



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



Escuela Técnica Superior de Ingeniería del Diseño

Estudio del efecto de cenizas volcánicas sobre barreras térmicas de componentes de turbinas de gas en el sector aeronáutico

Trabajo fin de grado

Grado en ingeniería aeroespacial

Escuela Técnica Superior de Ingeniería del Diseño

Departamento de Ingeniería mecánica y de materiales

Universitat Politècnica de València

Laura Chicote García

TUTORA: M^a Dolores Salvador Moya

COTUTORA: Amparo Borrell Tomás

Valencia, 7 de julio de 2016

Agradecimientos

Quisiera agradecer en primer lugar al ITM, Instituto tecnológico de materiales de la Universitat Politècnica de València, la oportunidad que me han dado al permitirme trabajar con ellos durante estos meses. A todos vosotros que formáis parte del ITM gracias, compartir estas semanas con vosotros han hecho de este TFG un trabajo mucho mas llevadero.

Especialmente, dar las gracias a mi tutora del trabajo, María Dolores Salvador Moya, por darme la oportunidad de realizar este trabajo, y a mi cotutora Amparo Borrell Tomás.

Por supuesto, le agradezco enormemente a Pablo Carpio Cobo toda su ayuda, atención, tiempo y paciencia que ha demostrado tener durante estas semanas a la hora de explicarme cada duda que he ido teniendo y proporcionarme todo lo que he ido necesitando. Sin su ayuda este trabajo no hubiera sido posible. Gracias, de verdad.

Por último, a todas aquellas personas que, no formando parte de la parte académica del trabajo, también se les debe un pedacito, muchas gracias. Especialmente a Jesús y Mónica, que bien saben que sin ellos dos no habría llegado hasta aquí y con los cuales compartir estos cuatro años ha sido maravilloso. Y por supuesto a mi madre, Lola, que si estoy escribiendo estas líneas es gracias a ella.

Resumen

Los recubrimientos de barrera térmica se emplean en el sector aeronáutico, entre otros, con el fin de proteger las turbinas de gas de las altas temperaturas. En concreto se busca aislar térmicamente los álabes de la turbina de alta presión, ya que son éstos los que mayor temperatura deben soportar al encontrarse inmediatamente después de la cámara de combustión.

Uno de los objetivos de este estudio es mejorar los recubrimientos de las turbinas para poder aumentar la temperatura de combustión. Este objetivo no es arbitrario, existe una dependencia proporcional entre la eficiencia energética del motor y la temperatura del fluido a la salida de la cámara de combustión. Por lo tanto, una mayor temperatura proporcionará un aumento significativo de la eficiencia y por tanto una reducción en el consumo de combustible.

Además de poder aumentar la temperatura de trabajo de los álabes, otra función del recubrimiento es la de proteger a las turbinas de agentes externos que puedan dañar el motor. Las turbinas de alta presión soportan condiciones extremas durante el vuelo, lo cual las hace vulnerables ante cualquier cambio meteorológico si no se protegen correctamente, como por ejemplo, ante las cenizas volcánicas. Estas cenizas son sales corrosivas que se encuentran en el aire en suspensión y que al entrar en el motor se funden debido a las altas temperaturas, quedando adheridas a los álabes provocando que el motor falle.

Aunque en un principio parezca insignificante, sólo la erupción del volcán islandés *Eyjafjallajökull* en 2010 provocó el paro de la mayor parte del cielo aéreo europeo estimando las pérdidas en 2 billones de euros en 2010 con miles de vuelos cancelados y afectando a millares de personas.

El presente trabajo se ha centrado en estudiar el efecto que producen con el objetivo de diseñar nuevas barreras térmicas que incrementen la temperatura de servicio por encima de los 1200°C incorporando nuevas técnicas o bien optimizándolos con nuevas estrategias.

Los recubrimientos de partida son los Multicapa y Función gradiente, los cuales se obtuvieron en un trabajo previo al presente estudio a partir de la combinación de diferentes tipos de microestructuras con la finalidad de optimizar las propiedades. Como la finalidad del trabajo es estudiar la degradación de las barreras térmicas por corrosión a alta temperatura, se han depositado sobre dichos recubrimientos unas sales denominadas CMAS que simulan la composición tanto de las cenizas volcánicas como de la arena del desierto y se han sometido a tratamiento térmico.

Tras la experimentación, se ha determinado que los recubrimientos que mejor respuesta ofrecen ante el ataque de estos agentes son los Función gradiente, especialmente aquel que presentan el polvo nanoestructurado en su capa más externa.

Índice general

Agradecimientos	I
Resumen	III
Índice general	V
Índice de figuras	VII
Índice de tablas	IX
1 Introducción	1
1.1 Barreras térmicas	1
1.2 Propiedades de las barreras térmicas	3
1.3 Incidentes aéreos	4
1.3.1 Erupción del volcán islandés <i>Eyjafjallajökull</i>	5
1.4 Recubrimientos multicapa y función gradiente	6
2 Objetivos	9
3 Experimentación	11
3.1 Recubrimientos de partida	11
3.2 Metodología	13
3.2.1 Sales CMAS	13
3.2.2 Preparación de las muestras	13
3.3 Caracterización de las CMAS	16
3.3.1 Análisis Térmico Diferencial	16
3.3.2 Espectroscopía Raman	16
3.4 Caracterización de los recubrimientos	16
3.4.1 Preparación metalográfica	16
3.4.2 Microscopía electrónica de barrido	18
4 Resultados	19
4.1 Caracterización de las sales CMAS	19
4.1.1 Análisis Térmico Diferencial	19
4.1.2 Identificación de fases por espectroscopía Raman	20
4.2 Recubrimientos proyectados	21
4.2.1 Recubrimientos multicapa M1 y M2	21
4.2.2 Recubrimientos función gradiente G1 y G2	22
4.3 Ataque de las CMAS	24
4.3.1 Ataque CMAS-1	24
4.3.2 Ataque CMAS-2	26

4.3.3	Comparación entre tratamientos	28
4.3.4	Fases cristalinas mediante espectroscopía Raman	29
5	Conclusiones	31
A	Anexo	35

Índice de Figuras

Figura 1.1	Motor de aviación <i>Engine Alliance CP7 200</i> junto con un álabe de la turbina de alta presión con detalle del recubrimiento [1]	1
Figura 1.2	Evolución de las temperaturas máximas de operación en los últimos 50 años [1]	2
Figura 1.3	Estructura multicapa de la TBC junto con el diagrama de temperatura [2]	2
Figura 1.4	Parabrisas de un avión atacado por ceniza volcánica	4
Figura 1.5	Álabes de la turbina de alta presión de un avión DC-8-72 de la NASA tras un vuelo a gran altitud en una nube de ceniza volcánica difusa [3]	5
Figura 1.6	Erupción del volcán <i>Eyjafjallajökull</i>	6
Figura 1.7	Esquema del proceso de proyección [4]	7
Figura 1.8	Microestructura de los recubrimientos. A la izquierda polvo convencional(YSZ_c), a la derecha polvo nanoestructurado (YSZ_n) [5].	8
Figura 3.1	Polvos de partida	11
Figura 3.2	Esquema del diseño de los recubrimientos multicapa de partida [2] . .	12
Figura 3.3	Esquema del diseño de los recubrimientos FGM de partida [2]	12
Figura 3.4	Mezcla de las materias primas	14
Figura 3.5	Fritado de la mezcla y <i>Quenching</i>	14
Figura 3.6	Molino de atricción	14
Figura 3.7	Pistola de pulverización	15
Figura 3.8	Horno empleado para el tratamiento térmico	15
Figura 3.9	Máquina de corte Struers	17
Figura 3.10	Microscopio electrónico de barrido	18
Figura 4.1	Análisis térmico diferencial de las sales CMAS	19
Figura 4.2	Gráfico de la espectroscopía Raman de CMAS-1 y CMAS-2	20
Figura 4.3	Recubrimiento multicapa M1 sin tratamiento de CMAS	21
Figura 4.4	Recubrimiento multicapa M2 sin tratamiento de CMAS	22
Figura 4.5	Recubrimiento FGM G1 sin tratamiento de CMAS	23
Figura 4.6	Recubrimiento FGM G2 sin tratamiento de CMAS	23
Figura 4.7	Recubrimiento multicapa M2 con ataque de CMAS-1	24
Figura 4.8	Recubrimientos M1, M2, G1 y G2 con ataque de CMAS-1	25
Figura 4.9	Recubrimiento multicapa M1 con ataque de CMAS-2	26
Figura 4.10	Recubrimientos M1, M2, G1 y G2 con ataque de CMAS-2	27
Figura 4.11	Comparación del recubrimiento M2 sin tratamiento, tratado térmicamente y atacado con CMAS-1	28
Figura 4.12	Espectroscopía Raman del recubrimiento M1 sin tratar, tratado térmicamente sin CMAS, con ataque de CMAS-1 y con ataque de CMAS-2	29
Figura 4.13	Detalla de la Espectroscopía Raman del recubrimiento M1	30
Figura A.1	Tobera del motor izquierdo	35

