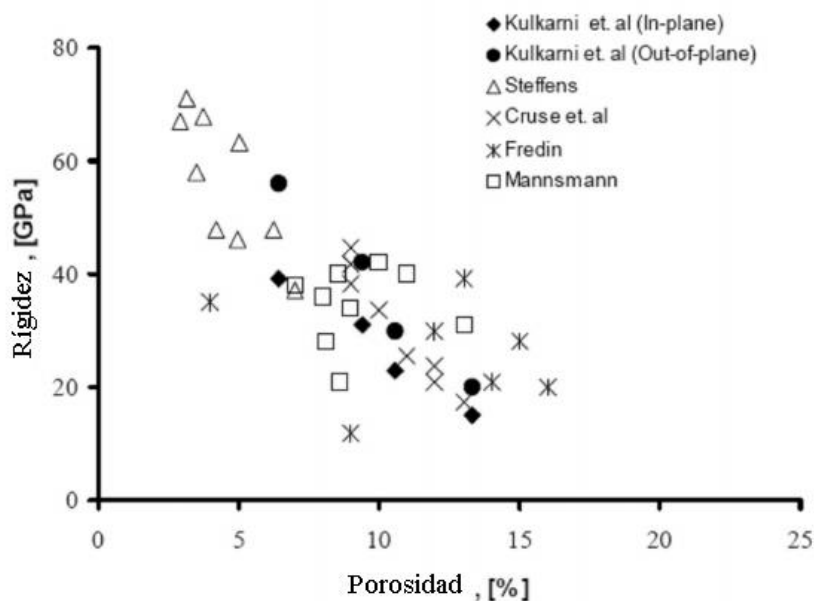


Figura 2.11. Relación entre la porosidad y la rigidez de la capa cerámica.

2.4. Proyección térmica de recubrimientos nanoestructurados

Para producir recubrimientos nanoestructurados por proyección térmica, no basta con sustituir el polvo de alimentación convencional (micrométrico) por nanopartículas, sino que existen dificultades adicionales.

El polvo convencional de proyección tiene un tamaño de partícula entre 5 y 100 μm . Las partículas de un tamaño inferior a 100 nm no pueden ser proyectadas directamente ya que el polvo no puede salir de la tolva de alimentación debido a su bajo peso. El polvo, tan extremadamente fino, puede incluso obstruir los tubos de alimentación e impedir su llegada hasta la antorcha de la pistola de plasma. Para inyectar partículas individuales

tan pequeñas en el plasma se necesitaría un alto flujo del gas portador, lo que puede producir la desestabilización del plasma.

Por otro lado, las partículas nanométricas tienden a presentar bajos niveles de inercia a la hora de penetrar las capas estancadas en el sustrato, lo que da lugar a un proceso de deposición poco eficiente.

Por tanto, para poder proyectar el polvo nanométrico, éste debe de ser aglomerado en gránulos de tamaño micrométrico y proyectado posteriormente (Figura 2.12). Uno de los métodos más habituales es la atomización. Dada la porosidad relativamente elevada de los gránulos obtenidos por atomización y en función de la naturaleza del material empleado, en ocasiones es necesario incorporar una etapa posterior de tratamiento térmico. El proceso global (aglomeración de las partículas y los posteriores tratamientos térmicos) se conoce como proceso de reconstitución [29].

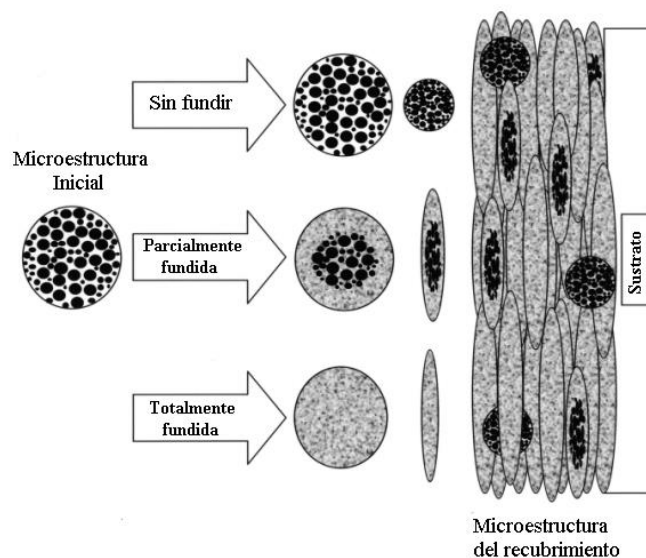


Figura 2.12. Proyección de polvos reconstituidos.

2.4.1. Atomización

El proceso de atomización spray-drying es un proceso muy conocido en la industria, en el que el flujo del material de partida se transforma en polvo seco por pulverización de

este material en un medio caliente. El material de partida puede ser una suspensión acuosa que utiliza como gas de secado o una suspensión en disolvente orgánico, normalmente etanol, que utiliza nitrógeno como gas de secado [30].

La formación de un gránulo durante el secado por atomización es un proceso complejo. En la bibliografía [31] se propone un mecanismo simplificado del proceso que consta de cuatro pasos, ilustrados en la Figura 2.13.

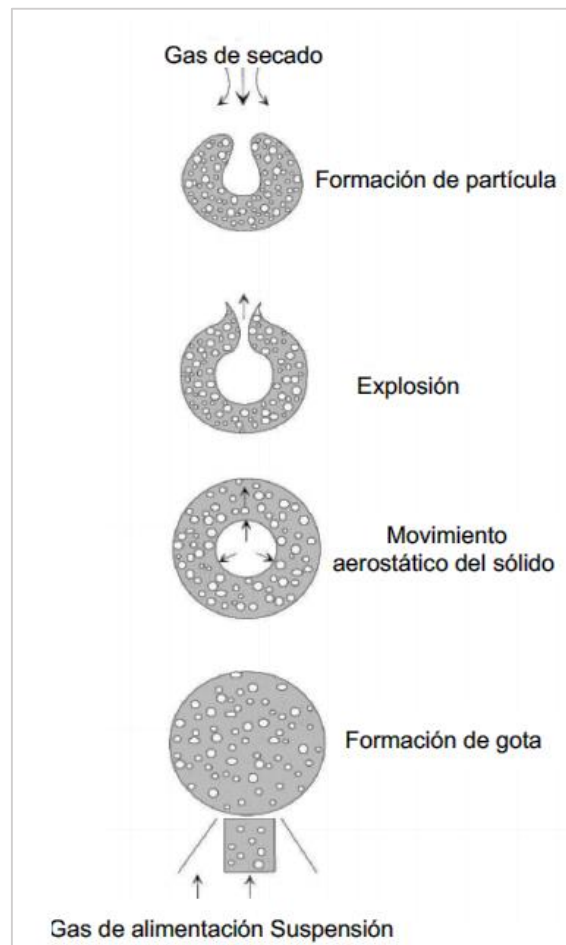


Figura 2.13. Pasos en la formación de un gránulo durante el secado por atomización.

El gas de secado se introduce por el techo en la cámara de secado. Cuando la suspensión está dentro de la cámara de secado se separa en pequeñas gotas por la presión del gas de alimentación o de la propia boquilla de presión. Tras un periodo muy breve, necesario para que las gotas equilibren su temperatura con la del aire, las gotas se contraen por la

evaporación del disolvente. El líquido se mueve desde el interior hacia el exterior de la gota durante este proceso y las partículas sólidas siguen la misma trayectoria. Se produce un vacío dentro de la gota cuando la velocidad de evaporación en el interior de la gota es más alta que la de difusión en la superficie de ésta. Su explosión es inevitable si la presión dentro de la gota supera un cierto límite. Posteriormente, la velocidad de secado decrece así como la interfase líquido-vapor retrocede dentro del material poroso hasta que todo el líquido desaparece.

Los gránulos ideales deben ser esferas sólidas uniformes para la mayoría de los sistemas cerámicos. La coalescencia de las gotas secadas puede producir gránulos con formas irregulares o aglomeración de gránulos pequeños. La formación de la costra superficial antes de que se establezca la morfología esférica puede conducir a la aparición de gránulos alargados o anillo a modo de rosquillas, más conocidos como donuts. Si la capa de la superficie rígida o costra aparece antes de que la atomización sea completa pueden aparecer gránulos tipo “nido” [32].

Tras obtener el polvo nanométrico reconstituido, los parámetros de proyección deben adaptarse a las características de este nuevo polvo para mantener la estructura nanométrica en la capa final sin alterar la adherencia sobre el sustrato.

2.4.2. Tratamiento térmico de densificación

El polvo obtenido tras el secado por atomización presenta normalmente una morfología esférica y buena fluidez, pero no todos los polvos obtenidos son apropiados para la proyección. Los dos parámetros críticos para la calidad del recubrimiento son el tamaño de partícula y su densidad. Si el polvo es muy fino, o de baja densidad, puede salir del centro del plasma y flotar en la superficie de la llama o ser evaporado por sobrecalentamiento antes de llegar al sustrato, dando como resultado una baja eficiencia de deposición y una baja adherencia por parte del recubrimiento. Según algunos autores [32], la densidad del polvo para su proyección debe de ser superior a 1700 Kg/m^3 y el tamaño de partícula superior a $20 \mu\text{m}$ para ser proyectado directamente sin densificación.

La densificación consiste en un tratamiento térmico en un horno convencional o usando incluso la misma instalación de plasma como fuente energética. Las condiciones de este tratamiento dependen de la naturaleza y tamaño de la partícula del polvo, oscilando normalmente la temperatura entre 650 °C y 1050 °C y el tiempo de residencia entre 30 y 60 minutos. La preocupación más importante en este proceso es evitar el excesivo crecimiento de las partículas.

2.5. Fallo de la TBC por fatiga térmica

El fallo de los sistemas TBC por ciclado térmico es un proceso complejo que está influenciado por el cambio en las propiedades del material debido a la temperatura y las tensiones residuales provocadas por el crecimiento de la TGO. En principio, hay dos mecanismos principales de fallo en la capa cerámica: segmentación y delaminación. Las grietas de segmentación son normales a la interfase de la capa cerámica y la capa de anclaje.

El proceso de delaminación ocurre normal a la dirección de proyectado térmico y puede provocar, si se extiende demasiado, el desconchado de partes de la TBC [33].

Algunos de los procesos principales, que incluyen un cambio en las propiedades físicas y mecánicas de los componentes del sistema TBC son:

- Oxidación de la capa de anclaje (TGO).
- Sinterización de la capa superior cerámica.
- Interdifusión de elementos entre el sustrato y la capa de anclaje.

El desarrollo de tensiones residuales está normalmente asociado o influido por:

- Aumento de las tensiones debido a la formación de óxidos.
- Tensiones residuales en el enfriado debidas a la diferente dilatación térmica de las capas de la TBC.
- Relajación de la capa de anclaje.

El aumento de las tensiones residuales en el material provoca la formación de grietas y su propagación desde defectos existentes en la TBC. Además se deben de tener en cuenta otros efectos que influyen en el fallo prematuro como la geometría del componente, en que la curvatura es un parámetro importante (por ejemplo en los bordes) [34], o una mal control del proceso de manufacturación.

2.5.1. Sinterización de la YSZ

A altas temperaturas tiene lugar un proceso de densificación y sinterización en la TBC, que afecta negativamente a la durabilidad del recubrimiento [35]. En principio hay dos efectos asociados con la densificación. Una disminución de la fracción de volumen de los defectos aumenta la rigidez y por tanto disminuye la elasticidad de la capa superior cerámica, lo que influye directamente en la distribución de tensiones a lo largo de las capas de la TBC. Por otro lado, esta densificación conlleva un aumento en la conductividad térmica. La rigidez de la APS YSZ aumenta debido al cambio en la morfología de las microgrietas a temperaturas superiores a 900 °C [36].

A temperaturas todavía más altas, por encima de 1200 °C, el proceso de sinterización está relacionado con un incremento en el área de contacto entre splats. Esta densificación de la YSZ está restringida por la capa metálica subyacente y se conoce como sinterización restringida [37]. Además, las impurezas como Bi_2O_3 o SiO_2 reducen las temperaturas de sinterizado y aceleran el problema de la densificación [38].

2.5.2. Tensiones residuales

A parte de las tensiones mecánicas normales en el funcionamiento de una turbina, las tensiones residuales de las múltiples capas de la TBC influyen en su integridad termomecánica. Existen varios trabajos que relacionan la degradación de los recubrimientos, como por ejemplo la delaminación o la separación de la capa superior cerámica debido a las tensiones residuales [39, 40].

Estas tensiones residuales en los APS TBCs tienen dos orígenes. El primero ocurre debido a la rápida solidificación de las gotas depositadas encima de la capa de anclaje y siempre es de tensión. El segundo, independiente del proceso de recubrimiento, se produce debido a las diferencias en la dilatación térmica de los distintos materiales empleados en cada capa de la TBC. En los casos de exposición a temperaturas cíclicas, las tensiones debidas a estas diferencias de dilatación van cambiando ciclo a ciclo. Dependiendo del valor del coeficiente de dilatación térmica del sustrato (α_s) y del recubrimiento (α_c), las tensiones residuales pueden ser de tensión o de compresión. Debido a la aplicación de capas de anclaje con diferente composición química y por tanto con propiedades mecánicas diferentes, las tensiones residuales en los sistemas TBC están directamente relacionadas con las propiedades de la capa de anclaje. Dependiendo del tipo de capa de anclaje, la TGO muestra diferentes morfologías y espesores que también influyen en el estado tensional [41].

3. Procedimiento experimental

Se realizaron estudios de fatiga térmica en un horno de ciclado automático sobre las barreras térmicas depositadas por deposición térmica por plasma atmosférico o APS (Atmospheric Plasma Spray). Estos materiales simulan un comportamiento a corto plazo de álabes de turbinas de avión sometidas a altas temperaturas, los cuales pueden sufrir daños por efecto de gradientes térmicos variantes o por efectos cíclicos de tensiones compresivas externas e internas. Los materiales que componen cada una de estas capas se mencionarán a continuación.

3.1. Materiales

El material de estudio está compuesto por probetas cilíndricas de una altura aproximada de 10mm y de un diámetro de $\varnothing 25\text{mm}$. El grueso de la probeta lo compone el sustrato de acero AISI 304, y en la parte superior está proyectada la barrera térmica, como se puede observar en la Figura 3.1.

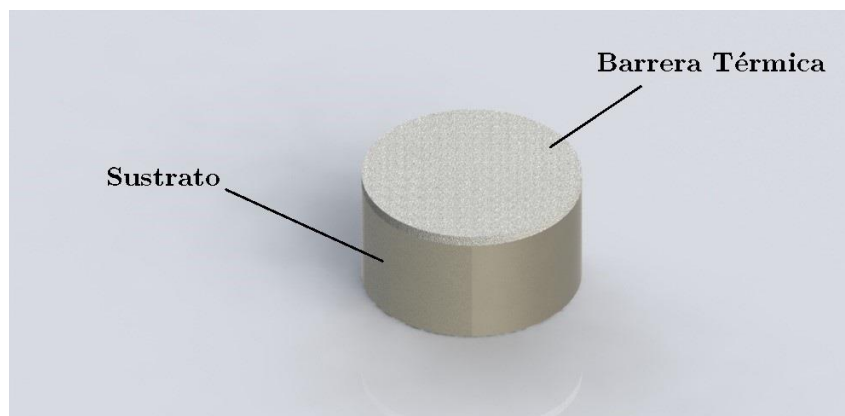


Figura 3.1. Geometría de las muestras de partida.

La capa de anclaje que forma la barrera térmica o TBC (Thermal Barrier Coating) es de NiCoCrAlY, concretamente el AMDRY 997 de Sulzer Metco. Las características de este

material son proporcionadas por el fabricante y están descritas en la Tabla 3.1. Antes de llevar a cabo la deposición de la capa de anclaje, se realiza un precaldeo del sustrato a 120 °C para favorecer el anclaje del sistema.

Amdry 997					
Tamaño partícula [μm]		Método de fabricación		Morfología	
5 - 38		Atomizado por gas		Esferoidal	
Composición química nominal [% en peso]					
Ni	Co	Cr	Al	Ta	Y
Bal.	20 - 26	18 - 23	6 - 11	2 - 6	0.3 - 0.9

Tabla 3.1. Características del material utilizado para la capa de anclaje (AMDRY 997).

Los materiales para las capas superiores cerámicas fueron los polvos de YSZ nanométricos 5932HT de Nanostructured and Amorphous Materials Inc. (EE.UU.) y los polvos de YSZ submicrométricos TZ-3YS de Tosoh Co. (Japón). Las características de ambos polvos son proporcionadas por los fabricantes y están presentadas en la Tabla 3.2.

	5932HT (Nanométrico)	TZ-3YS (Submicrométrico)
$\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{ZrO}_2$ mol ratio	3:97	3:97
Densidad [kg/m^3]	5900	6050
Fase Principal	Tetragonal	Tetragonal
Tamaño medio de partícula [nm]	40	400

Tabla 3.2. Características de los polvos empleados en las capas superiores cerámicas.

Cada muestra tiene una TC con unas condiciones de proyección o una composición distintas, mientras que la capa de anclaje es siempre la misma. El conjunto de muestras se puede dividir en dos grupos en función de las condiciones de proyección térmica. Un grupo de muestras se ha proyectado con las condiciones óptimas de proyección (condición 1), obtenidas en estudios anteriores en el Instituto de Tecnología Cerámica [42]. El otro grupo se ha proyectado con unas condiciones ligeramente distintas a las ideales (condición 2), en la cual se realiza una suspensión acuosa de los polvos cerámicos reconstituidos para su inyección en el plasma durante el proceso de APS. La cantidad de sólidos en la suspensión varía para cada muestra. Las características de los dos grupos de sistemas TBCs se presentan en la Tabla 3.3.

Muestra	Tamaño Polvo	Volumen de partículas en la suspensión [%]	Peso de partículas en la suspensión [%]	Condiciones de proyección
F1	Nanométrico	10	40	1
H1	Sub-micrométrico	10	40	1
G1	Nanométrico	30	72	1
I1	Sub-micrométrico + Nanométrico	30	72	1
F2	Nanométrico	10	40	2
H2	Sub-micrométrico	10	40	2

Tabla 3.3. Nombres y condiciones de preparación de las distintas muestras.

Para nuestro estudio, el segundo grupo de muestras proyectadas con las condiciones sin optimizar se utilizará para realizar un estudio previo y adecuar los parámetros de los ciclos térmicos (rango de temperaturas y tiempos de estancia) al resto de sistemas TBCs.

Este estudio previo se detalla en la sección *Estudios Previos* dentro del apartado *Resultados y Conclusiones*.

3.2. Proyección de las muestras

Para la proyección de las muestras se ha empleado un equipo de proyección térmica por plasma atmosférico de alta potencia, que consta de una pistola F4-MB de Sulzer Metco, guiada por un robot IRB 1400 de ABB. Las condiciones de proyección se detallan en la Tabla 3.4.

	Condición de proyección 1	Condición de proyección 2
Voltaje [V]	69	70
Intensidad [A]	600	500
Gas primario [slpm]	35	35
Gas secundario [slpm]	12	12
Distancia de proyección [mm]	100	100
Caudal de alimentación de los polvos [45 g/min]	45	45
Velocidad pistola respecto al sustrato	1000 mm/s	1000 mm/s

Tabla 3.4. Condiciones de proyección empleadas.

3.3. Fatiga térmica

Las muestras fueron sometidas a ciclos térmicos en un horno ENERCON S.L H-EC/14, fabricado a medida para esta aplicación. La temperatura máxima alcanzada en el horno fue de 950 °C. Para llegar a esta temperatura se fue aumentando la temperatura en el

horno a una tasa de 10 °C/minuto. Una vez alcanzada esta temperatura, se realizó una estancia de 10 minutos. Después, el sistema automático extraía las muestras del horno durante 5 minutos donde se mantenían a temperatura ambiente. Al acabar el tiempo programado, el sistema automático volvía a introducir las muestras en el horno y la temperatura en las muestras alcanzaba de nuevo los 950 °C durante 10 minutos. En la Figura 3.2 se muestra una gráfica de la temperatura en la bandeja de las muestras frente al tiempo durante el ciclo.

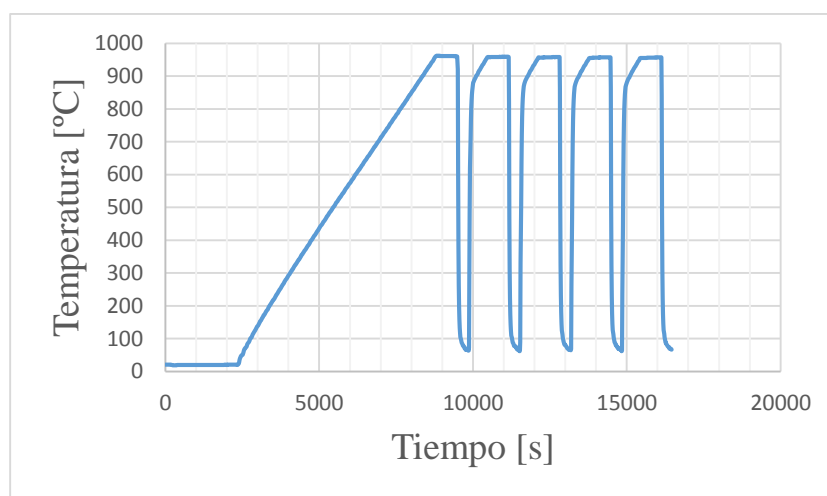


Figura 3.2. Representación de la temperatura a lo largo del ciclo térmico.

La secuencia de ciclos térmicos para todas las muestras fue la siguiente: 250, 500, 1000 y 1500 ciclos, por lo que al final del proceso las muestras han estado sometidas alrededor de 700 horas en condiciones de fatiga térmica.

3.4. Preparación metalográfica

3.4.1. Corte de las muestras con sierra de disco

Con el fin de aplicar a cada muestra varios ciclos de temperatura diferentes, se cortaron en cinco partes. El corte se realizó con una máquina de corte Struers Setocom-15. Como disco de corte se usó el disco abrasivo de óxido de aluminio Struers 50A13. El refrigerante

utilizado fue una mezcla de agua destilada y del refrigerante Struers Corrozip en una proporción de 33:1. La velocidad de giro del disco de corte fue de 3000 revoluciones por segundo y la velocidad de avance fue de 0.005 m/s.

3.4.2. Corte con hilo de diamante

La capa superior cerámica de las muestras tras los ensayos térmicos se fragiliza y no es adecuado cortarla con la sierra de disco utilizada previamente, ya que existe el riesgo de que se fracture. Por tanto, se utiliza la cortadora de hilo de diamante Well 3242. El refrigerante utilizado fue una mezcla de agua destilada y el refrigerante Well Kapillaraktive Emulsion en una proporción de 30:1.

3.4.3. Inclusión en resina

La inclusión en resina de las muestras se realizó en frío para las muestras ensayadas con el objetivo de no alterarlas térmicamente. Se utilizó una mezcla de EpoFix Resin y de EpoFix Hardener en una proporción de 6:1 para formar la resina de embutición.

3.4.4. Lapeado

Se utilizó la máquina de lapeado Struers LaboPol-5, con el dosificador automático Struers LaboDoser y con el soporte giratorio de muestras Struers LaboForce-3. El soporte giratorio hace rotar a las muestras a alta velocidad sobre el disco o paño de lapeado mientras ejerce una fuerza vertical y el dosificador permite controlar el tiempo de pulido y la dosis de lubricante empleada. Para las dos últimas etapas de lapeado, los paños utilizados no contienen partículas abrasivas y se añadieron las pastas de diamante Buehler Metadi II con partículas de tamaño de 3 micras y de 1 micra. Los parámetros en cada etapa del lapeado están descritos en la Tabla 3.5.

Paño	Lubricante	Fuerza	Velocidad giro	Tiempo
Disco 75 μm	Agua	10 N	100 rpm	1 min
Disco 40 μm	Agua	10 N	100 rpm	1 min
Disco 20 μm	Agua	10 N	100 rpm	1 min
Disco 10 μm	Agua	10 N	100 rpm	1 min
Paño	3 μm + Aceite	10 N	150 rpm	8 min
Paño	1 μm + Aceite	10 N	150 rpm	8 min

Tabla 3.5. Secuencia y condiciones de lapeado de las muestras.

3.5. Microscopía estereoscópica

La superficie de le TBC fue estudiada antes y después de aplicar los ciclos térmicos mediante un microscopio estereoscópico, sin ningún tipo de preparación metalográfica previa. Esto permite realizar una primera evaluación aproximada del estado de la muestra y observar la aparición de grietas y zonas delaminadas. Se utilizó un microscopio Leica M125, y se tomó una imagen la superficie de cada muestra a 0.8 X.

3.6. Microscopía óptica

Las muestras, una realizada la preparación metalográfica, se observaron mediante un microscopio óptico Eclipse LV100 DA-U. Este estudio se realiza para poder observar y caracterizar la geometría del recubrimiento. Se recogen imágenes a lo largo del corte transversal a 100 y 200 aumentos.

3.7. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Las nuestros fueron estudios mediante un microscopio electrónico de barrido HITACHI S4800 que cuenta con detectores de electrones secundarios y de retrodispersados.

Los electrones secundarios nos dan información acerca de la topografía de la muestra. Cuando el haz de electrones, llamados primarios, incide en la superficie, expulsa a otros electrones de la superficie en su camino, llamados secundarios. El detector mide la energía con la que llega el electrón secundario desde donde salen hasta el detector. Como se conoce la distancia del detector hasta la muestra, se puede saber qué zonas tienen más “altura” y cuales menos, por lo que se forma una imagen con aspecto tridimensional de la superficie de la muestra.

Debido a la compleja sucesión de interacciones que tiene el haz de electrones incidentes dentro de la muestra, hay bastantes posibilidades de que alguno de ellos sufra una gran desviación respecto de la dirección incidente y sea reflejado hacia “atrás”. Estos electrones son los llamados retrodispersados. La tasa de producción de electrones retrodispersados no depende de la energía de los electrones primarios, sino que crece con el número atómico Z . Por tanto, permite diferenciar elementos en la superficie de la muestra con más facilidad, aunque la resolución de la imagen de la superficie es menor.

La mayoría de las imágenes han sido obtenidas mediante el detector de electrones retrodispersados, aunque también se han obtenido algunas imágenes por el detector de electrones secundarios en aquellos casos en que era más interesante observar la morfología de una zona específica y no la composición química.

Todas las muestras fueron recubiertas con carbono para hacerlas conductoras y permitir su observación en el MEB.

3.8. Medición de la porosidad y de los espesores

Los datos de la porosidad de la capa superior cerámica y los espesores de cada capa que forma la TBC se obtuvieron tratando las imágenes obtenidas por microscopía con el software Image-Pro Plus. El espesor se calcula utilizando o bien las imágenes de microscopía óptica o las de microscopía electrónica, pero la porosidad tiene que calcularse utilizando forzosamente las imágenes de microscopía electrónica con el detector de

retrodispersados, ya que permite diferenciar los poros (aparecen como zonas completamente negras) respecto de los infundidos (tienen una tonalidad gris oscura).

Las zonas infundidas, al tener una fase distinta del resto de material fundido durante la proyección, tienen una dureza diferente. Por tanto, al pulir toda la sección transversal para poder observarla al microscopio, estas zonas infundidas quedarán a otro nivel respecto del resto de material y presentarán un tono de gris más oscuro en las imágenes. De esta manera podemos diferenciar las zonas infundidas del resto del recubrimiento y también de los poros, que aparecen como zonas totalmente oscuras (Figura 3.3).

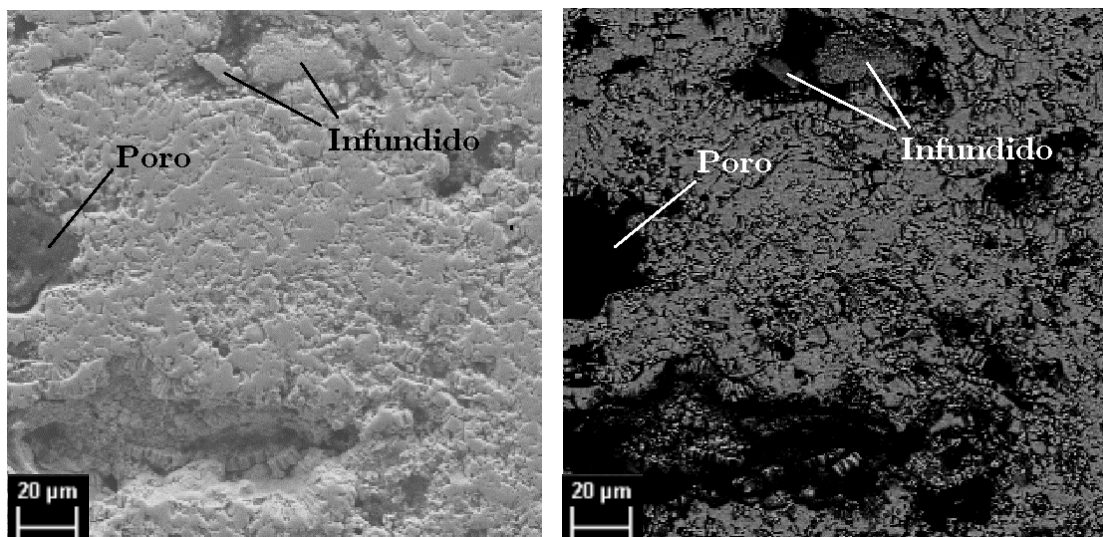


Figura 3.3. Vista de la sección transversal de una TBC mediante secundarios (izda.) y retrodispersados (dcha.) H1 0 ciclos.

3.9. Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva

El EDX o EDS (por sus siglas en inglés: Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) es un método de análisis químico rápido, preciso, no destructivo y que no requiere de ninguna preparación especial distinta a la que se requiere para MEB [43].

Esta técnica hace uso del espectro emitido por una muestra sólida cuando es bombardeada por un rayo concentrado de electrones para obtener un análisis químico localizado. En principio se pueden detectar todos los elementos desde el número atómico

4 (Be) hasta el 92(U) aunque no todos los detectores están equipados para elementos “ligeros” ($Z < 10$). El análisis cualitativo implica la identificación de las líneas en el espectro y es un análisis bastante directo debido a la simplicidad del espectro de rayos X. El análisis cuantitativo (determinación de la concentración de elementos presentes) conlleva medir las intensidades de las líneas para cada elemento en la muestra y para el mismo elemento en los estándares de calibración [43].

El microscopio electrónico de barrido cuenta con un espectrómetro de rayos X que permite realizar mapeados, análisis en línea y análisis puntuales. Para cada muestra se realizaron varios barridos: unos para una vista general que incluía la capa superior cerámica, la capa de anclaje y el sustrato, otros para la interfase TC-BC, y otros para la interfase BC-sustrato.

3.10. Ensayos de microdureza Vickers

Todas las muestras fueron analizadas en un micro indentador HMV-20 Shimadzu. El estudio de la microdureza se concentró en la capa superior cerámica (TC). El ensayo de microdureza Vickers se realiza presionando una pequeña punta de diamante (con forma de pirámide recta de base cuadrada con un ángulo de 136° entre caras opuestas) sobre la superficie de la muestra donde se mantiene un determinado tiempo. A continuación se miden las dimensiones de la huella producida para obtener el valor de la microdureza mediante la siguiente relación:

$$HV = \frac{P_{aplicada}}{A_{huella}} = \frac{P}{d^2 / 2 \operatorname{sen}(\frac{\alpha}{2})} = 1.8544 \frac{P}{d^2} \quad \left[\frac{kgf}{mm^2} \right] \quad (3.1)$$

Donde d es la diagonal promedio de la huella en mm, P es la presión aplicada en kilopondios y α es el ángulo entre las caras opuestas del indentador que sabemos que es 136° . La presión ejercida en este estudio fue de 0.5 kilopondios y el tiempo de aplicación

fue de 10 segundos. Se realizan al menos 10 medidas para cada muestra a lo largo de la longitud de la sección transversal.

3.11. Ensayos de tenacidad a la fractura

El método de fractura por indentación consiste en el contacto de un impresor duro y puntiagudo con el material, dejando una huella residual, característica de los procesos de deformación irreversible. Esta deformación genera un campo de tensiones residuales de tracción debido a la deformación irreversible de la zona debajo de contacto (zona plástica). Las fisuras tienen una morfología y dimensiones conocidas, y crecen debido a las tensiones residuales hasta que se alcance el equilibrio. Este método relaciona las longitudes de las grietas que crecen en las esquinas de la indentación Vickers con la tenacidad del material cuando se aplica una carga P, por lo que se pueden utilizar las mismas huellas realizadas para los ensayos de dureza.

Para calcular la tenacidad a fractura (K_{IC}) se utiliza la ecuación del modelo de Evans y Charles [44]:

$$K_{IC} = 0.16 \times \left(\frac{c}{a}\right)^{-1.5} \times H(a)^{1/2} \quad [MPa\sqrt{m}] \quad (3.2)$$

Donde H es la dureza Vickers a la carga sometida en MPa, c es la longitud media de las grietas obtenidas en las puntas de la huella Vickers en μm y a es la longitud media de la mitad de la diagonal de la huella Vickers en μm (Figura 3.4).

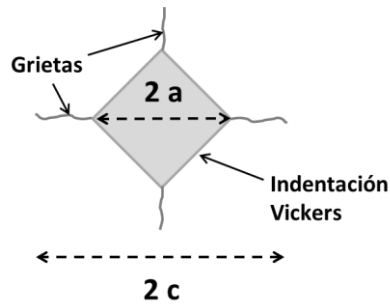


Figura 3.4. Esquema de medición de parámetros para calcular la tenacidad.

Sin embargo, la morfología heterogénea de la capa superior cerámica impide realizar adecuadamente este ensayo. En la mayoría de los casos no aparecen grietas apreciables o no es posible distinguirlas de las grietas inter-splat típicas que existen a lo largo de todo el recubrimiento, por lo que no se puede saber si la grieta ha sido producida por la indentación o si ya existía antes de ésta.

Por tanto, los ensayos de tenacidad se realizarán con la idea de obtener información y realizar una comparación totalmente cualitativa entre los recubrimientos y para conocer aproximadamente su evolución a lo largo del proceso de fatiga térmica.

Para facilitar la comprensión del procedimiento experimental, se muestra en la Figura 3.5 el esquema de organización del proceso de proyección y de la caracterización de las muestras, incluyendo los materiales y las técnicas experimentales empleadas.

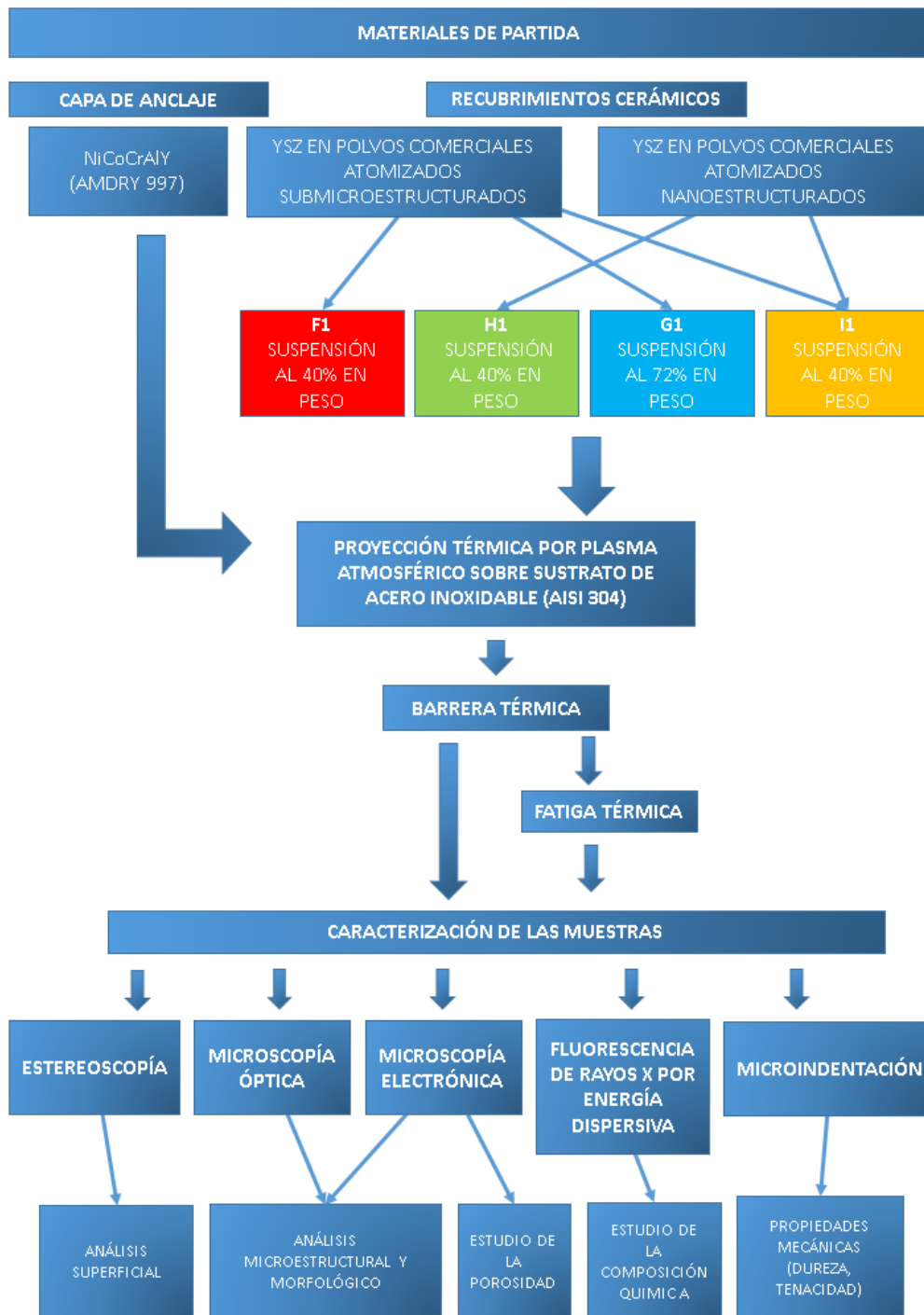


Figura 3.5. Esquema organizativo del procedimiento experimental seguido en el trabajo.

4. Resultados Experimentales y Discusiones

4.1. Estudios previos

Cada muestra está compuesta por una barrera térmica o TBC (del inglés, *Thermal Barrier Coating*) con unas condiciones de proyección o una composición distintas. El conjunto de muestras se puede dividir en dos partes en función de las condiciones utilizadas para la proyección térmica. Las condiciones de *proyección 1* son las condiciones ideales de proyección para estas barreras térmicas, obtenidas en estudios anteriores [42] en el Instituto de Tecnología Cerámica. El otro grupo se ha proyectado con unas condiciones ligeramente distintas a las ideales (Tabla 3 del capítulo *Experimental*).