Figura A.2	Álabes del rotor y del estator	35
Figura A.3	Detalle de los álabes del estator	36
Figura A.4	Salida del motor	36
Figura A.5	Detalle del fuselaje de los motores	36
Figura A.6	Interior del motor	37
Figura A.7	Detalle del interior del motor	37
Figura A.8	Cables de transmisión	37

Índice de Tablas

Tabla 1.1	Propiedades físicas y mecánicas de circonita estabilizada con itria [6] . . .	7
Tabla 3.1	Características de los polvos comerciales de YSZ [7]	11
Tabla 3.2	Composición de las sales CMAS [2]	13
Tabla 3.3	Procedimiento para el lapado y pulido de las muestras	17

1. Introducción

1.1. Barreras térmicas

Las barreras térmicas o TBC (del inglés *thermal barriers coatings*) son recubrimientos cerámicos encargados de proteger las zonas más calientes de las turbinas de gas, en concreto los álabes de la turbina de alta presión, permitiendo de este modo elevar su temperatura de funcionamiento y por consiguiente, aumentar la eficiencia del motor [1,2].

La eficiencia energética de una turbina de gas depende principalmente de la temperatura máxima que puede adquirir el flujo de aire a la salida de la cámara de combustión. Un incremento de dicha eficiencia equivale a un mayor aprovechamiento de la energía, o lo que es lo mismo, una reducción de gases contaminantes y un gran ahorro en combustible, lo que se traduce en una reducción de costes para las aerolíneas. De ahí que sea importante el estudio y la mejora de las barreras térmicas de las turbinas de gas [8].

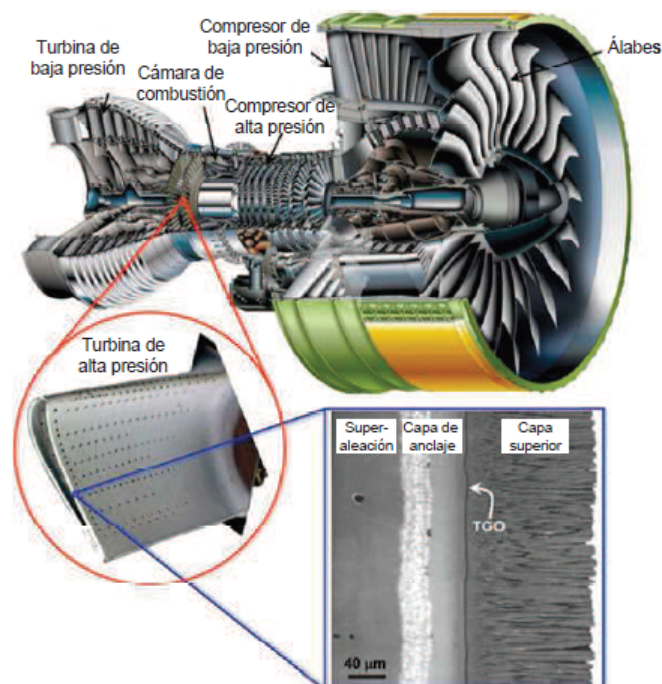


Figura 1.1: Motor de aviación *Engine Alliance CP7 200* junto con un álabes de la turbina de alta presión con detalle del recubrimiento [1]

Sin embargo, no sólo la implementación de las TBC han posibilitado este incremento en la temperatura de trabajo, aunque la incorporación de las TBC supuso un gran avance.

1. INTRODUCCIÓN

Como se muestra en la Figura 1.2, el uso de refrigeración también supuso un aumento en dicha temperatura, a diferencia de los nuevos materiales, como son las superaleaciones de base níquel, que no supusieron una mejora tan importante [1].

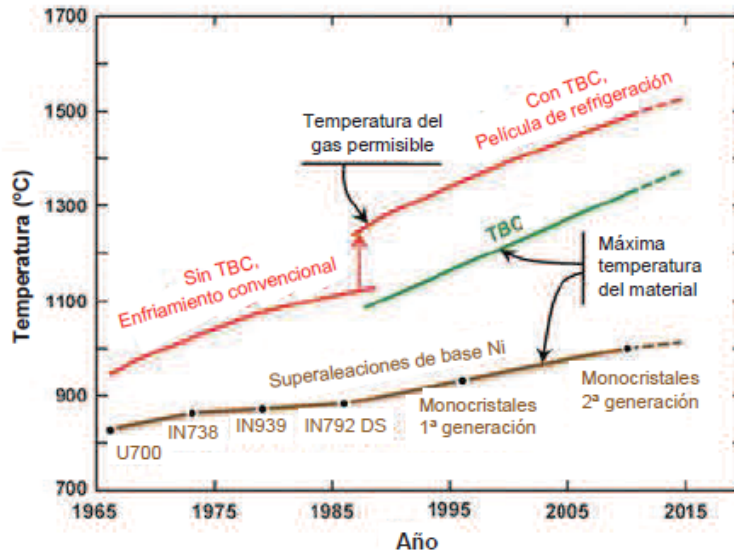


Figura 1.2: Evolución de las temperaturas máximas de operación en los últimos 50 años [1]

No obstante, aunque la principal función de la barrera térmica es aislar termicamente también tiene otros cometidos. Estos recubrimientos mejoran la resistencia a la oxidación y corrosión que padecen los materiales metálicos que conforman los álabes debido a que operan a elevadas temperaturas [9], fenómenos a evitar ya que empeoran las propiedades mecánicas del material.

Esta multifuncionalidad se consigue gracias a una estructura multicapa de los recubrimientos [1]. Como se puede apreciar en la Figura 1.3, son tres capas las que conforman la TBC: Capa superior, Capa de óxido creciente y Capa de anclaje.

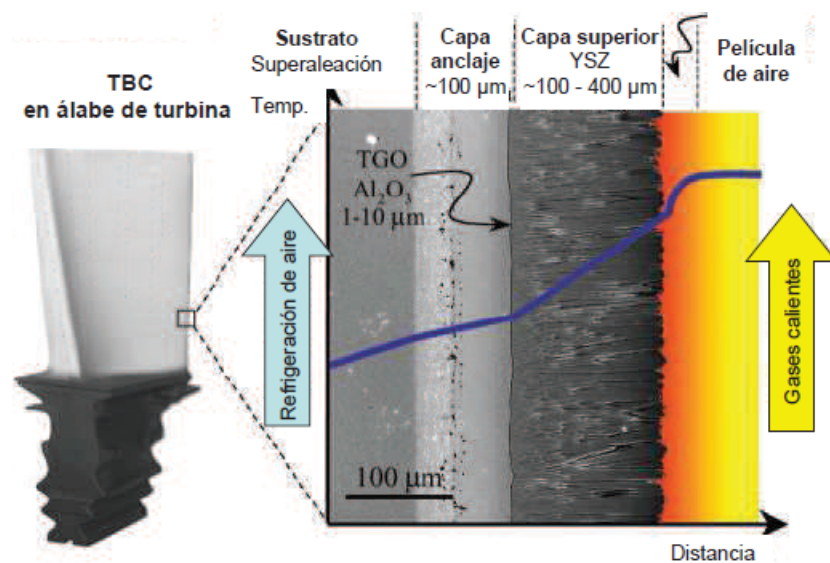


Figura 1.3: Estructura multicapa de la TBC junto con el diagrama de temperatura [2]