Se espera que el comportamiento del primer grupo de muestras (F2 y H2), proyectado con unas condiciones menos energéticas, sea peor que el de sus muestras homónimas F1 y H1 del segundo grupo. Sin embargo, este comportamiento no puede ser muy diferente ya que la diferencia de intensidad no es muy grande, y el resto de parámetros entre F1-F2 y H1-H2 son idénticos. Por tanto, se propuso utilizar el primer grupo de muestras para aproximar los ciclos térmicos necesarios para obtener una reacción apreciable, como la delaminación o el crecimiento de la capa de óxido sobre capa de anclaje conocido como TGO (del inglés, *Thermal Grown Oxide*) en las TBC.

Un estudio realizado anteriormente en el grupo de investigación del ITM-UPV [45], utilizó una secuencia de ciclos térmicos de 10-20-40 a 900 °C para unas barreras térmicas formadas por YSZ y la misma capa de anclaje (AMDRY 997), pero para un sustrato de Ti6Al4V. En el estudio previo, las muestras estaban visiblemente deterioradas al llegar al final de los 40 ciclos. Uno de los factores que provocó esto fue la geometría de las muestras ya que al estar formadas por láminas delgadas, éstas se pandearon durante el proceso de fatiga térmica y provocaron un aumento de tensiones en la TBC que aceleró el fallo prematuro del recubrimiento. El sustrato de las muestras en el presente estudio tiene un espesor mucho mayor, por lo que los efectos de pandeo no son probables. Sin

embargo, se decidió aplicar inicialmente la misma secuencia de ciclos por precaución y para no provocar un deterioro excesivo.

Esta secuencia de ciclos no provocó ningún tipo de deterioro superficial ni la típica delaminación en los bordes de la muestra [46], mientras que en las muestras del estudio en la tesis de máster anterior sí que se observaron estos efectos. En consecuencia, se decidió variar la secuencia y aumentar significativamente el número de ciclos hasta 100 y 200 ciclos térmicos.

Se cortó una pequeña parte de ambas muestras a los 100 ciclos para poder embutir y estudiar adecuadamente la sección, y el resto se reintrodujo en el horno de fatiga térmica hasta llegar a los 200 ciclos.

Las imágenes por microscopía óptica ya muestran la aparición de grietas sobre la interfase entre la capa superior cerámica (TC) y la capa de anclaje (BC) paralelas al sustrato y cerca del borde de la sección (Figura 4.1).

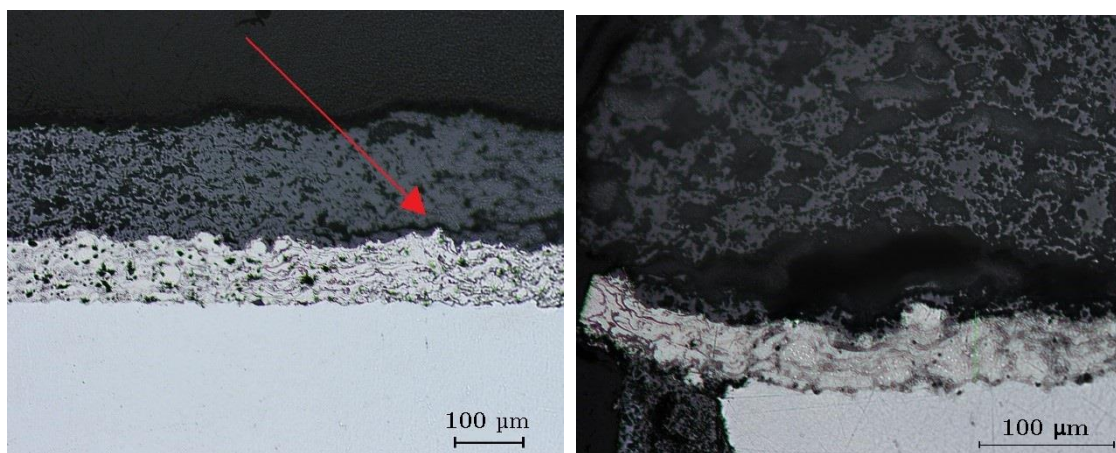


Figura 4.1. Grietas observables en las muestra F2 (izda.) y H2 (dcha.) después de 200 ciclos.

Los resultados de los estudios de porosidad (Figura 4.2) y dureza (Figura 4.3) revelan una densificación de la TC y un aumento en su dureza, lo que indica que el proceso de sinterización de la capa superior cerámica se ha iniciado.

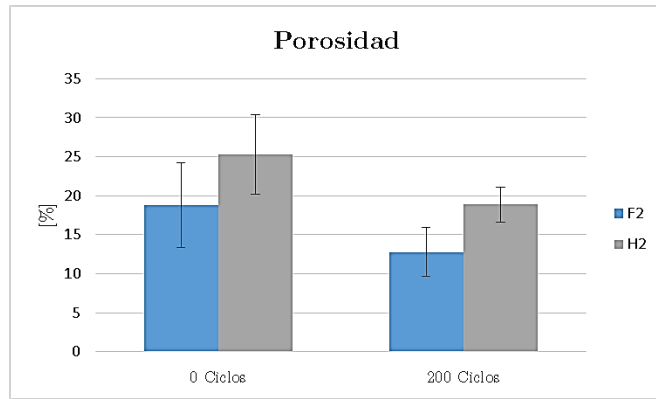


Figura 4.2. Resultados de la porosidad de las muestras F2 y H2 a 0 y a 200 ciclos térmicos.



Figura 4.3. Resultados de la microdureza de las muestras F2 y H2 a 0 y a 200 ciclos térmicos.

En algunas zonas se puede observar una fina capa negra que se forma sobre la capa de anclaje que pudiera ser la TGO (Figura 4.4). El análisis por EDX confirma que se trata de alúmina. Sin embargo esta formación de alúmina no es de gran espesor, ni es continuada a lo largo de la interfase TC-BC.

A la vista de los resultados, se planeó la secuencia de ciclos para el resto de muestras que sería de: 250, 500, 1000 y 1500 ciclos. Se espera que aumentando considerablemente el número de ciclos se pueda observar un crecimiento mayor de la TGO y otros efectos asociados a la fatiga térmica en la TBC.

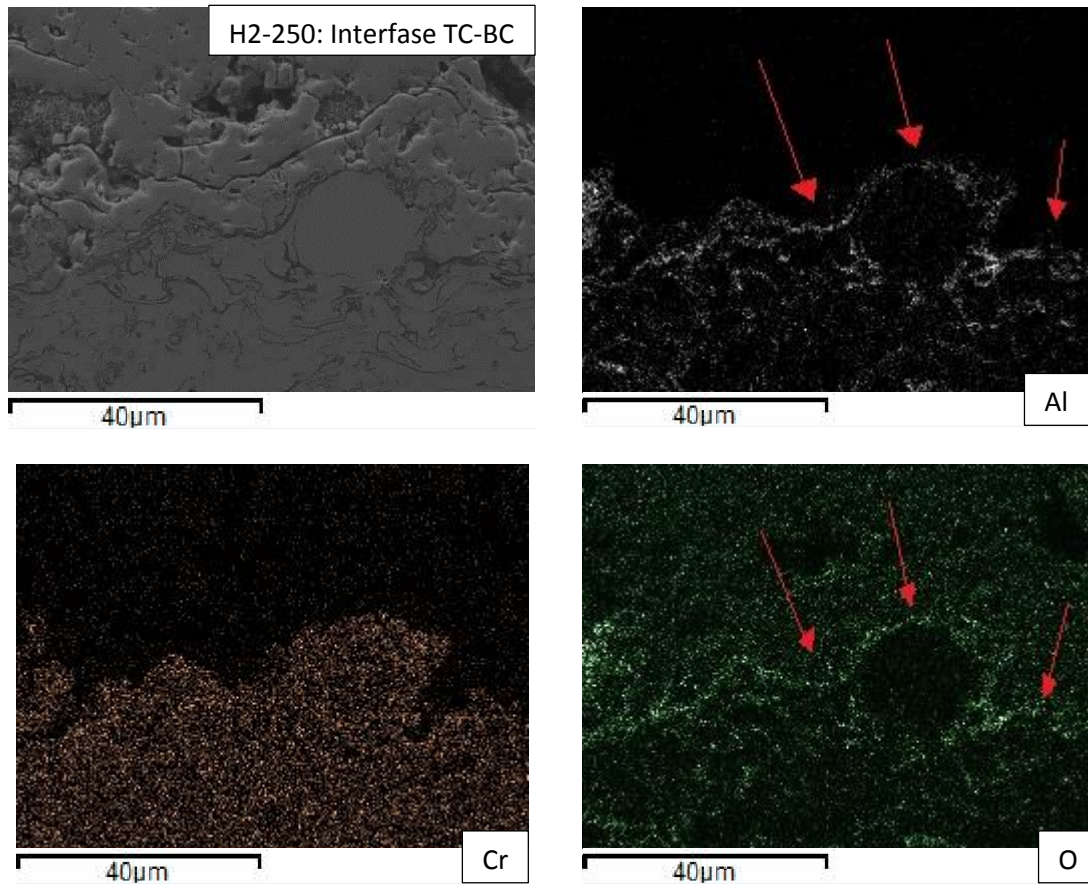


Figura 4.4. Análisis por EDX de la interfase TC-BC de la muestra H2 tras 250 ciclos. Se muestran los resultados para los elementos Al, Cr y O.

4.2. Evaluación de los recubrimientos atendiendo exclusivamente al tamaño de partícula en el polvo de proyección

En este apartado se estudian y comparan los resultados obtenidos para los recubrimientos **F1** y **H1**, que son los recubrimientos nanoestructurados y submicroestructurados, respectivamente. Se intenta así evaluar la influencia del tamaño de partícula de los polvos en el comportamiento de las barreras a fatiga térmica. La diferencia de tamaño para los polvos utilizados en la muestra F1 respecto de la muestra H1 es, aproximadamente, 10 veces menor (Tabla 2 del capítulo de *Experimental*).

4.2.1. Evaluación superficial por microscopía estereoscópica

La observación superficial mediante estereoscopia nos permite realizar una primera aproximación respecto a los daños sufridos en el recubrimiento. Con un nivel máximo de 10 aumentos podemos identificar grietas y delaminaciones de gran tamaño en la superficie del material. Los materiales de partida no muestran ninguna diferencia apreciable entre ellos. Todos los recubrimientos cerámicos presentan el mismo aspecto rugoso, típico de los recubrimientos proyectados por plasma.

Conforme aumentan los ciclos térmicos, el recubrimiento de todas las muestras se va desconchando en los bordes. En la Figura 4.5 tenemos un ejemplo representativo, la superficie de las muestras F1 y H1 a 0 ciclos (izquierda) y a 1500 (derecha). Los bordes de la muestra se han ido reduciendo y se ve como algunos están a punto de desprenderse. El fallo en estas zonas parece ser el predominante en presencia de fatiga térmica [46]. Las manchas negras que aparecen sobre la superficie de la muestra son restos de óxido del sustrato. Este óxido se forma sobre el acero y el ventilador del horno lo esparce por los alrededores.

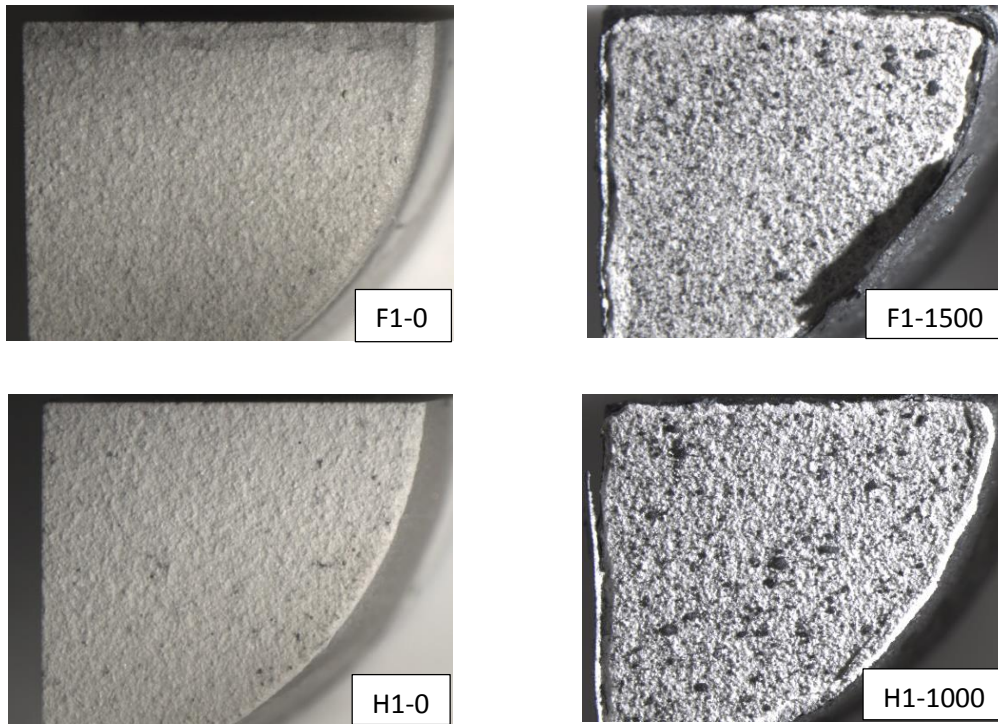


Figura 4.5. Imágenes de la superficie de las muestras por estereoscopia a 0 (izda.) y 1500 ciclos (dcha.).

Cerca de los bordes se pueden observar algunas grietas que se van extendiendo en dirección paralela a estos (Figura 4.6). Cuando la grieta ha avanzado lo suficiente se produce el desprendimiento de una parte del recubrimiento, formando así un nuevo borde.

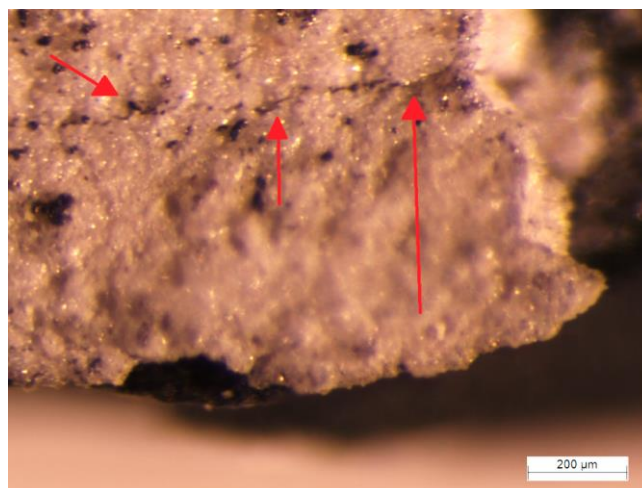


Figura 4.6. Formación de grietas cerca del borde de la superficie de la TBC en la muestra F1.

4.2.2. Evaluación de la sección transversal de la muestra

La evaluación de la sección transversal permite estudiar la morfología de las capas que forman la TBC, realizar ensayos de dureza o de tenacidad sobre distintas zonas de la sección y realizar análisis químicos para conocer la composición de los elementos que forman cada capa.

Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica revelan la microestructura bimodal característica de estos recubrimientos, consistente en zonas de partículas infundidas micro o nanoestructuradas incorporadas en una matriz de splats fundidos (Figura 4.7) que actúan como ligantes y mantienen la integridad del recubrimiento [47], junto con poros de mayor o menor tamaño.

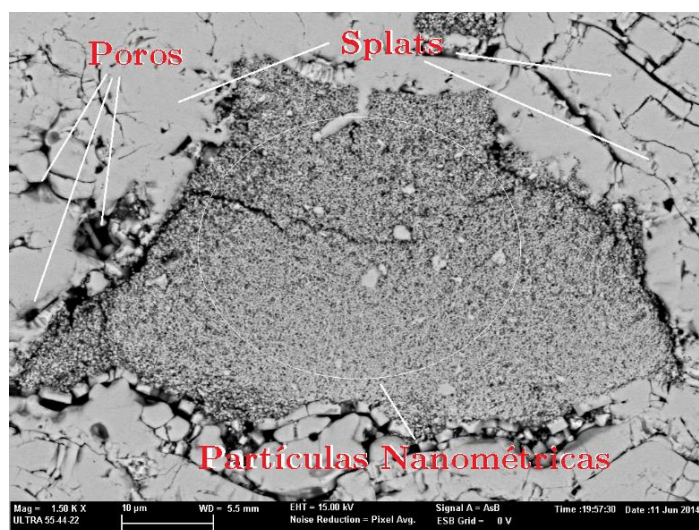


Figura 4.7. Estructura bimodal del recubrimiento de la muestra F1.

En la Figura 4.8 se pueden observar las microestructuras de los dos recubrimientos antes de someterse al proceso de fatiga térmica. La diferencia más evidente es el tamaño de los poros y su distribución. En el recubrimiento F1 los poros son de menor tamaño, más redondeados y tienen una distribución más homogénea. Por el contrario, el recubrimiento H1 tiene poros pequeños, medianos y grandes, de geometría más irregular y con una distribución más heterogénea. Esto se corresponde con otros estudios [48] donde los recubrimientos nanoestructurados de YSZ, como es el caso de la muestra F1, tienen una

menor cantidad de poros y de heterogeneidades presumiblemente debido a la mayor compactación de la estructura nanométrica. Esta morfología más densa y homogénea incrementa la resistencia a la oxidación y a la corrosión [48], aunque la menor presencia de poros aumentaría la conductividad térmica de la capa cerámica [49].

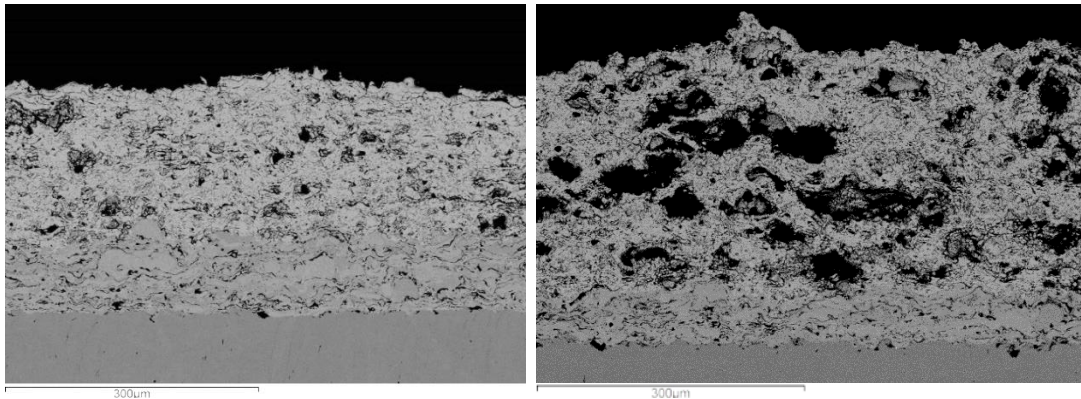


Figura 4.8. Microestructura de F1 (izda.) y H1 (dcha.) a 0 ciclos.

Después de los primeros 250 ciclos térmicos, la capa cerámica del recubrimiento H1 tiene una distribución de infundidos y poros más homogénea, y los grandes poros desaparecen (Figura 4.9).

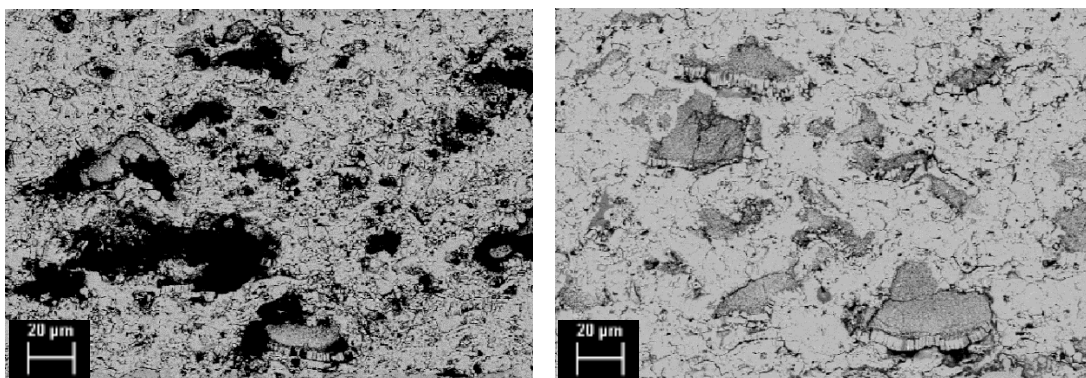


Figura 4.9. Microestructura de la muestra H1 a 0 ciclos (izda.) y después de 250 ciclos (dcha.).

4.2.3. Estudio de la porosidad

El análisis de la porosidad (Figura 4.10) revela que inicialmente el recubrimiento cerámico F1 es más compacto que el recubrimiento H1, aunque sin presentar diferencias significativas debido a la gran dispersión de los datos. Sin embargo, a lo largo de los ciclos térmicos el recubrimiento micrométrico tiene una reducción mayor de porosidad que el recubrimiento nanométrico F1, por lo que los valores de porosidad son muy parecidos.

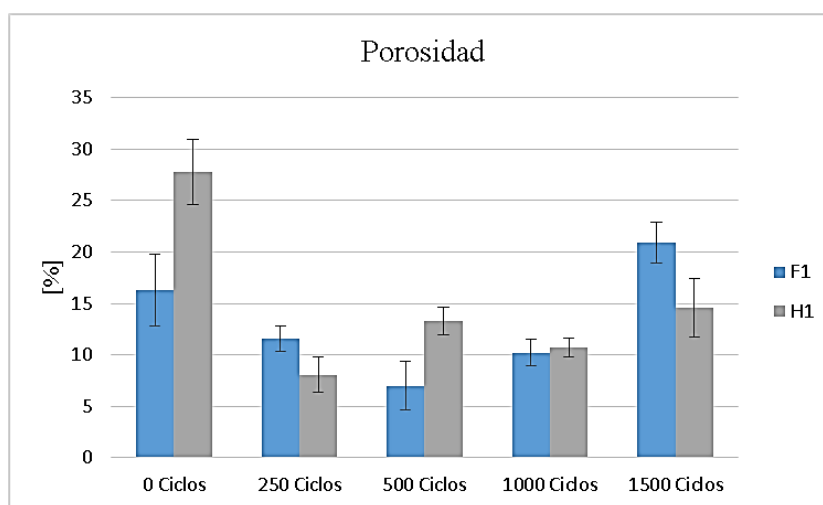


Figura 4.10. Evolución de la porosidad en las muestras F1 y H1 de 0 a 1500 ciclos térmicos.

Esta pérdida de porosidad en ambos recubrimientos se debe a la sinterización del material en la capa cerámica por efecto de la temperatura. El aumento de la porosidad al final del proceso de fatiga (más pronunciado en la muestra F1), está provocado en gran medida por la aparición y propagación de grietas en la capa cerámica.

El valor de la porosidad para la muestra F1 tiene una desviación estándar algo más elevada al inicio del proceso de fatiga térmica, debido a la presencia de una gran grieta puntal en una zona de la sección (Figura 4.11).

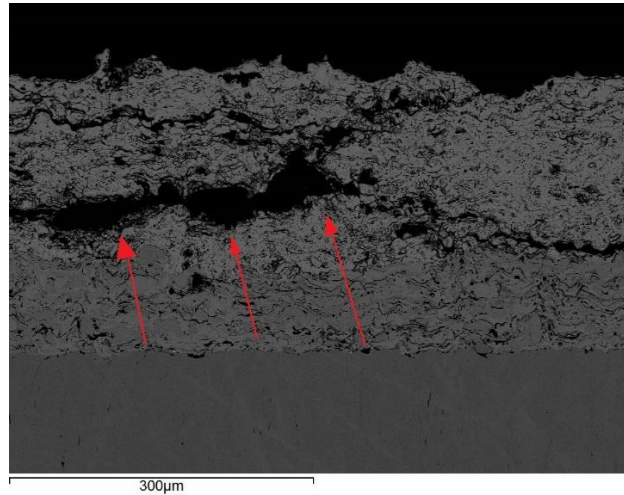


Figura 4.11. Detalles de la grieta observada en la muestra F1 a 0 ciclos.

4.2.4. Estudio de la dureza

Los valores de dureza del recubrimiento cerámico tienen el mismo comportamiento para ambas muestras, con unos valores muy similares (Figura 4.12). Inicialmente el recubrimiento nanoestructurado F1 presenta un valor más alto de dureza que el submicroestructurado H1, esta diferencia se reduce conforme continua el ciclado térmico hasta que finalmente es el recubrimiento H1 es el que presenta una mayor dureza.

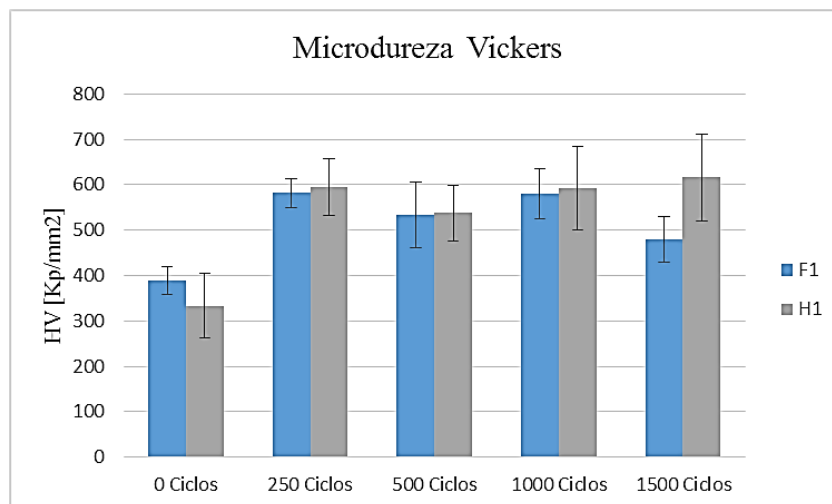


Figura 4.12. Evolución de los valores de microdureza de las muestras F1 y H1 entre 0 y 1500 ciclos térmicos.

Si comparamos estos resultados con los resultados obtenidos de la porosidad, se observa que existe cierta relación inversamente proporcional, ya que cuanto mayor es la porosidad del recubrimiento, menor es el valor promedio de la microdureza. Esta relación ya ha sido observada en otros estudios [50], y se han establecido con éxito algunas relaciones empíricas para la dureza en función de la porosidad para tipos de recubrimientos concretos de YSZ por APS.

La microdureza y la porosidad de la muestra H1 se relacionan significativamente ($P < 0.05$) mediante la siguiente expresión:

$$\text{Porosidad} = 745.3 - 14.1 \cdot \text{HV} \quad (R^2 = 0.804) \quad (4.1)$$

Sin embargo, para la muestra F1 no se aprecia ninguna relación significativa entre las dos propiedades ($P = 0.51$).

4.2.5. Estudio del espesor

Los resultados de los espesores de las distintas capas se muestran en la Figura 4.13. Los valores se mantienen más o menos constantes a lo largo del ciclado térmico, con pequeñas variaciones y con una desviación estándar elevada debida a la geometría rugosa de la superficie del recubrimiento proyectado por plasma.

Los valores obtenidos se corresponden con los apartados previos ya que para los mismos parámetros de proyección, el recubrimiento nanoestructurado F1 tiene un valor menor de espesor (alrededor de un 36% menos que el recubrimiento H1), lo que evidencia la mayor compactación de este recubrimiento.

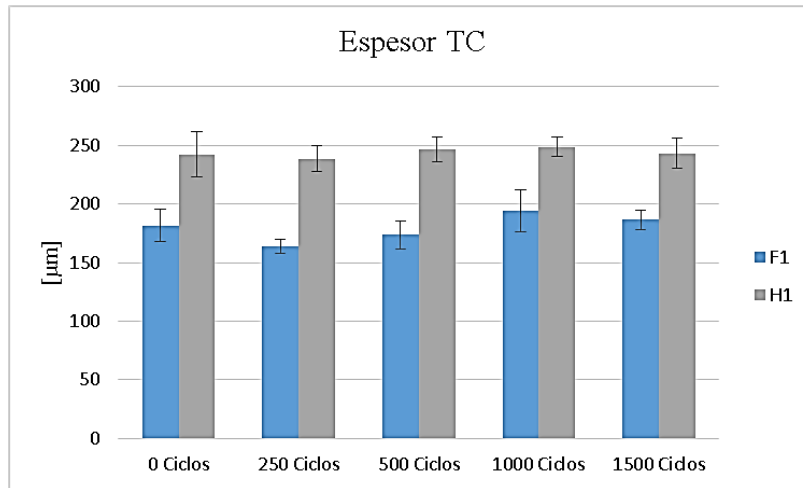


Figura 4.13. Evolución del espesor en las muestras F1 y H1 en la TC entre 0 y 1500 ciclos térmicos.

4.2.6. Estimación de la tenacidad

Los valores de la estimación de la tenacidad revelan que en ambos recubrimientos la tenacidad está en torno a 3 y 3.5 MPa · m^{1/2}. Se observa un crecimiento de la tenacidad conforme aumentan los ciclos térmicos pero no es muy significativo. La muestra F1 es la que presenta valores superiores de tenacidad. Esto parece deberse a que la distribución de defectos en el recubrimiento nanoestructurado es más homogénea, ya que estos defectos impiden que las grietas producidas en la indentación se propaguen y crezcan.

4.2.7. Estudio de la composición química de la TBC

El análisis por EDX permite realizar mapas de la composición química de las distintas capas que forman la TBC. El haz de electrones barre la zona que se quiere estudiar, y se produce una imagen por cada elemento químico identificado que indica donde se encuentra. Si se realizan suficientes análisis, el mapa de la composición química permite conocer cualitativamente la concentración de cada elemento en cualquier parte de la zona estudiada. La técnica de producir estos mapas de composición se conoce como mapeado o “mapping”. Es una técnica relativamente rápida aunque otras técnicas como el WDS (Wavelength-Dispersive X-Ray Spectroscopy) tienen más resolución y pueden detectar más elementos aunque estén en bajas concentraciones [51].

4.2.7.1. Sección transversal de la TBC

Se realizaron diferentes análisis mediante barridos a las muestras durante todo el proceso de ciclado térmico para conocer la composición química en cada parte de la TBC y cómo varía ésta. Los primeros análisis con las muestras de partida revelaron los elementos normales que se presuponían en las capas de la TBC. La capa superior cerámica, formada por dióxido de zirconio, presenta una gran concentración de Zr y de O. En la capa de anclaje, formada por NiCoCrAlY, podemos observar efectivamente Ni, Co, Cr y Al en distintas concentraciones. El sustrato presenta también elementos como el Fe y Cr en grandes concentraciones, y Ni y Co en menor cantidad, tal como corresponde al acero inoxidable AISI 304.

A partir de los primeros 250 ciclos se observa la formación de una fina capa oscura sobre la capa de anclaje (Figura 4.14) en ambas muestras. Esta capa se mantiene durante los ciclos posteriores y va aumentando de tamaño. El análisis por EDX indica que parece estar formada por oxígeno y aluminio, lo que podría suponer la formación de alúmina. Esta afirmación se corresponde con varios estudios realizados [52, 53], donde se comprueba que la TGO que se forma durante la vida de las TBC está formada por alúmina principalmente. Sin embargo, será necesario estudiar la interfase entre la capa cerámica y la capa de anclaje a un mayor número de aumentos para poder conocer mejor su composición y su morfología. El resto de elementos presentes en la TBC no tiene ninguna variación significativa de concentración o de posición.

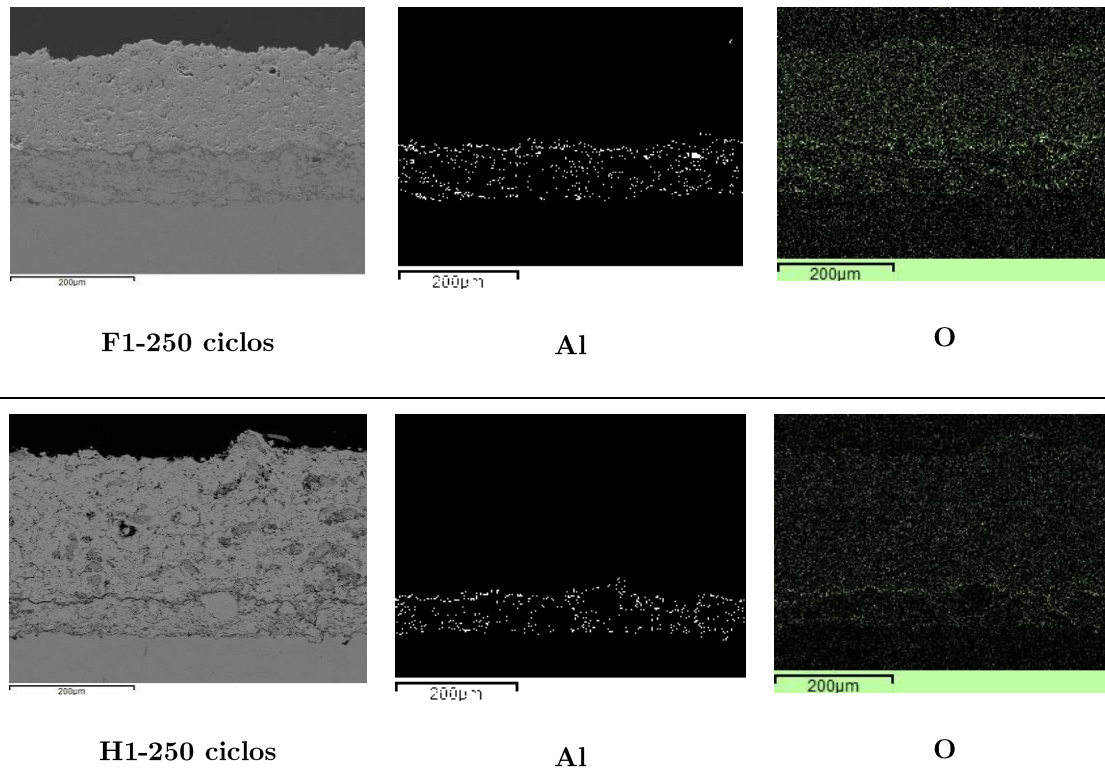


Figura 4.14. Análisis de los recubrimientos F1 y H1 para los elementos Al y O a 250 ciclos.

4.2.7.2. Interfase TC-BC

La interfase entre la capa superior cerámica y la capa de anclaje tiene una morfología irregular y llena de ondulaciones, típica en recubrimientos proyectados térmicamente, y que ayuda a unir mecánicamente las dos capas de la TBC. Se puede comprobar que en ambas muestras se forma una capa negra en la interfase que presumiblemente es la TGO y que está formada por alúmina, como se ha visto en apartados anteriores. Aunque la formación de la TGO está asociada con los efectos de exfoliación de la capa superior cerámica [54] debido a las tensiones producidas en su formación, no se ha apreciado ningún tipo de delaminado en las imágenes obtenidas por microscopía electrónica. Este fallo sucede cuando las capas se separan sobre un área suficientemente grande para crear una ondulación en gran escala o una delaminación que finalmente produce la exfoliación en el sustrato [54].

El análisis por EDX de la interfase (Figura 4.15) indica que hay una gran concentración de oxígeno y de aluminio en la capa formada sobre la capa de anclaje, por lo que

efectivamente se trata de la TGO. Sin embargo, también se aprecia la formación de otros óxidos menos protectores como Cr_2O_3 , NiO o CoO en algunas partes de la interfase, que se suelen formar justo encima de la capa de alúmina. Según algunos estudios, la formación de estos compuestos puede estar provocada por la falta de aluminio β en la capa de anclaje, cerca de la interfase [55, 56].

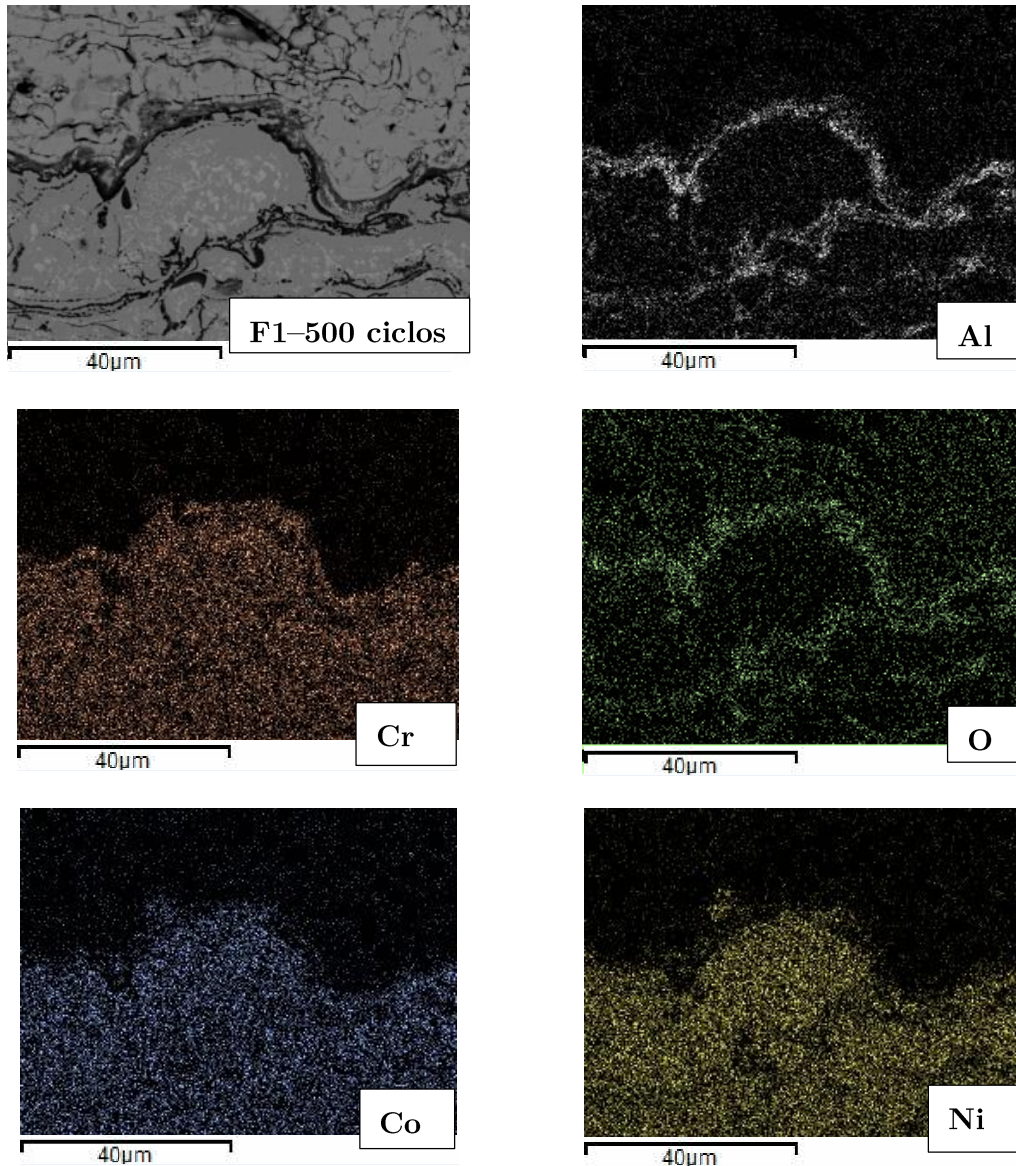


Figura 4.15. Análisis de la interfase TC-BC para la muestra F1 a 500 ciclos de los elementos Al, Cr, O, Co y Ni.