- **Capa superior** o TC (del inglés *Top Coating*): se trata de un material cerámico, normalmente circonita estabilizada con itria o YSZ (del inglés *Yttria Stabilised Zirconia*), cuya principal función es aislar térmicamente el metal evitando de este modo cambios de fase y el deterioro del sustrato. Esto es posible gracias a su baja conductividad térmica a elevadas temperaturas debido a su elevada porosidad. Por otro lado, es necesario que posea un alto coeficiente de expansión térmica o CET (del inglés *Coefficient of Thermal Expansion*) comparado con otras cerámicas. Debe ser lo más parecido posible al del sustrato para evitar tensiones internas durante los ciclos térmicos [2].
- **Capa de óxido creciente** o TGO (del inglés *Thermally Grow Oxide*): Fina línea de óxido de aluminio que se forma entre la capa superior y la capa de anclaje por la oxidación de ésta última. Su principal función es evitar la oxidación de la capa de anclaje y del sustrato. Esta oxidación se produce porque el aire pasa a través de los poros de la capa cerámica. Es importante que la formación de esta capa sea lenta y uniforme para evitar tensiones [2].
- **Capa de anclaje** o BC (del inglés *Bond Coat*): Recubrimiento metálico intermedio entre la capa cerámica y el sustrato formado por aleaciones de níquel. Su principal función es mejorar la adherencia entre el metal y la capa superior con un coeficiente de expansión térmica intermedio. De este modo se evita, en cierta medida, que se creen tensiones internas debidas a los distintos cambios de volumen de los diferentes materiales producidos por las altas temperaturas [10].
- **Sustrato**: Material metálico que conforma el álabe de la turbina. Comúnmente es una superaleación en base níquel o cobre formada hasta por 12 elementos distintos con la finalidad de mejorar sus propiedades mecánicas a elevada temperatura, así como un CET lo más bajo posible, lo más parecido a la *top coat*, con el fin de evitar, en la medida de lo posible, la aparición de tensiones internas. Existen metales con mejores propiedades, pero a 1200 °C, que es normalmente la temperatura de trabajo de una turbina, han oxidado o fundido.

1.2. Propiedades de las barreras térmicas

Estas cuatro capas por separado no poseen grandes ventajas, sin embargo, en conjunto, presentan una serie de propiedades que hacen de los TBC la perfecta solución para las altas temperaturas que se alcanzan en las turbinas.

1. Estabilidad de fases. La circonita, ZrO_2 , es un compuesto que presenta tres fases cristalinas: monoclinica, estable desde la temperatura ambiente hasta 1170°C; tetragonal, estable desde 1170°C hasta 2370°C; y cúbica, estable desde 2370°C hasta su punto de fusión (2680 °C). La transformación entre la fase tetragonal y la monoclinica conlleva un cambio de volumen entre el 3 y el 5%, lo cual genera tensiones internas que dan origen a grietas. Debido a esta transformación, la circonita sin estabilizar tiene un uso limitado en materiales estructurales expuestos a altas temperaturas. La fase que se desea estabilizar, en cuanto a recubrimientos de barrera térmica, es la fase tetragonal porque es la que mejor conductividad térmica presenta. Existe una gran variedad de estabilizadores, pero el más común en este ámbito es el Y_2O_3 , óxido de itrio o itria, pues no es necesario una gran cantidad de agente para estabilizar el compuesto [2].

2. Alta temperatura de fusión. Una elevada temperatura de fusión permite que la sinterización se produzca más tarde, por lo que el material mantiene su capacidad de aislante durante más tiempo, pues mantiene su porosidad.
3. Elevada tenacidad a la fractura. Durante su vida útil el recubrimiento debe resistir gran cantidad de tensiones que tienden a generar grietas y defectos que deterioran el recubrimiento.
4. Buena resistencia a la corrosión y oxidación a altas temperaturas. Durante su servicio, la turbina de gas se enfrenta a numerosos fenómenos que aceleran el deterioro de la barrera térmica, como por ejemplo, las sales fundidas. Debido a las altas temperaturas, estas sales se funden y se filtran en los recubrimientos cambiando la microestructura del material, oxidando y corroyendo el sustrato. Estas sales se conocen como CMAS (CaO , MgO , Al_2 y SiO_2) y pueden ser principalmente de dos tipos: arena suspendida o ceniza volcánica [11, 12].
5. Elevada resistencia a la erosión. Estos recubrimientos deben soportar el impacto de partículas suspendidas en el aire a gran velocidad y alta temperatura [13].

1.3. Incidentes aéreos

En los últimos 40 años se han producido una serie de incidentes aéreos a la presencia de partículas sólidas en el aire, como son la ceniza volcánica o la arena del desierto. El desconocimiento del efecto que estos sólidos producen en las barreras y, sobretodo, el riesgo para la seguridad civil que presenta, han impulsado cada vez más el estudio de cómo estas partículas dañan las barreras térmicas de los componentes de las turbinas de gas.

Como el ocurrido el 24 de junio de 1982, donde el Vuelo 009 de British Airways tuvo un incidente durante un vuelo regular de Londres a Nueva Zelanda. En este vuelo se pararon los 4 motores del Boeing 747 casi simultáneamente debido a que atravesaron una nube de ceniza volcánica procedente de la erupción del Monte Galunggung (Sureste de Yakarta, Indonesia).

La tripulación no era consciente de que se encontraban inmersos en una nube de ceniza porque el radar meteorológico abordo del avión sólo detectaba la humedad de las nubes y no las suspensiones sólidas [14] y a causa de las cenizas no eran capaces de ver nada a través del cristal de la cabina de mando (Figura 1.4).



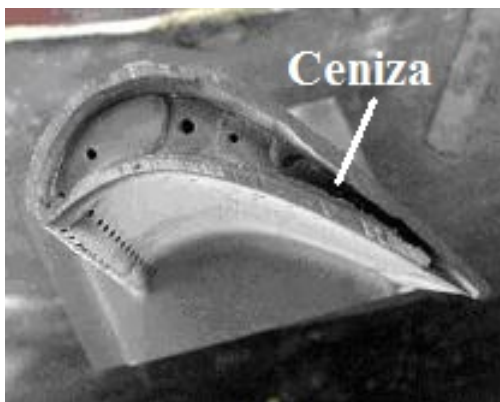
Figura 1.4: Parabrisas de un avión atacado por ceniza volcánica

Al entrar la ceniza en los motores los atascó, ya que ésta se fundió, debido a las altas temperaturas, quedándose adherida en el interior de la cámara de combustión impidiendo que la llama se prendiera correctamente. Las cenizas ahogaron la combustión y por tanto, se apagaron los motores [15].

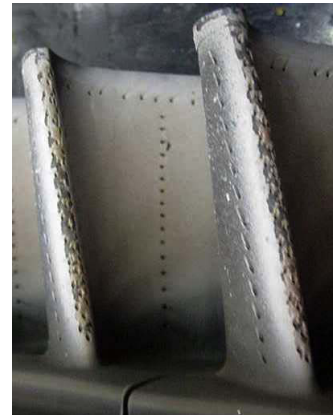
Sin embargo, el paro de los motores hizo descender la temperatura de los mismos, lo cual permitió que se desprendiera la cantidad suficiente de ceniza [14] que, junto con el descenso de altitud (senda de planeo) y por tanto salida de la nube, posibilitó el reencendido de los cuatro motores.

Otros incidentes de las mismas características, es decir, fallo de los motores por volar en una nube de cenizas son: otro Boeing 747 de Singapore Airlines el 13 de julio de 1982, un DC-9 de KML Royal Dutch Airlines el 5 de abril de 1982 y un Boeing 747-400 también de KML el 15 de diciembre de 1989. Éste último supuso una pérdida de alrededor de \$80 millones en daños [16] para la compañía.

Tras los accidentes se comenzó un estudio mas exhaustivo sobre las cenizas ya que, no sólo obstruían la cámara de combustión, sino que además dejaban el motor totalmente inutilizable. Las cenizas erosionan, obstruyen, oxidan y corroen los álabes de la turbina de alta presión (Anexo), pero además, estas partículas abrasivas erosionan los álabes del Fan reduciendo sus prestaciones y aumentando el riesgo de inestabilidad y bloquean los orificios de la refrigeración al depositarse en los álabes (Figura 1.5 -a-)y los estatores de la turbina.