Mediante las imágenes por microscopía electrónica en ambas muestras se puede observar cómo esta capa de óxido va creciendo conforme avanza el proceso de ciclado térmico. Este crecimiento de la TGO bajo ciclos de fatiga térmica ha sido identificado como parabólico en múltiples investigaciones [57, 58], aunque se han observado también tendencias lineales en algunos casos [59]. Junto con la formación de la TGO aparecen algunas grietas cercanas a ésta y paralelas a la interfase TC-BC (Figura 4.16).

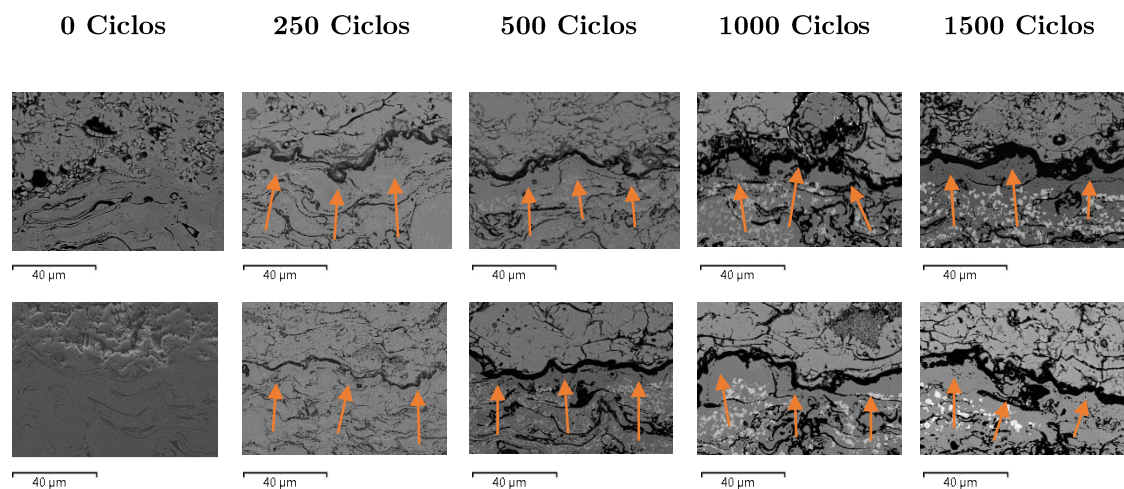


Figura 4.16. Formación de la TGO para las muestras F1 y H1 a lo largo del proceso de fatiga térmica.

Los resultados de la medición del espesor de la TGO se muestran en la Figura 4.17. El crecimiento de la capa de óxido parece ser efectivamente parabólico, y los valores de espesor del TGO entre el recubrimiento micrométrico y el nanométrico son muy parecidos, por lo que el transporte de oxígeno a través del recubrimiento superior cerámico (que es el responsable directo del crecimiento de la TGO) parece ser similar para ambos recubrimientos. Sin embargo, hay que tener en cuenta que el espesor del recubrimiento cerámico a partir de polvos nanométricos (F1) es un 36% menor que el recubrimiento a partir de polvos submicrométricos (H1).

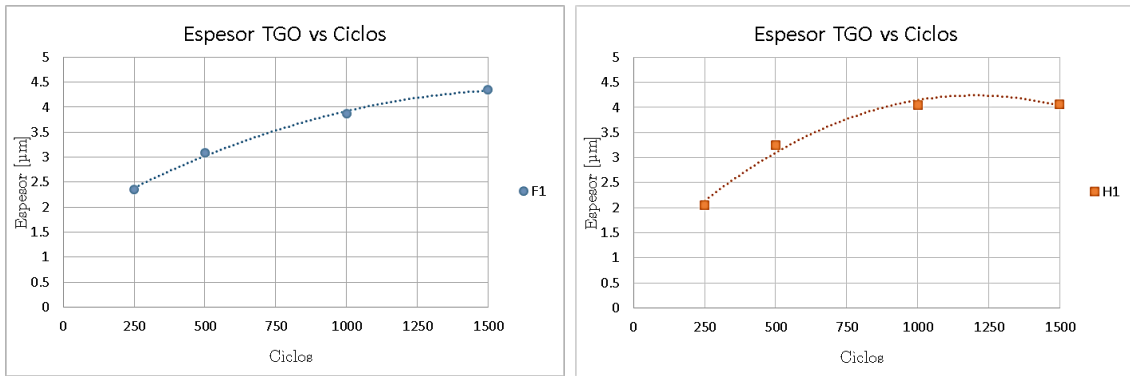


Figura 4.17. Crecimiento de la TGO en muestras F1 y H1 durante el proceso de fatiga térmica.

Se sabe que la difusión de un gas a través de una barrera es directamente proporcional a la difusividad de la barrera e inversamente proporcional al espesor de la barrera [60], por lo que si la difusión es similar en ambos recubrimientos, teniendo aún diferentes espesores, se puede pensar que la difusividad en el recubrimiento F1 es menor que en el H1. Para cuantificar este hecho, en este trabajo se ha propuesto calcular la relación entre el espesor medio de la capa superior cerámica y el de la TGO mediante la fórmula:

$$r_{esp} = \frac{\text{Espesor}_{TC}}{\text{Espesor}_{TGO}} \quad (4.2)$$

Siguiendo esta hipótesis, las muestras con un r_{esp} menor, son las que presentan una difusividad menor de oxígeno. El valor de r_{esp} para la muestra F1 es de 42.89, y para la muestra H1 de 59.80. Sin embargo, es necesario analizar esta relación en el resto de las muestras para poder formular una hipótesis válida.

4.2.7.3. Interfase Sustrato-BC

El estudio de la interfase entre el sustrato y la capa de anclaje revela una morfología también ondulada. Esto se debe al granallado realizado sobre el sustrato para asegurar una buena unión mecánica con la capa de anclaje.

Al igual que sucede en la interfase entre el recubrimiento cerámico y la capa de anclaje durante el proceso de fatiga térmica, aparece una fina capa oscura en la interfase entre el sustrato y la capa de anclaje de ambas muestras (Figura 4.18). El análisis por EDX revela que esta capa está formada por aluminio y oxígeno exclusivamente, por lo que se trata de una formación de óxido de aluminio, al igual que la TGO, provocada por la difusión del aluminio desde la capa de anclaje.

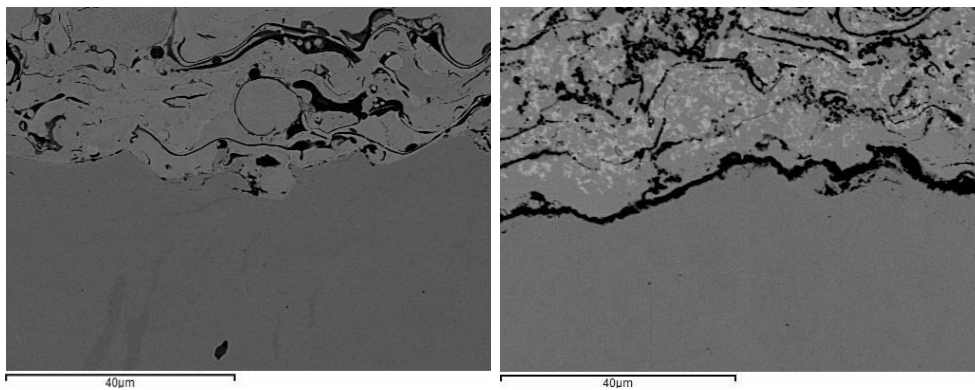


Figura 4.18. Espesor de la capa de óxido en la interfase sustrato-BC al inicio (izda.) y al final (dcha.) del proceso de fatiga térmica en la muestra F1.

Esta capa tiene un crecimiento más lento que el de la TGO y es de menor espesor, debido a que la capa de anclaje no deja difundir el oxígeno tan fácilmente como lo hace la capa superior cerámica. Al igual que en la TGO, una excesiva difusión del aluminio provoca mayores tensiones de compresión y origina en una menor resistencia y una adherencia más baja. El espesor de esta capa al final de los 1500 ciclos térmicos es de 2.15 μm para la muestra F1 y de 2.86 μm para la muestra H1, por lo que el espesor para la muestra H1 es, aproximadamente, un 32% mayor. La formación de esta capa de óxido está relacionada con la difusión de oxígeno a través de la capa de anclaje, y se puede comprobar que la muestra con menor espesor de capa de óxido (F1) es la muestra que tiene un 41% más de espesor en su capa de anclaje.

Ocasionalmente se observan partículas redondeadas de alúmina a lo largo de la interfase (Figura 4.19). Estas partículas provienen del proceso de granallado con corindón, que está formado por partículas de Al_2O_3 .

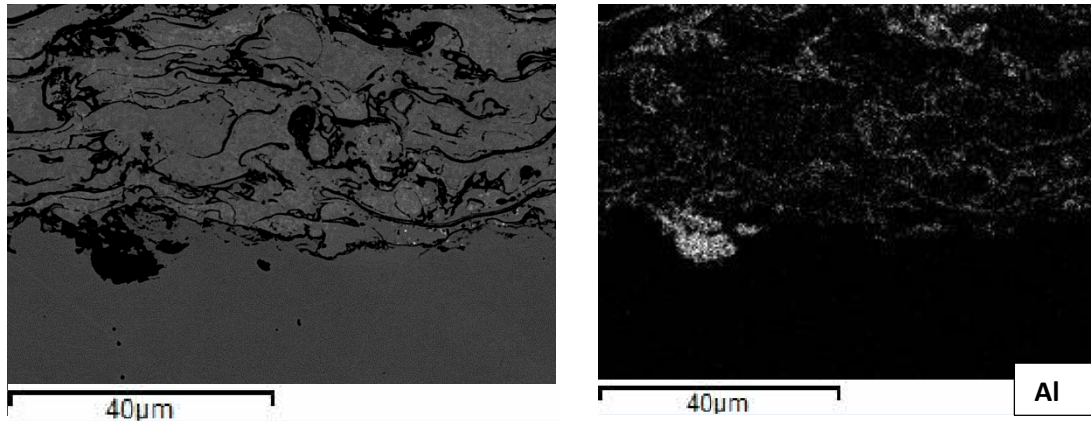


Figura 4.19. Partícula de alúmina en la interfase de la muestra F1 a 0 ciclos y análisis de Al por EDX.

4.2.8. Formación y evolución de grietas y fallos

Los diferentes efectos de la fatiga térmica producen tensiones internas en la TBC que resultan finalmente en la aparición de grietas. Muchas micro grietas van apareciendo en ambas muestras a lo largo de todo el recubrimiento conforme avanza el proceso de ciclado térmico (Figura 4.20), pero no se aprecia ninguna macro grieta de tamaño considerable ni ningún efecto de delaminación producido por la fatiga térmica.

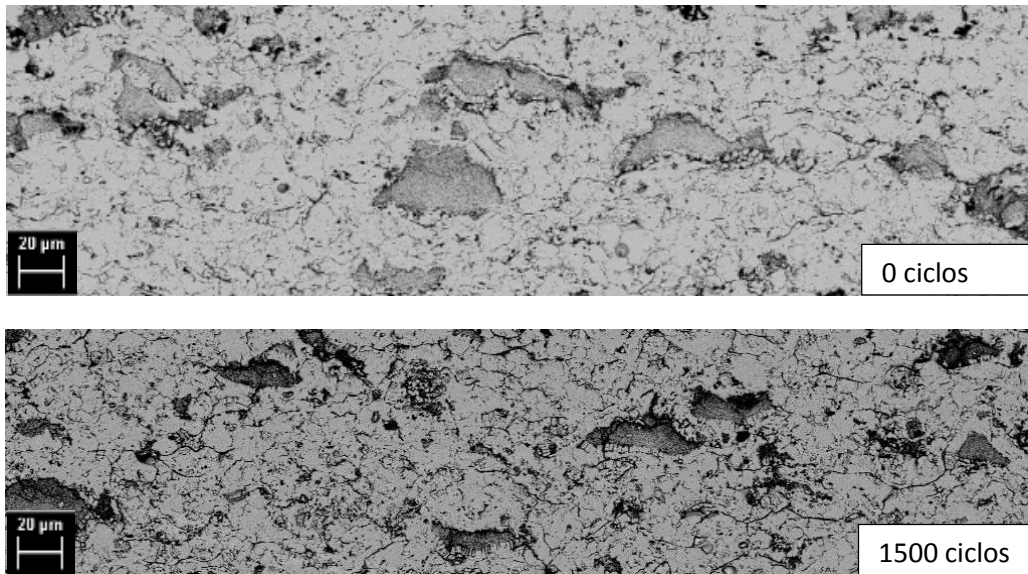


Figura 4.20. Comparación de grietas en la muestra H1 de partida (0 ciclos) y a 1500 ciclos.

Sin embargo en la muestra nanoestructurada F1, antes del proceso de fatiga térmica, se aprecian grietas de un tamaño considerable que recorren una buena parte de la sección transversal (Figura 4.21). Estas grietas pueden haber sido producidas en el propio proceso de proyección térmica, debido a un enfriamiento excesivamente rápido de los splats proyectados.

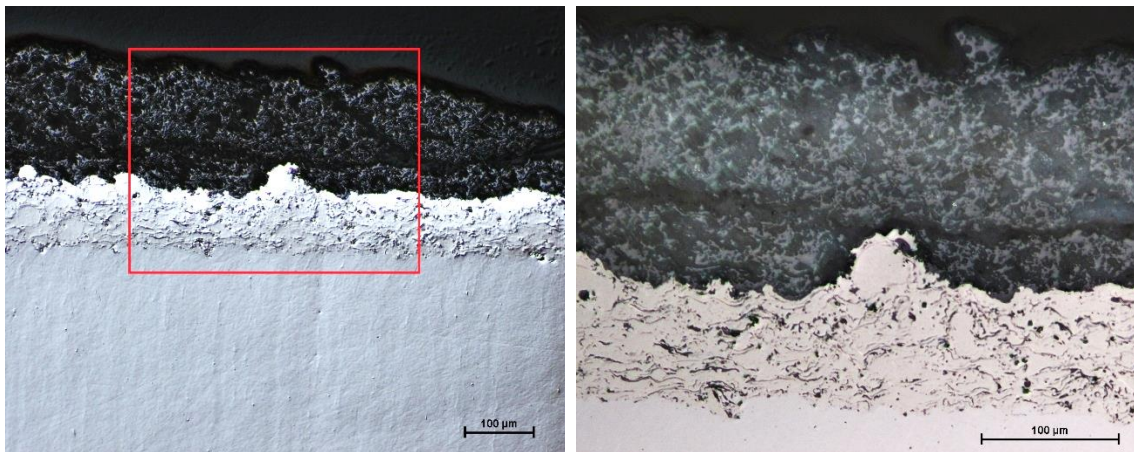


Figura 4.21. Observación de grieta en muestra F1 a 0 ciclos.

4.3. Evaluación de los recubrimientos atendiendo exclusivamente a la concentración de sólidos en la suspensión proyectada

En este apartado se comparan los recubrimientos **F1** y **G1**. Ambos recubrimientos están formados a partir de polvos nanoestructurados, pero la concentración de sólidos en la suspensión proyectada para formar los recubrimientos es diferente. La suspensión para la muestra F1 contiene un 40% en peso (10% en volumen) de partículas sólidas mientras que la suspensión para la muestra G1 contiene un 72% en peso (30% en volumen).

4.3.1. Evaluación superficial por microscopía estereoscópica

El estudio de la muestra G1 por microscopía estereoscópica revela el mismo desconchamiento de la capa superior cerámica que las muestras F1 y H1. También, se aprecian grietas extendiéndose en dirección paralela a los bordes (Figura 4.22), provocando nuevos desprendimientos cerca del borde.

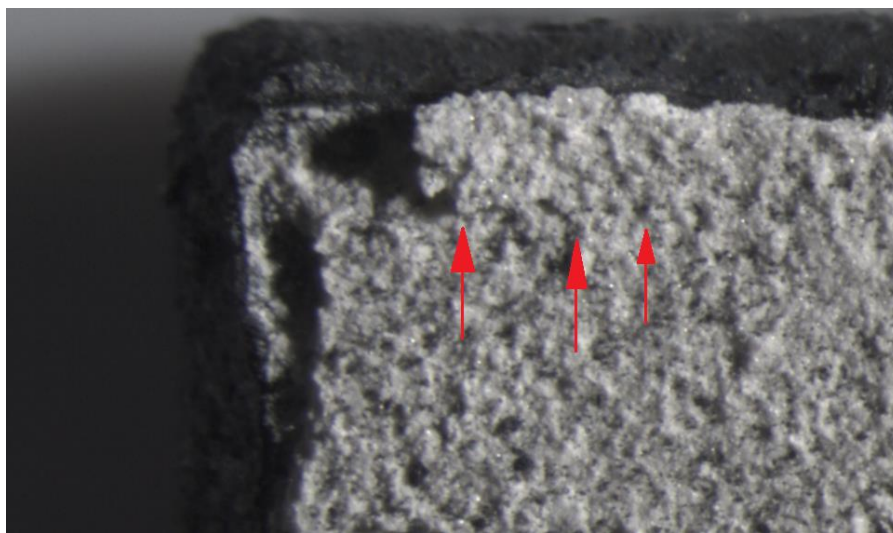


Figura 22. Grietas extendiéndose a través del borde de la muestra G1.

4.3.2. Evaluación de la sección transversal de la muestra

La observación de la sección transversal mediante microscopía revela que la morfología de la capa superior cerámica para la muestra G1 es del tipo bimodal al igual que en las muestra F1, con zonas infundidas nanoestructuradas dentro de una matriz de splats fundidos. Las imágenes por microscopía electrónica indican que existen un mayor número de partículas infundidas en la muestra con mayor concentración de sólidos en la suspensión G1 (Figura 4.23). Esto puede deberse a que la intensidad aplicada en la proyección es suficiente para fundir adecuadamente las partículas sólidas de la suspensión al 40% en peso, pero no para las de la suspensión al 72% en peso.

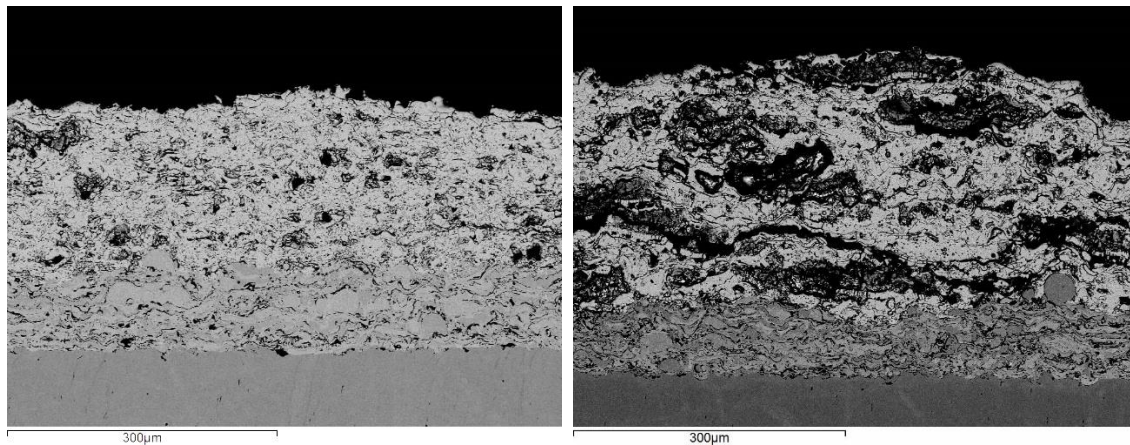


Figura 4.23. Estructura bimodal de la capa cerámica de la muestra F1 (izq.) y de la G1 (dcha.).

Se puede observar que en la capa superior cerámica de la muestra G1, también aparecen grietas en la muestra de partida, tal y como sucedía en la muestra F1.

4.3.3. Estudio de la porosidad

Los resultados de la porosidad para las muestras F1 y G1 (Figura 4.24) revelan un comportamiento similar. Conforme avanza el proceso de fatiga térmica el valor de la porosidad se reduce hasta que vuelve a aumentar ligeramente debido a la aparición de pequeñas grietas. La muestra F1 tiene una porosidad menor que la muestra G1 durante

la mayor parte del ciclado térmico, hasta que al final del proceso de fatiga térmica los valores de porosidad se igualan.

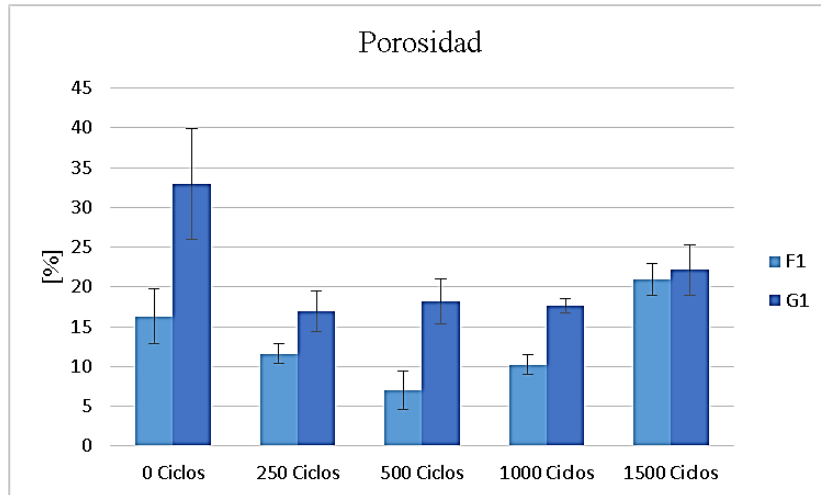


Figura 4.24. Evolución de la porosidad en las muestras F1 y G1 de 0 a 1500 ciclos térmicos.

4.3.4. Estudio de la dureza

Los resultados de los ensayos de dureza se observan en la Figura 4.25. El comportamiento de esta propiedad mecánica para la muestra G1 es similar al de la muestra F1, con un aumento importante de los valores de dureza en los primeros 250 ciclos térmicos y una posterior estabilización del valor. El valor de la dureza es mayor para la muestra F1 en todas las etapas del proceso de fatiga térmica debido probablemente a la mayor compactación del recubrimiento cerámico.

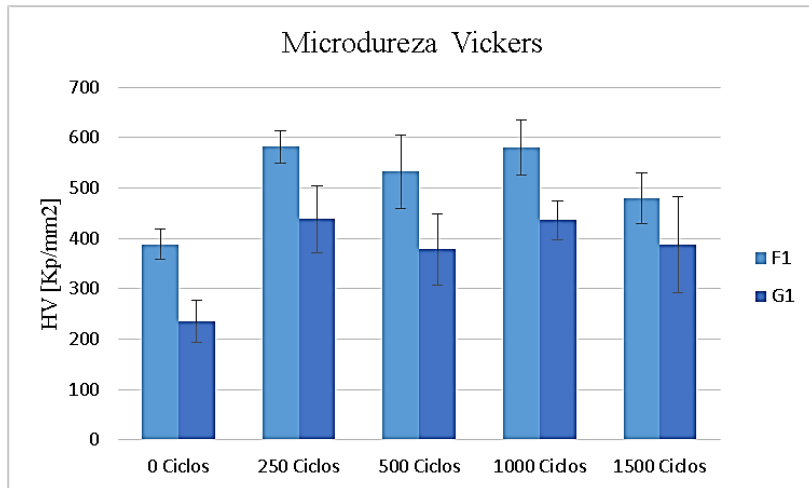


Figura 4.25. Evolución de la microdureza en las muestras F1 y G1 de 0 a 1500 ciclos térmicos.

La relación entre la porosidad y la dureza descrita anteriormente se puede correlacionar en el caso de la muestra G1. Existe una regresión lineal significativa ($P < 0.05$) entre ambas propiedades para la muestra G1 que se puede expresar mediante la siguiente relación:

$$\text{Porosidad} = 632.4 - 11.9 \cdot \text{HV} \quad (R^2=0.89) \quad (4.3)$$

4.3.5. Estudio del espesor

Los resultados de los espesores de las distintas capas que forman la TBC se muestra en la Figura 4.26. Los valores se mantienen constantes durante el proceso de fatiga térmica, con pequeñas variaciones que son habituales en este tipo de procesos. El espesor de la muestra G1 es aproximadamente un 21% mayor que el de la muestra F1 ya que la suspensión utilizada en su proyección contenía más partículas sólidas.

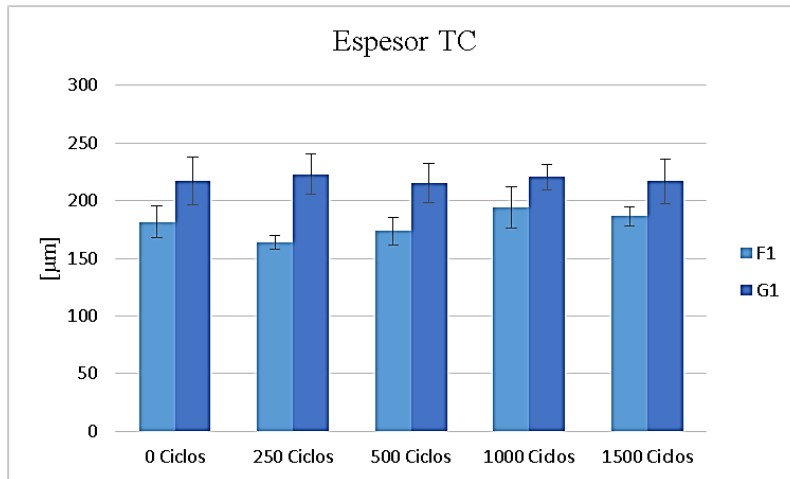


Figura 4.26. Evolución del espesor en la TC entre 0 y 1500 ciclos térmicos de las muestras F1 y G1.

4.3.6. Estimación de la tenacidad

Los ensayos de tenacidad parecen indicar que la muestra F1 es bastante más tenaz que la muestra G1 durante todo el proceso de fatiga térmica. Durante estos ensayos se observa que las grietas en las zonas infundidas se propagan más fácilmente en comparación con las zonas de material fundido. Esta podría ser la causa de la menor tenacidad del recubrimiento cerámico de la muestra G1, ya que cuenta con una mayor cantidad de infundidos.

4.3.7. Estudio de la composición química de la TBC

4.3.7.1. Sección transversal de la TBC

Las imágenes generales, obtenidas mediante microscopía, de la sección transversal indican los elementos constituyentes en cada capa de la TBC: Zr y O en la capa superior cerámica; Ni, Co, Cr y Al en la capa de anclaje; y Fe, Cr, Ni y Co en el sustrato. Al igual que en las muestras anteriores, se observa la formación de una capa de alúmina sobre la capa de anclaje, mientras que el resto de elementos de la TBC se mantienen constantes.

4.3.7.2. Interfase TC-BC

La interfase de ambas muestras tiene una morfología ondulada típica de las barreras proyectadas térmicamente. El análisis químico revela la formación de la TGO en la muestra G1 formada mayoritariamente por alúmina. Al igual que en la muestra F1 se observó la formación de otros óxidos sobre la capa de alúmina como Cr_2O_3 , NiO o CoO (Figura 4.27), aunque la cantidad de estos óxidos en la interfase de la muestra G1 es menor.

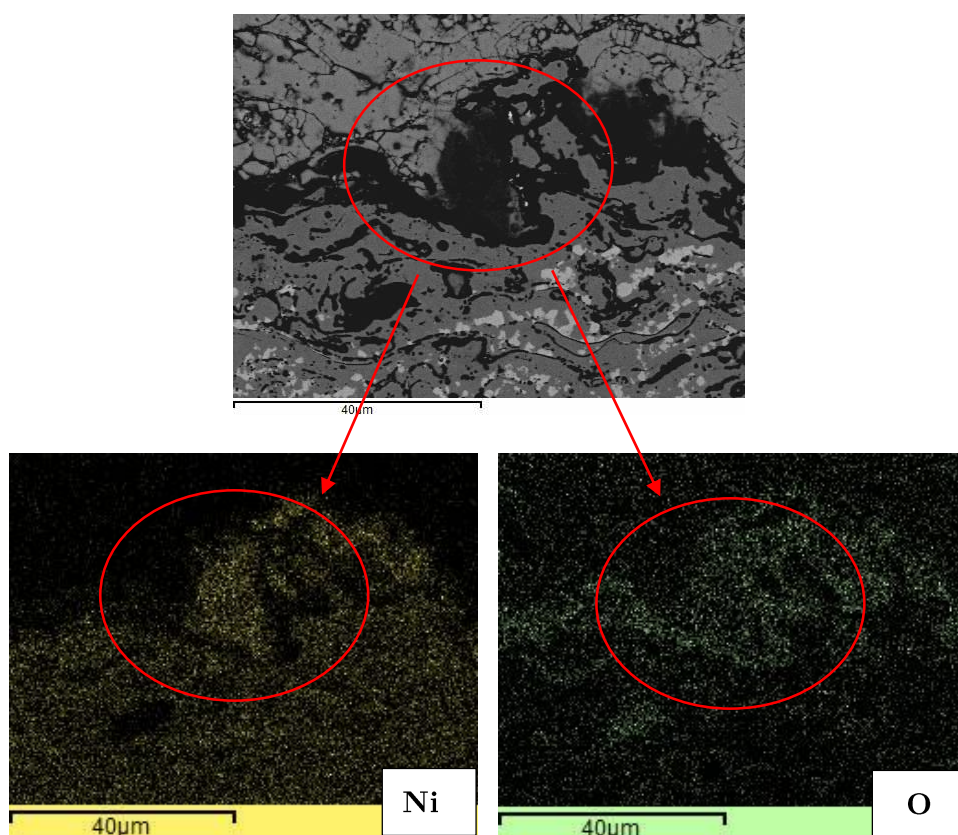


Figura 4.27. Óxido de níquel formado sobre la capa de anclaje en la muestra F1.

El crecimiento de la TGO durante el ciclado térmico se representa en la Figura 4.28 para las muestras F1 y G1. El crecimiento de la TGO de la muestra G1 es también de tipo parabólico pero el espesor de esta capa es algo mayor que en la muestra F1 durante todas las fases del proceso de fatiga térmica, llegando a superar la muestra G1 en un 13.2% a la F1 al final del proceso.

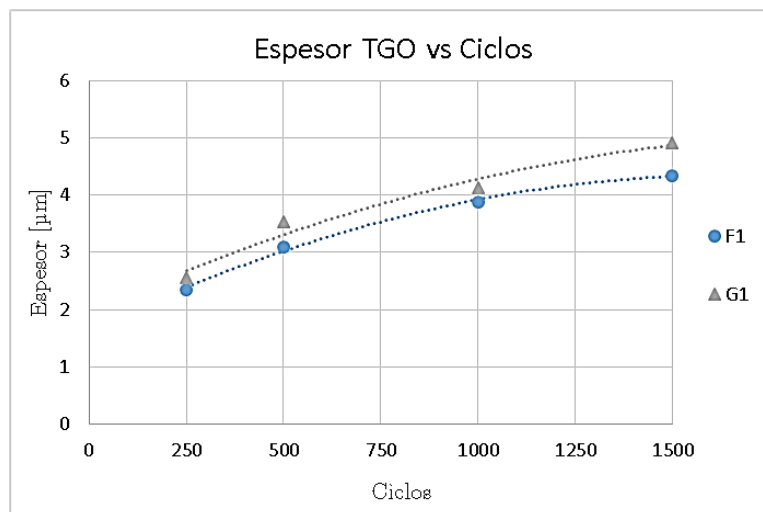


Figura 4.28. Crecimiento de la TGO en las muestras F1 y G1 durante el proceso de fatiga térmica.

Si analizamos el valor de r_{esp} , que relaciona el espesor medio de la capa superior cerámica y el espesor medio de la TGO, vemos que los valores de r_{esp} en ambas muestras son muy parecidos, siendo 42.89 en la muestra F1 y 44.10 en la muestra G1. Esto indicaría que la difusividad del oxígeno es similar en los recubrimientos constituidos exclusivamente por partículas nanoestructuradas.

4.3.7.3. Interfase Sustrato-BC

En la interfase del sustrato y la capa de anclaje de la muestra G1 aparece también una capa de alúmina proveniente del aluminio y el oxígeno difundido desde la capa de anclaje. El espesor medio de esta capa es de 2.43 μm , un 12.6% más gruesa en comparación con la de la muestra F1 (Figura 4.29). Como en el caso anterior, la capa de alúmina más gruesa es la perteneciente a la capa de anclaje de mayor espesor.

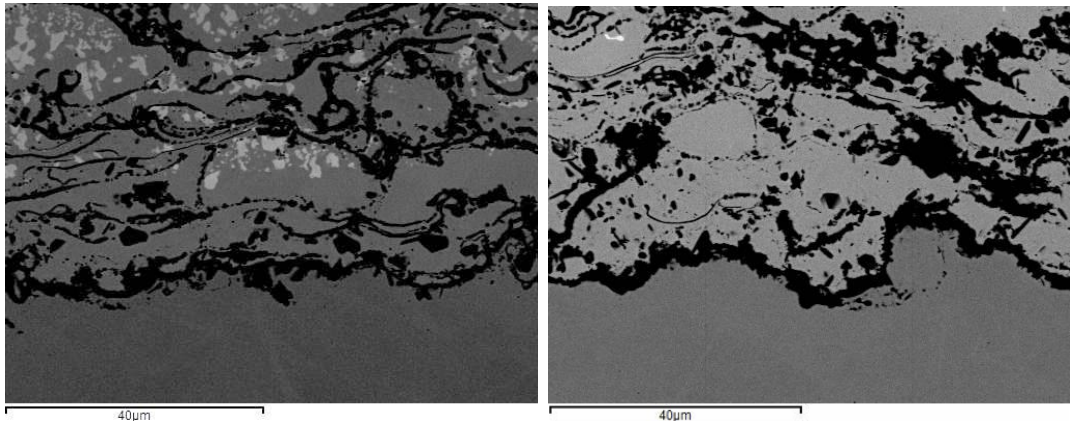


Figura 4.29. Comparación de las interfases entre el sustrato y la BC para la muestra F1 (izq.) y la G1 (dcha.).

4.3.8. Formación y evolución de grietas y fallos

Al igual que sucedía en la muestra F1, la muestra G1 presenta antes de empezar el proceso de fatiga térmica grandes grietas en la capa superior cerámica cerca de la interfase con la capa de anclaje y paralelas a ésta (Figura 4.30).

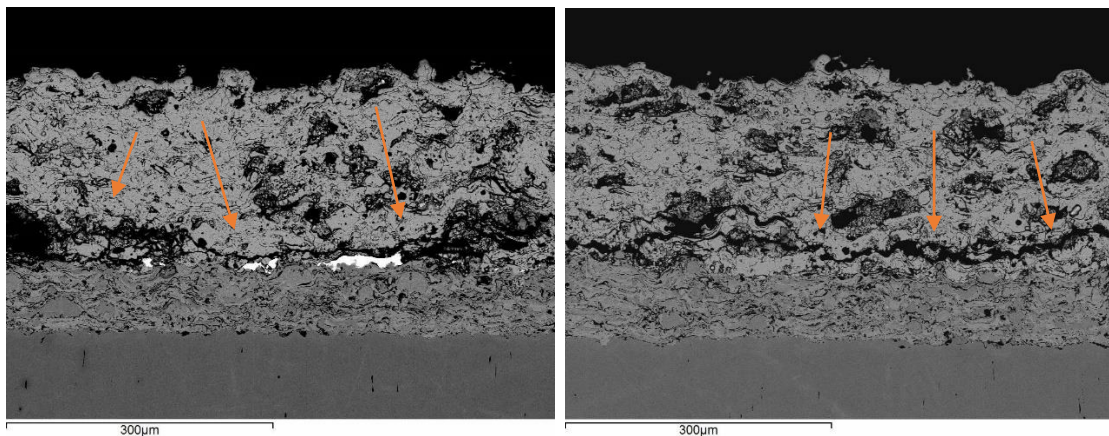


Figura 4.30. Grietas en la muestra G1 a 0 ciclos.

Al final del ciclo térmico, donde se espera un mayor deterioro de la TBC, no se apreciaron macro grietas ni descohesiones de la capa cerámica con la capa de anclaje.

Sin embargo, en alguna zona de la interfase de la muestra G1 a los 1500 ciclos térmicos, se aprecia cómo la TGO penetra en la capa de anclaje (Figura 4.31). Este defecto es conocido como efecto “ratchering” [61] que se da en las ondulaciones de la interfase cuando exceden una amplitud crítica, lo que induce a esfuerzos por encima del esfuerzo de fluencia de la capa de anclaje. Como consecuencia de esto se inducen esfuerzos de tensión en la TBC que aceleran la nucleación y la propagación de las grietas.

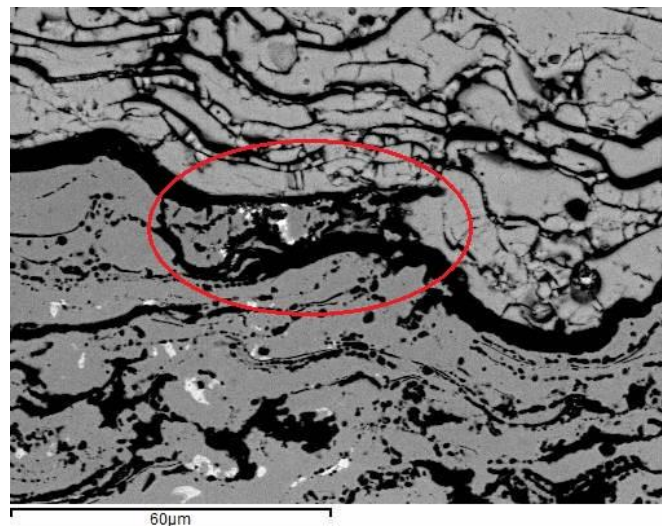


Figura 4.31. Efecto "ratchering" en la interfase TC-BC de la muestra G1 a 1500 ciclos.

4.4. Evaluación de los recubrimientos atendiendo al efecto de mezcla de tamaños de partícula en la suspensión proyectada

En este apartado se estudia el recubrimiento de la muestra **I1**, cuya peculiaridad es que está formado por una suspensión que tiene una mezcla al 50% de partículas de tamaño submicrométrico y de tamaño nanométrico. Al tratarse de una mezcla con las partículas utilizadas en las muestras F1 (nano) y H1 (submicro), los resultados obtenidos para la muestra I1 se compararán con estas dos muestras.

4.4.1. Evaluación superficial por microscopía estereoscópica

Las imágenes por microscopía estereoscópica muestran el deterioro superficial que ha sufrido la TBC de la muestra I1 por la acción del proceso de fatiga térmica (Figura 4.32). Al igual que en las muestras estudiadas anteriormente, el desconchamiento de la TBC tiene lugar en los bordes de la muestra.