(a) Acumulación de ceniza en un álabe



(b) Erosión del borde de un álabe

Figura 1.5: Álabes de la turbina de alta presión de un avión DC-8-72 de la NASA tras un vuelo a gran altitud en una nube de ceniza volcánica difusa [3]

A partir de entonces, cada vez que se produce una erupción en cualquier lugar del mundo se activan los protocolos de vigilancia que intentan asegurar que no se vuelvan a producir incidentes similares [14] aunque suponga el cierre de espacios aéreos.

1.3.1. Erupción del volcán islandés *Eyjafjallajökull*

Uno de los paros aéreos más importantes que se han producido en la historia, pues supuso el cierre de la mayor parte del espacio aéreo europeo, ocurrió en 2010 con la erupción del volcán islandés *Eyjafjallajökull*.

La primera erupción fue de tipo hawaiano con un índice de explosividad volcánica de 1, la cual apenas tuvo relevancia y no alcanzó más de un kilómetro de altura.

En cambio, la segunda erupción, que tuvo lugar el 14 de abril de 2010, fue de naturaleza explosiva. Esta erupción se produjo bajo el hielo glaciario provocando que se compactara la ceniza en pequeños fragmentos que ascendieron hasta las altas capas de la atmósfera, siendo peligroso para los aviones [17].



Figura 1.6: Erupción del volcán *Eyjafjallajökull*

El 15 de abril, la nube de ceniza volcánica alcanzó una altura de varios kilómetros y una extensión de miles de kilómetros cuadrados, causando la interrupción del tráfico aéreo del noroeste europeo. Hubo de cerrarse los espacios aéreos de Reino Unido, Irlanda, Dinamarca, Suecia, Noruega, Finlandia, Bélgica, Países Bajos y el noroeste de Alemania. Aunque no se cerró el espacio aéreo español, sí se cancelaron cerca de 500 vuelos [18, 19]. Finalmente, el 20 de abril, tras unas pruebas realizadas por la OTAN [20], se abrió de nuevo el espacio aéreo.

El balance de pérdidas fue arrollador, cerca de 95000 vuelos cancelados y 1.2 millones de pasajeros afectados. El daño económico se estimó, solo para el turismo español, en una pérdida de 252 millones de euros y para las aerolíneas en unos 1264 millones de euros [17, 21].

1.4. Recubrimientos multicapa y función gradiente

Como se ha visto en la sección anterior, la presencia de ceniza volcánica en la atmósfera perjudica gravemente al tráfico aéreo y por tanto, a la economía. Es por ello que es de gran importancia mejorar los recubrimientos de los álabes, tanto por la seguridad civil, por las pérdidas económicas como por el medio ambiente.

Por ello, se están estudiando nuevos modelos de TBC que mejoren las propiedades del recubrimiento frente a las altas temperaturas, la oxidación y la corrosión, así como frente a las cenizas volcánicas y la arena del desierto.

El material del que se compone la capa cerámica de las TBC de las muestras utilizadas para este trabajo es circonita estabilizada con itria o YSZ (del inglés *yttria stabilized zirconia*), ya que presenta una baja conductividad térmica y unas buenas propiedades mecánicas a altas temperaturas.

	Punto de fusión (°C)	Conductividad térmica ($W/(m \cdot K)$)	Coefficiente de expansión térmica ($10^{-8} K^{-1}$)	Módulo de Young (GPa)
ZrO₂	2680	4	11-13	190

Tabla 1.1: Propiedades físicas y mecánicas de circona estabilizada con itria [6]

La técnica empleada para conseguir estos recubrimientos ha sido la proyección térmica por plasma atmosférico o APS (del inglés *atmospheric plasma spraying*). El sistema consta de una pistola (F4-MB, Sulzer Metco, Alemania) operada por un robot (IRB 1400, ABB, Suiza).

Esta técnica consiste en inyectar un polvo (en este caso, YSZ) en un plasma para fundirlo y poder acelerarlo lo suficiente para que al impactar contra el sustrato quede adherido a la superficie. La estructura que se consigue en el recubrimiento cerámico es una estructura laminar ya que, la gota de polvo fundida queda aplastada tras el impacto (Figura 1.7) [22].

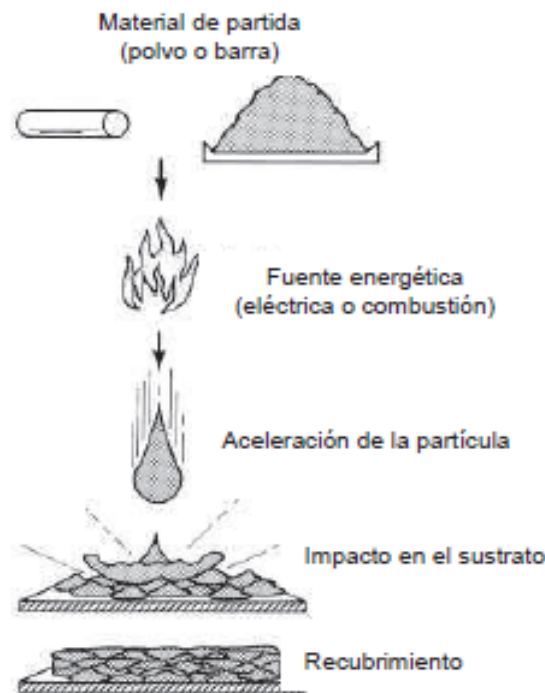


Figura 1.7: Esquema del proceso de proyección [4]

Sin embargo, con esta técnica no queda un recubrimiento homogéneo, existen numerosos defectos como poros, grietas, infundidos o salpicaduras [22] que debilitan el recubrimiento frente al ataque de las cenizas. Aunque, por otro lado, no todos los defectos microestructurales son perjudiciales, algunos, como la porosidad, bajan la conductividad térmica.

La APS es una técnica en la que participan numerosos parámetros de proyección, pero también son importantes los parámetros directamente relacionados con el tipo de polvo. La naturaleza, morfología, tamaño de la partícula, entre otros, son parámetros muy importantes [5]. En concreto, este estudio busca combinar diferentes tipos de microestructuras con el fin de mejorar el comportamiento de los recubrimientos frente a las cenizas.

En los últimos años se han estado desarrollando los polvos nanoestructurados con los que se consiguen recubrimientos de mayor tenacidad a la fractura, en comparación con los convencionales, aunque de menor dureza [7]. La disminución de la dureza implica una reducción de la resistencia a la erosión, propiedad importante, pues las cenizas, al tratarse de partículas sólidas, erosionan los recubrimientos al impactar sobre éstos.

El polvo nanoestructurado también mejora las propiedades térmicas ya que presenta una mejor resistencia a la fatiga térmica y una menor conductividad térmica [2]. Se debe principalmente a que en el polvo nanoestructurado, a diferencia del polvo convencional, aparecen zonas infundidas (Figura 1.8). Estas zonas son aglomeraciones de nanopartículas que el plasma no ha logrado fundir y por tanto, tienen una mayor porosidad que el resto del recubrimiento, lo cual disminuye la conductividad térmica.

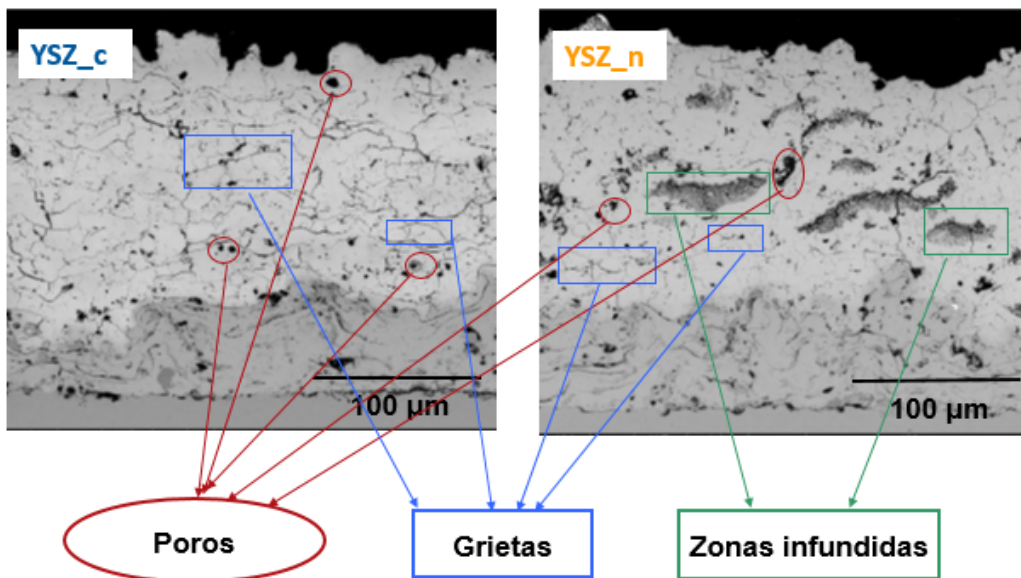


Figura 1.8: Microestructura de los recubrimientos. A la izquierda polvo convencional(YSZ_c), a la derecha polvo nanoestructurado (YSZ_n) [5].