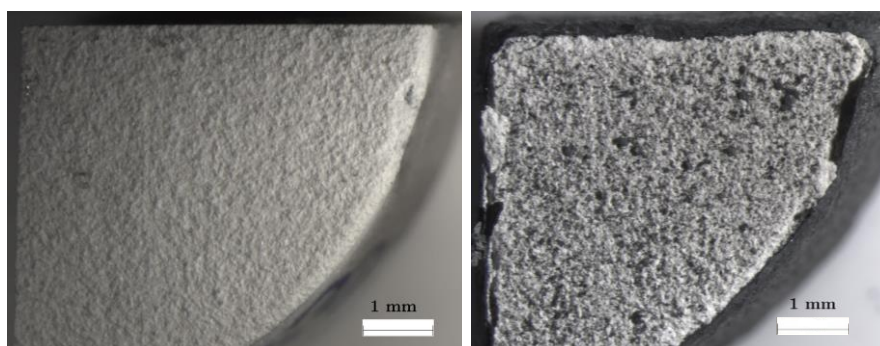


Figura 4.32. Imágenes de la superficie de la muestra I1 antes (0 ciclos) (izda.) y después (1500 ciclos) (dcha.) del ciclado térmico.

4.4.2. Evaluación de la sección transversal de la muestra

La vista de la sección transversal de la muestra I1 revela la morfología bimodal de la capa superior cerámica (Figura 4.33). A lo largo de la sección aparece una gran cantidad de zonas de infundidos junto con poros de gran tamaño repartidos heterogéneamente. Esta morfología es muy similar a la observada en la capa superior cerámica de la muestra

H1, que también contaba con una gran cantidad de poros e infundidos aunque en el caso de la muestra I1, el número y el tamaño de defectos parece ser mayor.

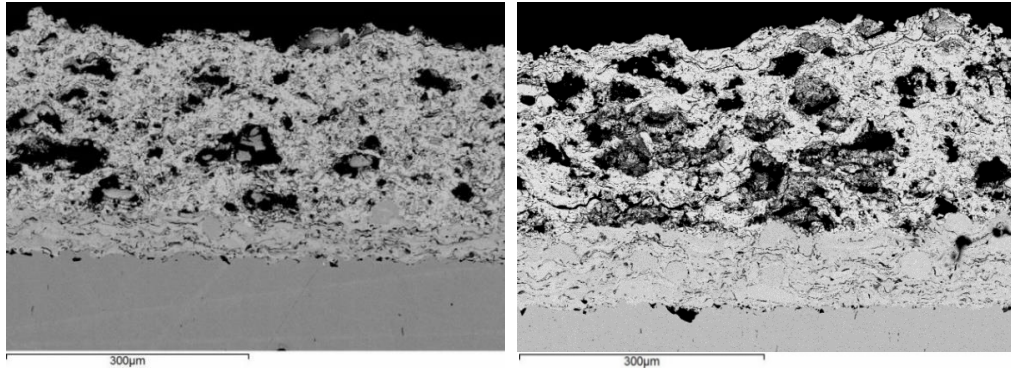


Figura 4.33. Morfología de la TBC de la muestra H1 (izda.) e I1 (dcha.), antes del ciclado térmico.

En la Figura 4.34, obtenida mediante microscopía electrónica a 5000 aumentos, se observa cómo en las zonas infundidas existen partículas nanoestructuradas junto con partículas submicroestructuradas, todas ellas rodeadas por splats fundidos.

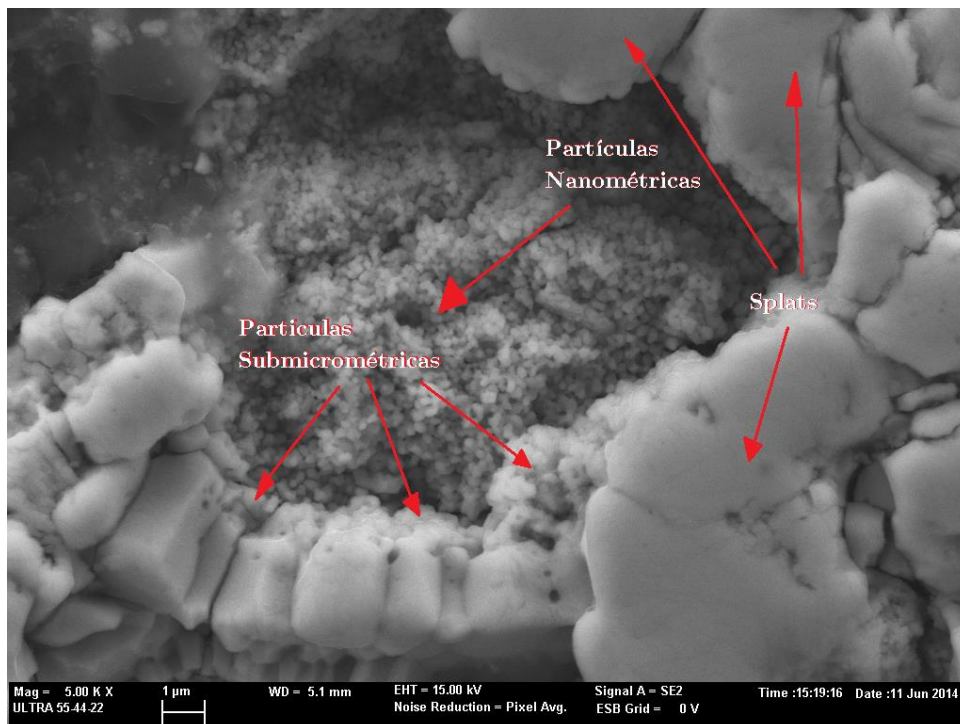


Figura 4.34. Detalle de la morfología de un infundido en la muestra I1, antes del ciclado térmico.

4.4.3. Estudio de la porosidad

Los resultados del estudio de la porosidad para la muestra I1 se muestran en la Figura 4.35. El comportamiento es similar al del resto de muestras, con un descenso importante de la porosidad al inicio del ciclo térmico para, posteriormente, aumentar ligeramente debido a la aparición de pequeñas grietas. Los valores medios de la porosidad para la muestra I1 son mayores que los de las muestras F1 y H1 durante el proceso de fatiga térmica por lo que, a priori, el efecto mezcla en la suspensión no parece conseguir una mayor compactación del recubrimiento en la TBC.

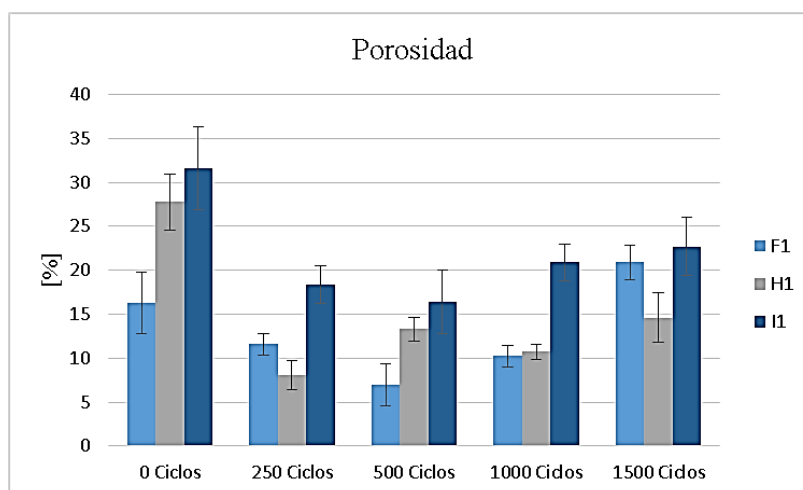


Figura 4.35. Evolución de la porosidad en las muestras F1, H1 e I1 desde 0 a 1500 ciclos térmicos.

4.4.4. Estudio de la dureza

Los resultados de los ensayos de microdureza muestran que el comportamiento de la dureza en la muestra I1 durante el ciclado térmico es similar al de las muestras F1 y H1 (Figura 4.36), con un incremento importante al inicio y una posterior estabilización durante el resto del ciclado. Sin embargo, los valores medios de la dureza en la muestra I1 son menores durante todo el proceso a los de las muestras F1 y H1.

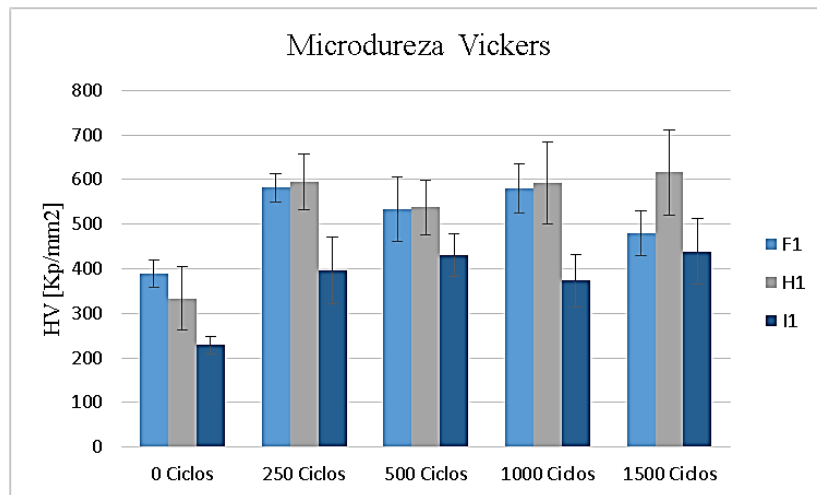


Figura 4.36. Evolución de la microdureza en las muestras F1, H1 e I1 desde 0 a 1500 ciclos térmicos.

En el caso de la muestra I1 también se observa una relación lineal que roza la significación ($P=0.054$) entre la porosidad y la microdureza, que se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Porosidad} = 650.9 - 12.61 \cdot \text{HV} \quad (R^2=0.68) \quad (4.4)$$

4.4.5. Estudio del espesor

Los resultados del estudio inicial del espesor del recubrimiento (Figura 4.37) manifiestan que para la muestra I1 éste varía ligeramente durante el proceso de fatiga térmica, aunque no de forma acusada. El espesor medio del recubrimiento I1 es de $226.25 \mu\text{m}$, un 20.5% mayor que el espesor medio de F1 y un 7.2% menor que el espesor medio de H1, por lo que su valor se encuentra entre el de ambos recubrimientos.

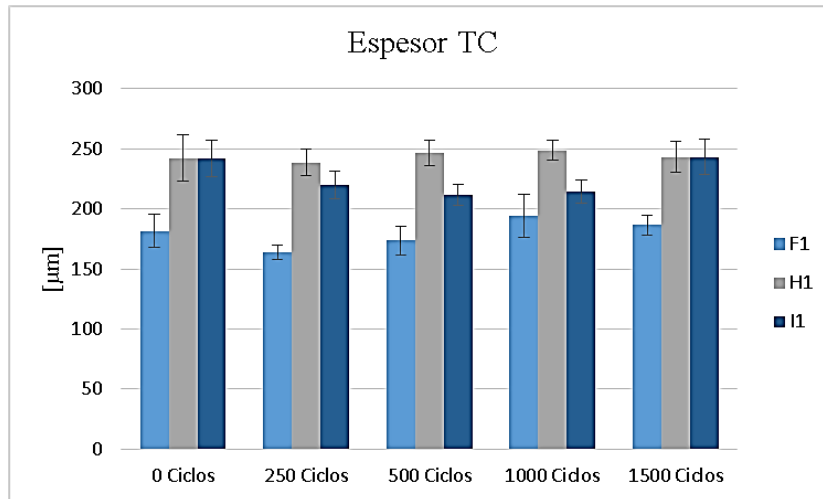


Figura 4.37. Evolución del espesor en la TC de las muestras F1, H1 e I1 desde 0 a 1500 ciclos térmicos.

4.4.6. Estimación de la tenacidad

Los valores de la estimación general de la tenacidad en la muestra I1 parecen ser menores que en las muestras F1 y H1, debido en gran parte a que la muestra presenta la distribución de defectos más heterogénea y de mayor tamaño. A lo largo del ciclo térmico la tenacidad aumenta ligeramente pero siempre es menor que en las muestras F1 y H1.

4.4.7. Estudio de la composición química de la TBC

4.4.7.1. Sección transversal de la TBC

El análisis por EDX de la sección transversal de la TBC muestra los mismos elementos encontrados en el resto de muestras: Zr y O en la capa superior cerámica; Ni, Co, Cr y Al en la capa de anclaje; y Fe, Cr, Ni y Co en el sustrato. Con el avance del ciclado térmico, se puede apreciar la acumulación de aluminio en los bordes de la capa de anclaje, lo que evidencia la formación de la TGO sobre la capa de anclaje y la formación de alúmina sobre el sustrato (Figura 4.38).

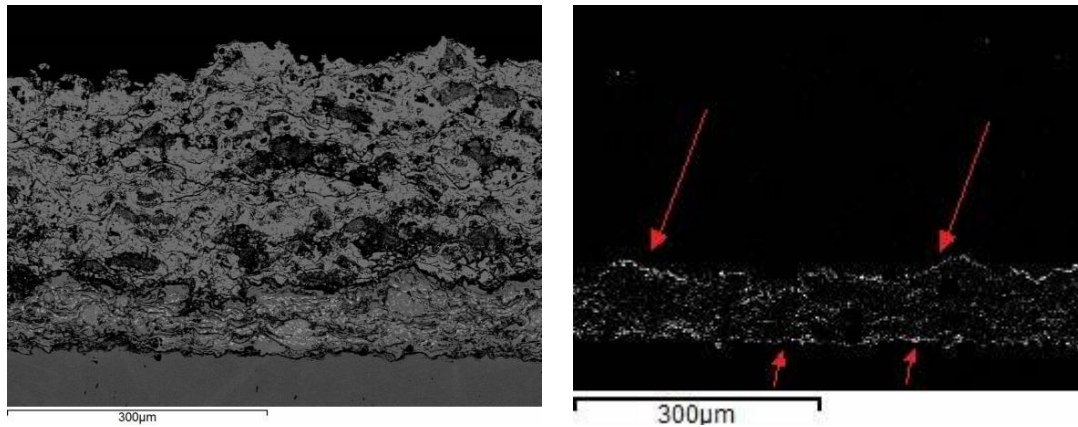


Figura 4.38. Difusión del aluminio en los bordes de la capa de anclaje en la muestra I1 después de 250 ciclos.

4.4.7.2. Interfase TC-BC

La TGO formada sobre la interfase de la capa superior cerámica con la capa de anclaje en la muestra I1 está formada principalmente por alúmina y otros óxidos (Cr_2O_3 , NiO o CoO). El crecimiento de la TGO en la muestra I1 se representa en la Figura 4.39. Este crecimiento es más lineal que en el caso de las muestras F1 y H1, pero el espesor de las capas es muy parecido al final del ciclado térmico.

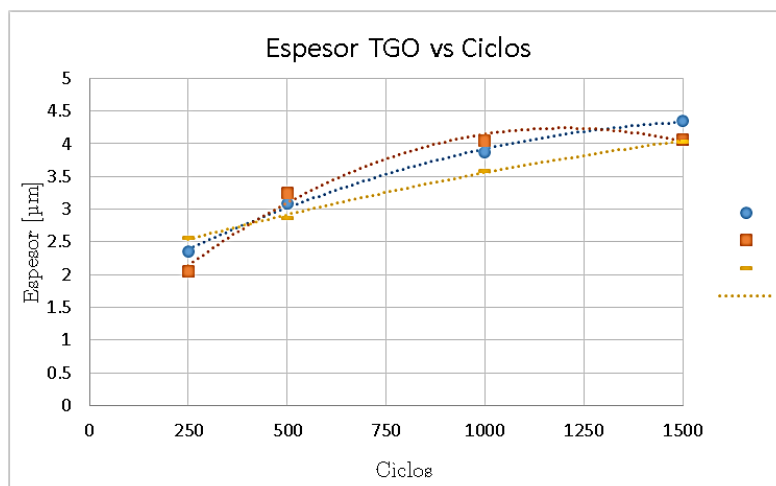


Figura 4.39. Crecimiento de la TGO en las muestras F1, H1 e I1 durante el proceso de fatiga térmica.

El valor de r_{esp} para la muestra I1 es de 60.20, muy cercano al valor de r_{esp} para la muestra H1 ($r_{\text{esp}} = 59.80$). Es significativo el hecho de que esta relación sea muy parecida (≈ 60) en las muestras H1 e I1, que están constituidas por partículas de tamaño submicrométrico.

Una posible explicación a este hecho, es que las estructura submicrométrica suponga una vía preferente de difusión del oxígeno por vacantes de iones, independientemente de la presencia de partículas de otros tamaños, como ocurre en la muestra I1.

4.4.7.3. Interfase Sustrato-BC

En la interfase del sustrato con la capa de anclaje de la muestra I1 también aparece una capa de óxido de aluminio. El espesor medio de esta capa es de 2.431 μm , casi idéntico al medido en la muestra H1 (2.425 μm). Cabe destacar que los espesores de las capas de anclaje en las muestras H1 e I1 son muy parecidos (84.38 μm y 82.33 μm , respectivamente), por lo que parece existir una relación lineal entre el espesor de la capa de anclaje y el espesor de esta capa de alúmina que será estudiada en el apartado siguiente.

4.4.8. Evolución y formación de grietas y fallos

En la capa superior cerámica de la muestra I1 se observan grandes grietas atravesando la sección transversal antes de comenzar el proceso de fatiga térmica, muy cerca de la capa de anclaje y paralelas a ésta. En algunas zonas (Figura 4.40) la descohesión entre la capa cerámica y la capa de anclaje es total.

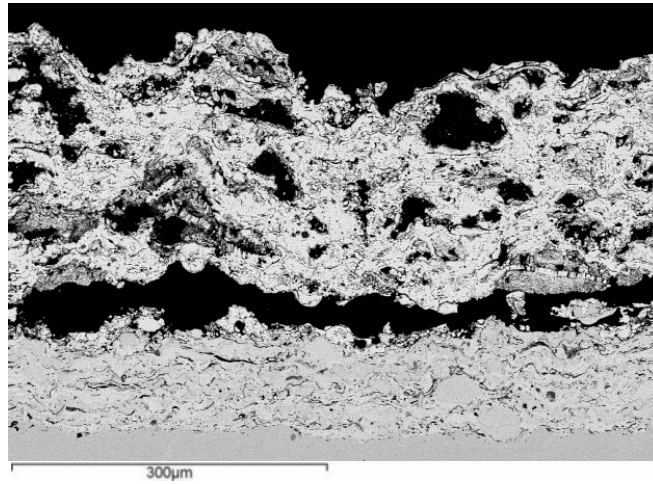


Figura 4.40. Descohesión de la TC con la BC en la muestra I1 a 0 ciclos.

Sin embargo, al final del ciclo térmico no se aprecian ni grietas importantes ni descohesiones en ningún punto de la sección transversal, al igual que ocurría para el resto de muestras que también presentaban grietas antes del ciclado térmico (F1 y G1).

4.5. Relaciones encontradas para diferentes resultados del estudio en fatiga térmica

4.5.1. Relación entre la porosidad y la microdureza del recubrimiento

Previamente, en los apartados donde se presentaban los resultados de la porosidad y la microdureza, se ha observado que para algunas de las muestras estas dos propiedades se relacionaban mediante una recta de regresión. En las muestras H1 y G1 existe una relación significativa ($P < 0.05$) y en la muestra I1 la relación está muy cerca de la significación ($P = 0.054$). En la única muestra donde la relación no se cumple es en la muestra F1 ($P = 0.51$).

Esta relación es similar en las muestras G1 e I1, ya que cuentan con una pendiente similar para la recta de regresión (-11.93 y -12.61). En el caso de la muestra H1, la pendiente es mayor (-14.14), por lo que la variación de la microdureza en función de la porosidad es más acusada que la de las muestras G1 e I1.