Es inmediato deducir que una posible solución al problema planteado es la combinación de ambos tipos de polvo, convencional y nanoestructurado, de forma que se optimicen las propiedades buscadas. Estos recubrimientos son los recubrimientos multicapa y función gradiente o FGM (del inglés *functionally gradient material*).

Los recubrimientos multicapa son aquellos que su capa cerámica está formada a su vez por dos capas, una con microestructura convencional y otra nanoestructurada. Los recubrimientos con función gradiente o FGM son análogos a los multicapa con la salvedad de que el cambio de microestructura es gradual. Sin embargo, existe una necesidad de estudiar como afectan estas partículas sólidas, cenizas volcánicas, a la degradación de las TBC.

2. Objetivos

El objetivo general de todos los trabajos previos y el presente es la necesidad de diseñar nuevas barreras térmicas (TBC) que incrementen la temperatura de operación de las turbinas de gas por encima de los 1200°C , así como la vida útil del recubrimiento.

El objetivo principal del presente trabajo es estudiar la degradación de los recubrimientos multicapa y función gradiente por corrosión a alta temperatura para minimizar los problemas que provocan las cenizas volcánicas y la arena del desierto sobre las barreras térmicas. Conseguir recubrimientos capaces de resistir al ataque de la ceniza o la arena posibilitaría una reducción en mantenimiento y combustible equivalente a un ahorro de millones de euros, así como un aumento en la seguridad, tan importante en este sector.

Como objetivos secundarios se incluye la puesta a punto del ensayo de degradación y el estudio microestructural de las muestras con el fin de obtener unos resultados que permitan cumplir con el objetivo principal propuesto.

3. Experimentación

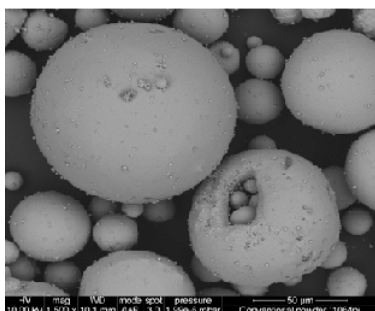
3.1. Recubrimientos de partida

El sustrato sobre el cual se deposita el recubrimiento es un acero inoxidable AISI 304 de tamaño 30x100 mm. La composición de la capa de anclaje (AMDRY 997, Sulzer Metco, Alemania) es Ni-23Co-20Cr-9Al-4.2Ta-0.6Y (en fracción másica) [7]. Para mayor información se puede consultar la bibliografía adjunta. Estos recubrimientos son resultado de un trabajo previo realizado entre el Instituto tecnológico de materiales (ITM) y el instituto de tecnología cerámica (ITC) de la Universitat Jaume I (UJI) [23].

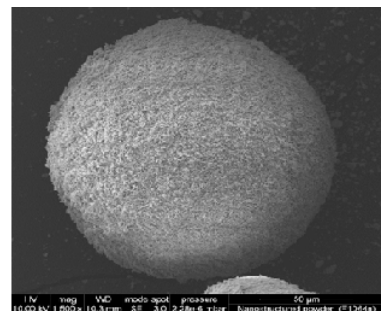
Sobre la capa de anclaje se deposita el recubrimiento cerámico. Como se ha dicho anteriormente, la finalidad es estudiar distintos tipos de recubrimientos, variando la microestructura del polvo YSZ, ante el ataque de sales fundidas. El polvo según su microestructura puede ser de dos tipos: polvo micrométrico convencional o nanoestructurado. En la siguiente tabla se muestra las principales características de los dos polvos.

	Polvo convencional	Polvo nanoestructurado
Suministrador	Oerlikon Metco	Inframat Advanced Materials
Referencia	METCO 204 NS	Nanox TM S4007
Tamaño de partícula (nm)	-	50-500
Tamaño de aglomerado (μm)	11-125	15-150
Y ₂ O ₃ :ZrO ₂ ratio de peso	8:92	7:93

Tabla 3.1: Características de los polvos comerciales de YSZ [7]



(a) Polvo micrométrico convencional



(b) Polvo nanoestructurado

Figura 3.1: Polvos de partida

A partir de las dos clases de polvos se han diseñado cuatro formas de combinarlos. Dos recubrimientos multicapa y otros dos con función gradiente.

Recubrimientos multicapa

Los recubrimientos multicapa son aquellos cuya capa cerámica la forman dos capas perfectamente diferenciadas. Una de ellas está formada en su totalidad por polvo YSZ convencional, mientras que la otra por polvo nanoestructurado.

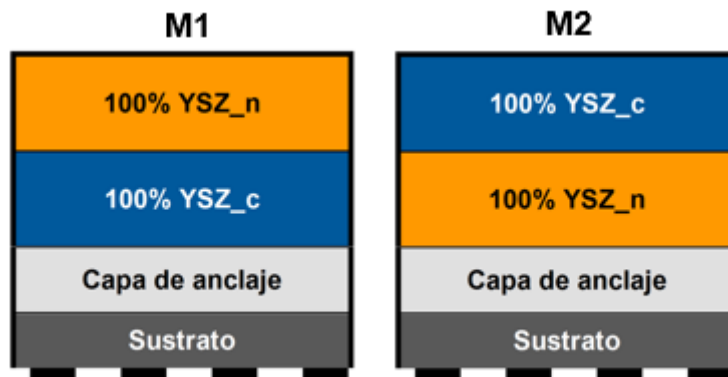


Figura 3.2: Esquema del diseño de los recubrimientos multicapa de partida [2]

Se ha denominado M1 al recubrimiento que en primer lugar se ha pulverizado el polvo YSZ convencional y luego el nanoestructurado, y M2 viceversa (Figura 3.1).

Recubrimientos con función gradiente o FGM

Los recubrimientos con función gradiente son aquellos cuya capa cerámica es una variación gradual entre el polvo convencional y el nanoestructurado. Al igual que con los recubrimientos multicapa, con los FGM se han diseñado dos tipos.

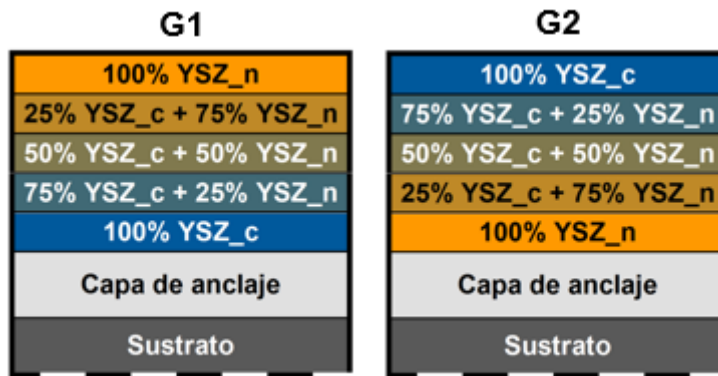


Figura 3.3: Esquema del diseño de los recubrimientos FGM de partida [2]

En ambos casos, G1 y G2, se ha dividido la capa cerámica del recubrimiento en cinco partes para intentar, de forma práctica, acercarse lo máximo posible a un gradiente.

La diferencia entre ambos recubrimientos es qué polvo es el primero en depositarse. Así, para el G1 se partió de un 100 % de polvo convencional hasta depositar una capa 100 % de polvo nanoestructurado pasando entre ambas por proporciones intermedias, como se puede observar en el esquema de la Figura 3.2. Para G2 se depositaron en sentido inverso.

Durante la proyección, los dos polvos se inyectan a la vez en la antorcha y se controla el caudal de alimentación para variar la proporción de polvo y conseguir, de este modo, los porcentajes deseados.

3.2. Metodología

Con el fin de estudiar qué recubrimiento es el que mejor respuesta ofrece ante la corrosión a alta temperatura, se ha depositado sobre los recubrimientos de partida (M1, M2, G1 y G2) dos tipos de sales sintéticas con composiciones aceptadas en la bibliografía de este campo: ceniza volcánica y arena del desierto.

3.2.1. Sales CMAS

Para simular la ceniza volcánica o la arena del desierto, se emplean las sales CMAS (CaO, MgO, Al₂O₃, SiO₂). En este trabajo se ha denominado CMAS-1 a aquella que simula la arena del desierto y CMAS-2 a la ceniza volcánica.

Aunque en un principio este trabajo se centra en la importancia de proteger las turbinas de gas frente a la presencia de cenizas volcánicas, no hay que desestimar que la arena del desierto también es una sal corrosiva a elevada temperatura y presenta una amenaza, pues provoca un efecto muy parecido a las cenizas.

La composición de las CMAS se muestra en la Tabla 3.2.

(wt %)	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
CMAS-1	52.3	37.1	7.1	3.5	-	-	-
CMAS-2	49.6	35.2	6.7	3.3	1.0	1.6	2.6

Tabla 3.2: Composición de las sales CMAS [2]

3.2.2. Preparación de las muestras

La metodología empleada en la preparación de las muestras es la misma para las dos sales. En primer lugar se mezclan todos los componentes, luego se hace un fritado para vidriar las sales, después se muelen para pulverizarse, y finalmente, se les aplica un tratamiento térmico.

1. **Mezclado:** Cada uno de los óxidos que aparecen en la Tabla 3.2 se pesan y se mezclan en una bolsa. Se agita manualmente para conseguir una mezcla lo más homogénea posible y se mete en un crisol.



Figura 3.4: Mezcla de las materias primas

2. **Fritado:** El fritado se realiza a una temperatura de 1550°C durante una hora. Tras fundir la mezcla, se vierte en agua para enfriarla rápidamente, lo que se conoce como *quenching*. Gracias a este enfriamiento tan brusco se consigue que las sales sean sólidas con una estructura amorfa. Si se enfriara la sal fundida poco a poco se conseguiría una estructura cristalina sólida mucho menos homogénea que con el *quenching*.



Figura 3.5: Fritado de la mezcla y *Quenching*

3. **Molienda:** Tras el fritado, el tamaño del grano es demasiado grande, siendo necesario molerlo para obtenerlo en forma de polvo. Para ello, se precisa de un molino de atricción con bolas de alúmina. Por cada 10g de CMAS se introduce en el molino 40g de bolas y 40g de etanol (75 wt % de EtOH y 25 wt % de CMAS). Después de varias pruebas preliminares, se ha encontrado que las condiciones óptimas de moliendo son: 30 minutos a una velocidad de 600 rpm.



Figura 3.6: Molino de atricción

4. **Pulverización:** Se cubre toda la superficie de la muestra con CMAS-1 o CMAS-2. Se pulveriza $20\text{mg}/\text{cm}^2$ de CMAS por muestra, valor optimizado a partir de estudios anteriores, para que el estudio sea representativo y constante. Acto seguido, las muestras se secan en una estufa a 90°C con la finalidad de que evapore el etanol. Las muestras se pesaron antes de la pulverización y una vez secas con tal de corroborar que se ha depositado la cantidad de CMAS deseada.



Figura 3.7: Pistola de pulverización

5. **Tratamiento térmico:** Finalmente, las muestras se someten a altas temperaturas para simular el entorno de una turbina. Las fases del horneado son: primero, aumento de la temperatura a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar los 1250°C (temperatura seleccionada a partir de la caracterización y de pruebas preliminares); después, se mantiene el horno a una temperatura constante de 1250°C durante una hora; finalmente, se dejan enfriar las muestras lentamente dentro del horno apagado.



Figura 3.8: Horno empleado para el tratamiento térmico

3.3. Caracterización de las CMAS

En la caracterización de las CMAS se han empleado dos técnicas: el Análisis Térmico Diferencial y la Espectroscopía Raman.

3.3.1. Análisis Térmico Diferencial

Un análisis térmico es un conjunto de técnicas que estudian el comportamiento térmico de los materiales. Es decir, permite estudiar los diferentes cambios estructurales y de composición química que experimenta un material con la variación de la temperatura.

Concretamente, el Análisis Térmico Diferencial o DTA (del inglés *Differential thermal analysis*) es una de las varias técnicas de análisis térmico que existen. El DTA mide las transiciones tanto endotérmicas como exotérmicas en función de la temperatura. Las transiciones que se pueden medir incluyen las transiciones vítreas, cristalizaciones y fusiones, entre otras.

En un Análisis térmico diferencial se somete a una variación de temperatura tanto a la muestra como a un material de referencia, que es inerte desde el punto de vista térmico, físico y químico. El DTA mide la diferencia de temperatura entre la muestra y el material de referencia en función del tiempo o de la temperatura. Es una técnica cualitativa que permite detectar si se dan procesos endotérmicos o exotérmicos, así como la temperatura a la que se dan esos cambios [24].

Con esta técnica se pretende identificar la temperatura a la cual se debe realizar el tratamiento térmico con el fin de que las CMAS fundan y puedan penetrar en el recubrimiento.

3.3.2. Espectroscopía Raman

La espectrometría Raman es una técnica espectroscópica utilizada para el estudio de los modos vibracionales, rotacionales y otros de baja frecuencia en un sistema. Normalmente, la muestra se ilumina con un rayo láser. La luz del punto iluminado se recoge con una lente y se envía a través de un monocromador [25].

En el presente estudio se ha utilizado dicha técnica para identificar las fases cristalinas de las muestras.

3.4. Caracterización de los recubrimientos

Para caracterizar los recubrimientos es necesario, en primer lugar, realizar una preparación metalográfica. La caracterización se ha realizado mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido o SEM (del inglés *Scanning Electron Microscopy*).

3.4.1. Preparación metalográfica

La preparación metalográfica previa ha constado de tres fases: corte, embutido y pulido.

1. **Corte:** Las muestras iniciales se cortaron en probetas de un tamaño de 15x15mm sobre las cuales se depositó la ceniza. Para los sucesivos cortes se ha utilizado una máquina

de corte de metales automática de alta precisión (Secotom-15, Struers, Dinamarca) con disco de óxido de aluminio embebido en resina. Los cortes se han realizado a una velocidad de avance de 0.005 mm/s y una velocidad de giro del disco de 3000rpm. La velocidad de avance debe ser muy lenta para que no se fracture la capa cerámica.



Figura 3.9: Máquina de corte Struers

2. **Embutido:** El embutido de las muestras hizo en frío en una resina bifásica tipo Epoxi. La mezcla consta de: 15 ml de resina (EpoFix Resin, Struers, Dinamarca) y 2 ml de endurecedor (EpoFix Hardener, Struers, Dinamarca) por cada dos muestras. Para el endurecimiento de la resina se dejaron las probetas 24 horas en una campana de vacío.
3. **Pulido:** El pulido consta de tres partes: el desbastado, el lapeado y el pulido propiamente dicho. El desbastado, principalmente, es un lijado con el que se pretende eliminar la rebaba de la muestra para que quede plana por ambos lados, es decir, se realiza por el lado opuesto al que se pretende pulir. La diferencia entre el lapeado y el pulido reside en la rugosidad superficial que se consigue, considerándose lapeado hasta una $R_a < 16\mu\text{m}$. El procedimiento del lapeado y pulido se muestra en la siguiente tabla.

	Tamaño del grano (μm)	Lubricante	Fuerza (N)	Velocidad de giro (rpm)	Tiempo (min)
Lapeado	75	Agua	10	100	2
	40	Agua	10	100	1
	20	Agua	10	100	1
	10	Agua	10	100	1
Pulido	MD-Mol	Aceite 3 μm	10	150	8
	MD-Nap	Aceite 0.25 μm	10	150	8

Tabla 3.3: Procedimiento para el lapeado y pulido de las muestras

Cabe recalcar que el tamaño de grano disminuye con cada paño con el fin de que el proceso sea adecuado y efectivo hasta alcanzar el pulido deseado. El procedimiento debe ser gradual para no dañar los paños y para que la muestra quede debidamente pulida.