4.5.2. Relación entre el espesor de la capa de anclaje y el espesor de la capa de alúmina sobre el sustrato

De igual manera que se observó una relación entre la porosidad y la microdureza, mientras se presentaban los resultados del espesor de la capa de alúmina formada sobre el sustrato, se observó que las muestras con una capa de anclaje más espesa formaban una capa de alúmina de menor espesor (al final del ciclado térmico).

Al comparar los datos del espesor de la capa de alúmina con el espesor de la capa de anclaje de todas las muestras se ha comprobado que existe una relación lineal altamente significativa ($P = 0.007$) entre estas dos propiedades (Figura 4.41).

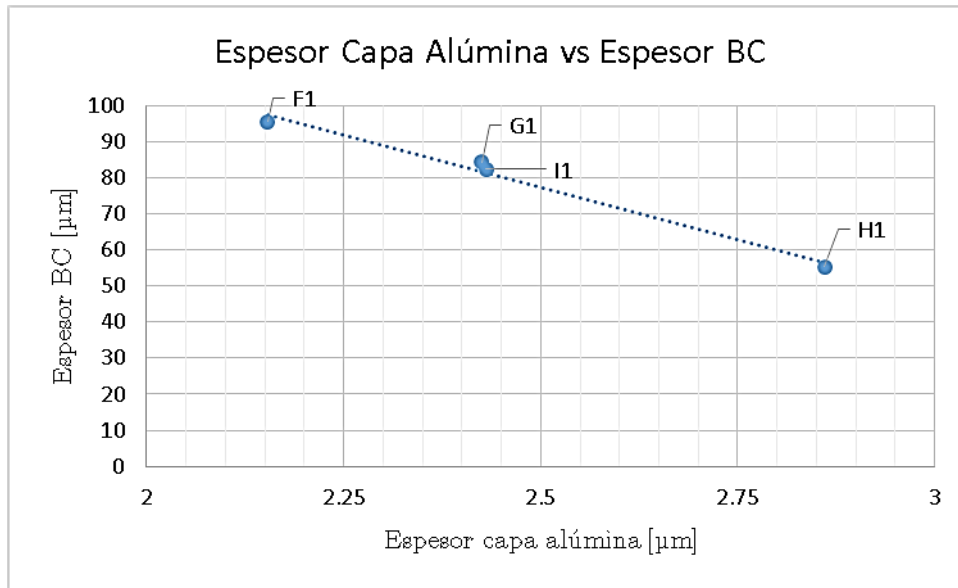


Figura 4.41. Relación entre el espesor de la capa de alúmina al final del ciclado térmico y el espesor de la capa de anclaje para las muestras F1, H1, G1, e I1.

Esta relación se puede expresar mediante la siguiente expresión:

$$\text{Espesor}_{\text{Capa alúmina}} = 222.56 - 58.03 \cdot \text{Espesor}_{\text{Capa anclaje}} \quad (R^2=0.977) \quad (4.5)$$

El hecho de que una capa de anclaje de mayor espesor produzca una capa de alúmina de menor espesor, podría deberse a que el oxígeno en el ambiente difunda a lo largo de una distancia mayor y, por tanto, retrase su llegada a la interfase del sustrato para formar la alúmina.

5. Conclusiones

Las conclusiones se dividen en dos apartados: **conclusiones generales** y **conclusiones específicas** (obtenidas al comparar las TBCs atendiendo a distintos parámetros de la suspensión de los polvos YSZ).

Conclusiones generales:

- La fatiga térmica genera un estado de tensiones producido por la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica y por la formación de la TGO. Esto provoca la aparición de pequeñas grietas a lo largo de todos los recubrimientos cerámicos y la descohesión de la capa superior cerámica en los bordes de las muestras. Sin embargo, en ninguna muestra se observaron grandes descohesiones ni macro defectos de importancia en el interior de la sección transversal.
- El efecto de sinterización generado por las altas temperaturas en la capa cerámica provoca que las propiedades mecánicas (dureza y tenacidad) aumenten significativamente conforme avanza el proceso de fatiga térmica en todas las muestras estudiadas, mientras que la porosidad disminuye.
- El crecimiento de la capa de óxido sobre la capa de anclaje, también conocido como TGO, es del tipo parabólico en todas las muestras estudiadas y su espesor es similar. Esta capa está formada principalmente por alúmina, aunque en algunas secciones se forman otros óxidos menos protectores.
- Los recubrimientos formados exclusivamente por partículas nanométricas son los que tienen una relación entre el espesor medio de la capa superior cerámica y el de la TGO más baja. Esto podría indicar que la difusividad de oxígeno a través de los recubrimientos nanoestructurados es menor que en los recubrimientos con partículas submicroestructuradas, aunque es necesario realizar más estudios para confirmar esta hipótesis.

- Se han observado relaciones lineales significativas, en tres de las cuatro muestras estudiadas (H1, G1 e I1), entre la porosidad del recubrimiento y la microdureza. De igual manera, existe una relación lineal significativa entre el espesor de la capa de anclaje y el espesor de la capa de alúmina formada en la interfase de la capa de anclaje y el sustrato.

Conclusiones específicas:

Muestras F1 vs H1

- El recubrimiento cerámico nanoestructurado F1 presenta una morfología más homogénea y compacta con infundidos y poros de menor tamaño. El recubrimiento submicroestructurado H1 tiene una distribución de infundidos y poros más heterogénea, pero su porosidad se reduce en mayor medida que en la muestra F1 por efecto de la temperatura.
- Las propiedades mecánicas son similares para ambos recubrimientos, siendo ligeramente superior la dureza en la muestra H1 y la tenacidad en la muestra F1.

Muestras F1 vs G1

- Una mayor cantidad de partículas sólidas en el recubrimiento produce un recubrimiento cerámico más heterogéneo y con una mayor cantidad de partículas infundidas, debido a que la energía proporcionada por la pistola de plasma no es suficiente para fundir correctamente los polvos de partida. Esta morfología irregular y llena de infundidos es la que provoca que los valores de las propiedades mecánicas de la muestra G1 sean inferiores a los de la muestra F1.
- La relación entre el espesor de la capa superior cerámica y el espesor de la TGO en las muestras F1 y G1 es similar.

Muestra I1 vs F1 y H1

- La mezcla de polvos en la suspensión de la muestra I1 produce un recubrimiento con una morfología altamente irregular y llena de poros e infundidos. La elevada cantidad de irregularidades en el recubrimiento provoca que los valores de sus propiedades mecánicas sean inferiores a los de los recubrimientos F1 y H1.
- La relación entre el espesor de la capa superior cerámica y el espesor de la TGO en las muestras I1 y H1 es similar y superior a la de F1.

Bibliografia

- [1] R. A. Miller, "Current status of thermal barrier coatings-An overview". Surf. Coat. Tech., 30, 1-11 (1987)
- [2] A. Maricocchi, A. Bartz and D. Wortman, "PVD TBC experience on GE aircraft engines". J. Therm. Spray Techn., 6 (2), 193-198 (1997)
- [3] R. A. Miller, "Thermal barrier coatings for aircraft engines: history and directions". J. Therm. Spray Techn. 6(1), 35-42 (1997).
- [4] Y. Chen, Y. Tan, S. Tassarini and S. Sampath, "Integrated study of APS YSZ coatings with different spray angle". J. Therm. Spray Techn. 22(2-3), 111-115 (2013).
- [5] R.S. Lima and B.R. Marple, "Nanostructured YSZ thermal barrier coatings engineered to counteract sintering effects". Mat. Sci. Eng. A 485 (1-2), 182-193 (2008).
- [6] Prof. Z. S. Spakovszky. 16. Unified: Thermodynamics and Propulsion. http://laplace.us.es/wiki/index.php/Ciclo_Brayton#Rendimiento
- [7] J. Wigren and L. Pejryd, "Thermal barrier coatings-why, how, where and where to" In: Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference: Thermal Spray Meeting the Challenges of the 21st Century (Nice, France, May 1998), ed. Christian Coddet. ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 1531-1542 (1998).
- [8] K.D. Sheffler and D.K. Gupta, "Current status and future trend in turbine applications of thermal barrier coatings". J. Eng. Gas Turb. Power 110, 605-609 (1988).
- [9] W.J. Quadakkers, A.K. Tyagi, D. Clemens, R. Anton and L. Singheiser, "The significance of bond coat oxidation for the life of TBC coatings" In: TMS Annual Meeting (Symposium - High Temperatures Coatings III). San Diego: The Minerals, Metals and Materials Society, pp. 119-130 (1999).

- [10] U. Täck, The Development of Oxidation and Thermal Fatigue Resistant NiCoCrAlY Coatings. 2001 .
- [11] R.J. Christensen, V.K. Tolpygo and D.R. Clarke, “The influence of the reactive element yttrium on the stress in alumina scales formed by oxidation”. *Acta Mater.* 45(4), 1761-1766 (1997).
- [12] C.-H. Hsueh and E.R.J. Fuller, “Residual stresses in thermal barrier coatings: Effects of interface asperity curvature/height and oxide thickness”. *Mat. Sci. Eng. A* 283 (1-2), 46-55 (2000).
- [13] J. Balmain, M.K. Loudjani and A.M. Huntz, “Microstructural and diffusional aspects of the growth of alumina scales on β -NiAl”. *Mat. Sci. Eng. A* 224 (1-2), 87-100 (1997).
- [14] D. Monceau, E. Busso and G. Cailletaud, MECAMAT, Mechanics and Multiphysics Processes in Solids. Experiments Modelling and Applications, eds. G. Cailletaud and E. Busso, 1998 .
- [15] J.A. Haynes, E.D. Rigney, M.K. Ferber and W.D. Porter, “Oxidation and degradation of a plasma-sprayed thermal barrier coating system”. *Surf. Coat. Tech.* 86–87, 102-108 (1996).
- [16] U. Täck, “The influence of cobalt and rhenium on the behaviour of MCrAlY coatings”. Technische Universität Bergakademie Freiberg (2004).
- [17] R. Vassen, F. Tietz, G. Kerkhoff and D. Stoever, “New materials for advanced thermal barrier coatings”. In: Proceedings of the 6th Liège Conference on Materials for Advanced Power Engineering (Université de Liège, Belgium, November 1998), eds. J. Lecomte-Beckers, F. Schuber and P. J. Ennis. Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, Deutschland, pp. 1627–1635 (1998).
- [18] X.Q. Cao, R. Vassen and D. Stoever, “Ceramic materials for thermal barrier coatings”. *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (1), 1–10 (2004).

- [19] P. Majerus, "Neue Verfahren zur Analyse des Verformungs- und Schadigungsverhaltens von MCrAlY-Schichten im Warmedammschichtsystem in Forschungszentrum Juelich", IEF-2., RWTH-Aachen: Aachen, p. 157 (2003)
- [20] H.G. Scott, "Phase relationships in the zirconia-yttria system". *J. Mat. Sci.* 10 (9), 1527-1535 (1975).
- [21] C.H. Liebert et al., "Durability of zirconia thermal-barrier ceramic coatings on air-cooled turbine blades in cyclic jet engine operation". NASA TM X-3410, National Aeronautics and Space Administration (1976).
- [22] T.M. Yonushonis, "Overview of thermal barrier coatings for diesel engines". *J. Therm. Spray Techn.* 6 (1), 50-56 (1997).
- [23] N. Mifune, Y. Harada, H. Taira, and S. Mishima, "Field evaluation of 2CaO-SiO₂-CaO-ZrO₂ thermal barrier coating on gas turbine vanes". In: *Proceedings of the 1st United Thermal Spray Conference: Thermal Spray, A United Forum for Scientific and Technological Advances* (Indiana USA, Sept. 1997), ed. C. C. Berndt. ASM International, Materials Park, pp. 299-303 (1997).
- [24] S. Stecura, "Effects of compositional changes on the performance of a thermal barrier coating system," NASA TM-78976, National Aeronautics and Space Administration (1978).
- [25] *Powder Metal Technologies and Applications*, ASM Handbook. Vol. 7. ASM International (1998).
- [26] V. Postolenko. "Failure mechanisms of thermal barrier coatings for high temperature gas turbine components under cyclic thermal loading". *Doktors der Ingenieurwissenschaften*. Ukraine (2008).
- [27] N.P. Padture, "Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications". *Science* 296, 280-284 (2002).

- [28] A. Kulkarni, A. Vaidya, A. Goland, S. Sampath and H. Herman, "Processing effects on porosity-property correlations in plasma sprayed yttria-stabilized zirconia coatings". *Mat. Sci. Eng. A* 359 (1-2), 100-111 (2003).
- [29] M. Vincent, "Desarrollo y optimización del proceso de reconstitución de polvos nanoestructurados para proyección térmica por plasma". Memoria de tesis para optar al grado de Doctor. Universitat Jaume I, Castellón (2013)
- [30] A.R. Studart, E. Amstadt and L.J. Gauckler, "Colloidal stabilization of nanoparticles in concentrated suspensions". *Langmuir* 23 (2), 1081-1090 (2007).
- [31] J.S. Reed, "Introduction to the principles of ceramic processing". New York: Wiley-Interscience, pp. 282-290 (1995).
- [32] W.J. Walker Jr., J.S. Reed and S.K. Verma, "Influence of slurry parameters on the characteristics of spray-dried granules" *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (7), 1711-1719 (1999)
- [33] S.R. Choi, J.W. Hutchinson and A.G. Evans, "Delamination of multilayer thermal barrier coatings". *Mech. Mater.* 31 (7), 431-447 (1999).
- [34] R.A. Miller, "Oxidation-based model for thermal barrier coating life". *J. Am. Ceram. Soc.* 67, 517-521 (1984).
- [35] P.A. Langjahr, R. Oberacker and M.J. Hoffmann, "Long-term behavior and application limits of plasma-sprayed zirconia thermal barrier coatings". *J. Am. Ceram. Soc.* 84(6), 1301-1308 (2001).
- [36] B. Siebert, C. Funke, R. Vaßen and D. Stöver, "Changes in porosity and Young's Modulus due to sintering of plasma sprayed thermal barrier coatings". *J. Mater. Process. Tech.* 92/93, 217-223 (1999).
- [37] X. Wang and P. Xiao, "Residual stresses and constrained sintering of YSZ/ Al_2O_3 composite coatings". *Acta Mater.* 52(9), 2591-2603 (2004).
- [38] A.J.A. Winnubst, K. Keizer and A.J. Burggraaf, "Mechanical properties and fracture behaviour of $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ceramics". *J. Mater. Sci.* 18(7), 1958-1966 (1983).

- [39] G. Bao and H. Cai, “Delamination cracking in functionally graded coating/metal substrate systems”. *Acta Mater.* 45(3), 1055-1066 (1997).
- [40] X.C. Zhang, B.S. Xu, H.D. Wang and Y.X. Wu, “Effect of graded interlayer on the model edge delamination by residual stresses in multilayer coating-based systems”. *Appl. Surf. Sci.* 254, 1881–1889 (2008).
- [41] C.H. Hsueh and E.R.J. Fuller, “Residual stresses in thermal barrier coatings: Effects of interface asperity curvature/height and oxide thickness”. *Mat. Sci. Eng. A* . 283, 46-55 (2000).
- [42] P. Carpio, E. Rayón, L. Pawłowski, A. Cattini, R. Benavente, E. Bannier, M.D. Salvador and E. Sánchez, “Microstructure and indentation mechanical properties of YSZ nanostructured coatings obtained by suspension plasma spraying”, *Surf. Coat. Tech.*, 220, 237-243 (2013).
- [43] Bozhilov, K.N., “Introduction to energy dispersive X-ray spectrometry (EDS). central facility for advanced microscopy and microanalysis”, University of California Riverside. Disponible online en: <http://micron.ucr.edu/public/manuals/EDS-intro.pdf>
- [44] A.G. Evans and E.A. Charles, “Fracture toughness determination by indentation”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 59, 371-372 (1976).
- [45] J.D. Arboleda, “Estudio de nuevas barreras térmicas cerámicas obtenidas mediante la técnica de proyección térmica por plasma atmosférico (APS)”. Trabajo fin de máster Mecánica y Materiales. U. Politécnica de Valencia (2014).
- [46] J.W. Hutchinson and A.G. Evans, “On the delamination of thermal barrier coatings in a thermal gradient”. *Surf. Coat. Tech.* 149 (2-3), 179–184 (2002)
- [47] M. Gell, E.H. Jordan, Y.H. Sohn, D. Goberman, L. Shaw and T.D. Xiao, “Development and implementation of plasma sprayed nanostructured ceramic coatings”. *Surf. Coat. Tech.* 146-147, 48-54 (2001).

- [48] A. Keyvani, M. Saremi and M. Heydarzadeh Sohi, “An investigation on oxidation, hot corrosion and mechanical properties of plasma-sprayed conventional and nanostructured YSZ coatings”. *Surf. Coat. Tech.* 206 (2-3), 208–216 (2011).
- [49] H. Kaßner, A. Stuke, M. Rödiger, R. Vaßen and D. Stöver, “Influence of Porosity on Thermal Conductivity and Sintering in Suspension Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings”. *Advanced Ceramic Coatings and Interfaces III: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, Volume 29, 203-214 (2008).
- [50] S. Karthikeyan, V. Balasubramanian and R. Rajendran, “Developing empirical relationships to estimate porosity and microhardness of plasma-sprayed YSZ coatings”. *Ceram. Int.* 40 (2), 3171–3183 (2014).
- [51] J. Goodge, “Element mapping. Integrating research and education: geochemical instrumentation and analysis”. Science Education and Resource Center (SERC) website (2007).
- [52] L. Lelait, S. Alperine and R. Mevre, “Alumina scale growth at zirconia-MCrAlY interface: a microstructural study”. *J. Mater. Sci.* 27, 5-12 (1992).
- [53] E.Y. Lee, R.R. Biederman and R.D. Sisson Jr., “Diffusional interactions and reactions between a partially stabilized zirconia thermal barrier coating and the NiCrAlY bond coat”. *Mat. Sci. Eng. A* 120-121, 467-473 (1989).
- [54] A. Nusair Khan and J. Lu, “Behavior of air plasma sprayed thermal barrier coatings subject to intense thermal cycling”. *Surf. Coat. Tech.* 166 (1), 37-43 (2003).
- [55] J.A. Haynes, E.D. Rigney, M.K. Ferber and W.D. Porter, “Oxidation and degradation of a plasma-sprayed thermal barrier coating system”. *Surf. Coat. Tech.* 86–87, 102-108 (1996).
- [56] E.A.G. Shillington and D.R. Clarke, “Spalling failure of a thermal barrier coating associated with aluminum depletion in the bond-coat”. *Acta Mater.* 47(4), 1297-1305 (1999).

- [57] S.M. Meier, D.M. Nissley and K.D. Sheffler, "Status of ceramic thermal barrier coatings – Gas turbine applications and life prediction methods". Proceedings of the 1990 Coatings for Advanced Heat Engines Workshop, II-57 (1990).
- [58] W.R. Chen, X. Wu, B.R. Marple and P.C. Patnaik, "Oxidation and crack nucleation/growth in an air-plasma-sprayed thermal barrier coating with NiCrAlY bond coat". Surf. Coat. Tech. 197 (1), 109-115 (2005).
- [59] K.W. Schlichting, N.P. Padture, E.H. Jordan and M. Gell, "Failure modes in plasma sprayed thermal barrier coatings". Mat. Sci. Eng. A 342, 120-130 (2003).
- [60] R. H. Perry (Ed.). Perry's Chemical Engineers' Handbook, 8th Edition. McGraw-Hill, New York, 2700 pp. (2007)
- [61] A.G. Evans, D.R. Mumm, J.W. Hutchinson, G.H. Meier and F.S. Pettit, "Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings". Prog. Mater. Sci. 46, 505-553 (2001).