3.4.2. Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido es un equipo que permite la observación de la microestructura del material y por lo tanto, obtener información de la superficie de la muestra. Su funcionamiento se basa en barrer, como su nombre indica, con un haz de electrones la superficie de la muestra a los aumentos deseados. La información viene dada de distintas formas en función del detector que se utilice. Entre las distintas posibilidades, en el presente trabajo se ha utilizado:

- **Detector de electrones secundarios o SE** (del inglés *Secondary electron imaging*): Imagen en blanco y negro de la topografía de la superficie. Es la señal que mejor resolución ofrece [26].
- **Detector de electrones retrodispersados o BSE** (del inglés *Back-scatter detector*): Análogo al SE pero de menor resolución. La ventaja es que es sensible a las variaciones del número atómico de los elementos, por lo que aunque la superficie sea totalmente lisa, la imagen presenta distintos tonos de grises en función de que existan distintos elementos [26].
- **Espectroscopía de energía diversa o EDX** (del inglés *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*): Este detector recibe los rayos X procedentes de cada uno de los puntos de la superficie sobre los que pasa el haz de electrones. Proporciona información acerca de la composición química de las partículas, permite cuantificar los diferentes elementos presentes en la muestra.



Figura 3.10: Microscopio electrónico de barrido

4. Resultados

4.1. Caracterización de las sales CMAS

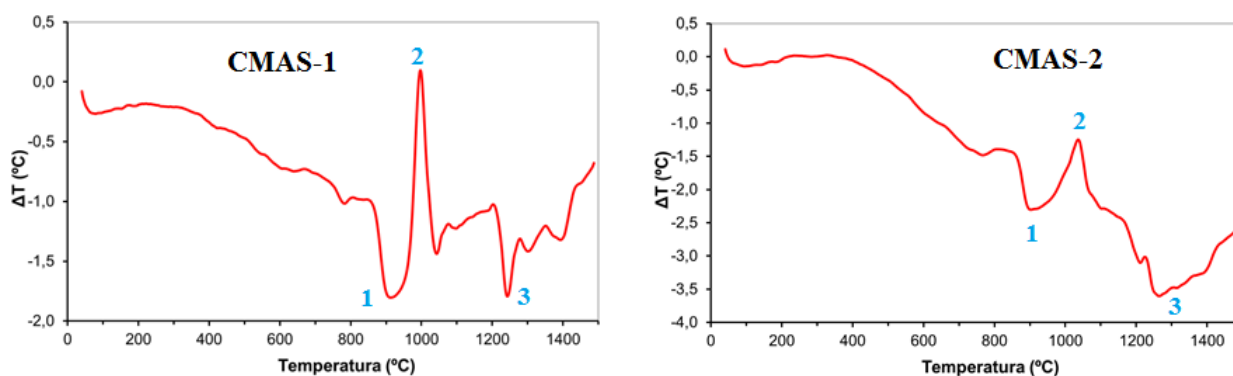
4.1.1. Análisis Térmico Diferencial

Mediante la técnica del DTA anteriormente explicada se han identificado las temperaturas de transición vítrea, cristalización y fusión de las CMAS.

Tras el fritado, las sales CMAS presentan una estructura vítrea. Al someterlas a un tratamiento térmico, la diferencia de temperatura entre la muestra y el material de referencia aumenta en valor absoluto, pero con signo negativo, es decir, es un proceso exotérmico siendo la diferencia de temperatura entre la muestra y su alrededor cada vez mayor, comparado con la temperatura de referencia. Sigue esta tendencia hasta que se produce un descenso brusco a una temperatura de 900°C. A este proceso exotérmico se lo conoce como transición vítrea (Número 1 en la Figura 4.1). Durante la transición vítrea la viscosidad de las sales comienza a disminuir iniciándose un comportamiento líquido.

Poco después, a una temperatura de 1000°C se produce un nuevo pico, pero esta vez representando un proceso endotérmico, la cristalización (Número 2 en la Figura 4.1). La cristalización ocurre muy próxima a la transición vítrea, apenas una diferencia de 100°C, por lo que las sales, aún con una viscosidad demasiado alta para poder penetrar en el recubrimiento, solidifican con una estructura cristalina ordenada.

A una temperatura de 1250°C se produce de nuevo un pico por un proceso exotérmico, esta vez, la fusión (Número 3 en la Figura 4.1). Por ello, las muestras con las sales deben calentarse a 1250°C para que las sales fundan y puedan penetrar en los recubrimientos.



(a) DTA de la arena del desierto

(b) DTA de las cenizas volcánicas

Figura 4.1: Análisis térmico diferencial de las sales CMAS

Comparando los análisis térmicos diferenciales para las dos sales, las temperaturas a las cuales se dan la transición vítrea, cristalización y fusión son prácticamente las mismas.

Por tanto, la temperatura a la cual hay que hacer el tratamiento térmico es 1250°C , pues es a ésta a la que las cenizas funden y pueden penetrar en el recubrimiento, asemejándose a lo que ocurre en el interior de una turbina de gas al adentrarse en el interior de una nube de ceniza.

4.1.2. Identificación de fases por espectroscopía Raman

La fase cristalina de los recubrimientos es tetragonal, pues es la fase cristalina en la que se ha estabilizado la circonita con la itria. Sin embargo, las sales CMAS no presentan esta estructura cristalina, para hallar cuál es se ha empleado la espectroscopía Raman.

Las sales, por separado, se han sometido al mismo tratamiento térmico que los recubrimientos. Este proceso consiste en un horneado con un aumento de la velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar los 1250°C , después se mantiene dicha temperatura durante una hora, para finalmente, dejar enfriar dentro del horno apagado. Se realiza el mismo tratamiento con el fin de poder comparar la influencia que supone en la estructura cristalina pulverizar o no las CMAS sobre el recubrimiento.

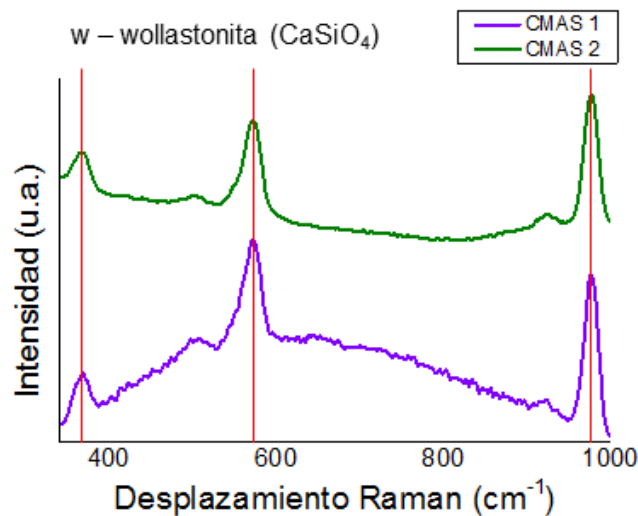


Figura 4.2: Gráfico de la espectroscopía Raman de CMAS-1 y CMAS-2

En la Figura 4.2 se pueden observar que los tres picos se dan a unos desplazamientos cercanos a 380 , 580 y 990 cm^{-1} . Estos Desplazamientos Raman indican que las sales fundidas CMAS cristalizan en forma de *wollastonita* (CaSiO_4).

4.2. Recubrimientos proyectados

Se ha observado mediante el microscopio electrónico de barrido los recubrimientos antes de ser atacados por las sales CMAS.

4.2.1. Recubrimientos multicapa M1 y M2

A continuación, se muestra la microestructura de los recubrimientos multicapa, M1 y M2 sin deposición de CMAS.

La microestructura del recubrimiento M1 consta de dos capas. En la capa de arriba (cuadro amarillo de la Figura 4.3) aparecen zonas infundidas y presenta una mayor porosidad que en la capa inferior (caudro azul de la Figura 4.3). Esto se debe a que en primer lugar se depositó el polvo convencional (capa inferior) y después el polvo nanoestructurado (capa superior).

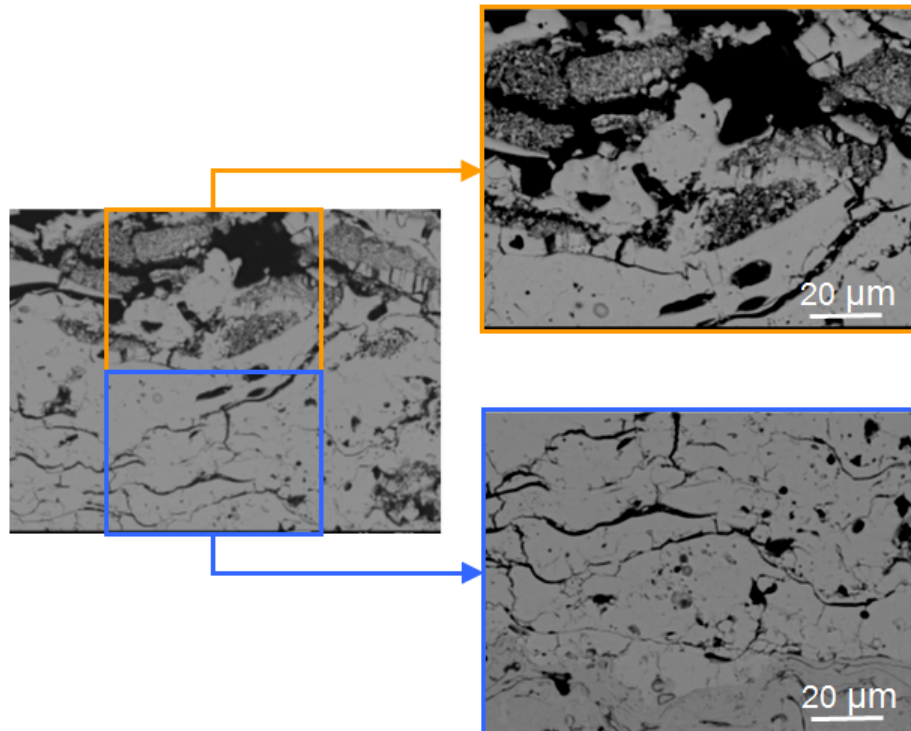


Figura 4.3: Recubrimiento multicapa M1 sin tratamiento de CMAS

Al contrario que en el caso anterior, el recubrimiento multicapa M2 (Figura 4.4) presenta una mayor porosidad y zonas infundidas en la parte inferior de la capa cerámica, coincidiendo, como se esperaba, con la capa de polvo nanoestructurado.

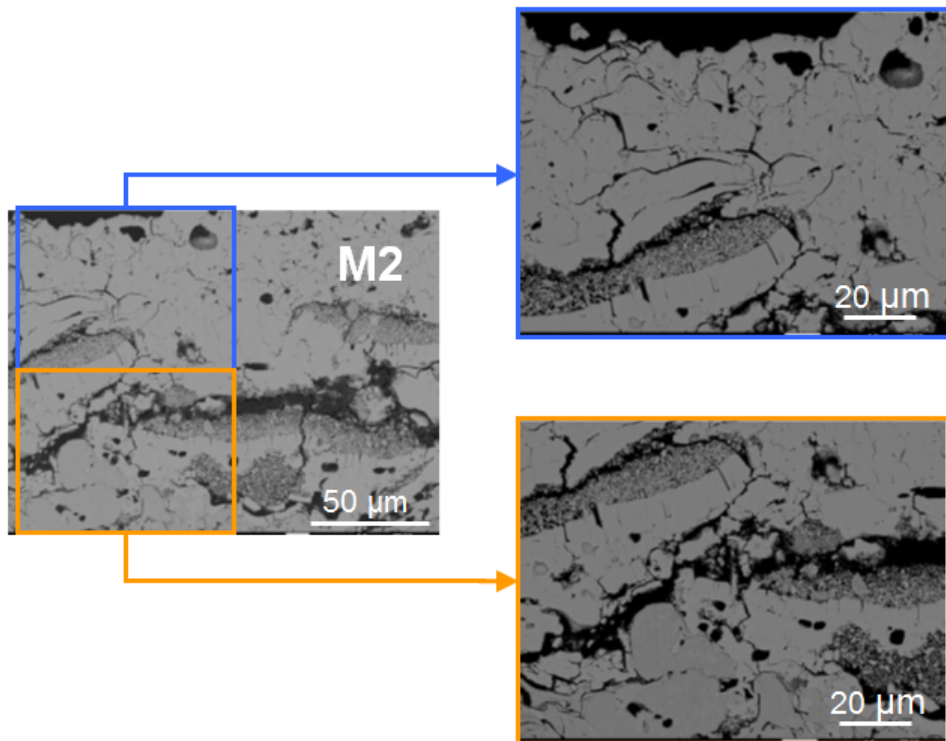


Figura 4.4: Recubrimiento multicapa M2 sin tratamiento de CMAS

Tanto en el recubrimiento M1 como M2, las capas de polvo micrométrico y nanométrico son perfectamente diferenciables.

El tipo de polvo utilizado es indudablemente influyente en la microestructura del recubrimiento, cambiando, por tanto, las propiedades mecánicas y térmicas.

4.2.2. Recubrimientos función gradiente G1 y G2

Análogo al estudio de los recubrimientos multicapa, también se ha estudiado la estructura inicial de los recubrimientos con función gradiente.

Como se puede apreciar en la Figura 4.5, el recubrimiento con función gradiente G1 presenta un aumento gradual de las zonas infundidas cuanto más alejados del sustrato nos encontremos, así como una mayor porosidad. Del mismo modo que ocurría con los recubrimientos multicapa, en las zonas donde se halle un mayor porcentaje de polvo nanoestructurado que convencional presentará un mayor número de zonas infundidas y mayor porosidad.

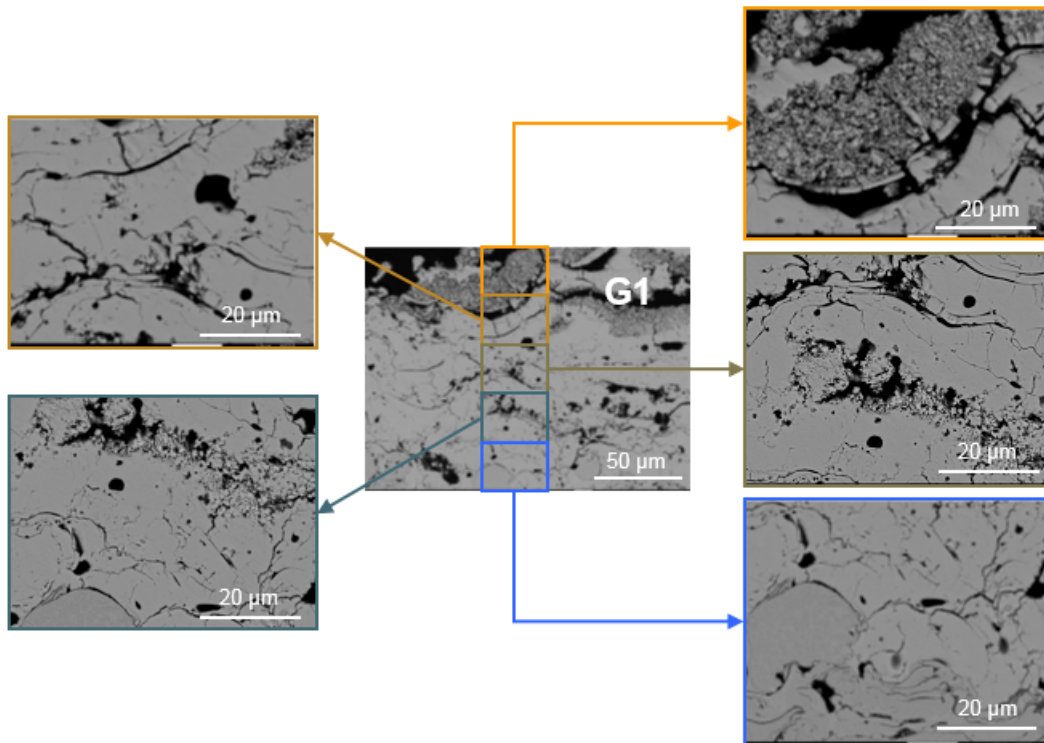


Figura 4.5: Recubrimiento FGM G1 sin tratamiento de CMAS

Análogo al G1, el recubrimiento G2 (Figura 4.6) también presenta un aumento gradual de la porosidad y las zonas infundidas, con la salvedad que la dirección es contraria, es decir, hay mayor porosidad e infundidos cuanto más cercanos al sustrato nos encontremos, coincidiendo una vez más con una mayor cantidad de polvo nanoestructurado.

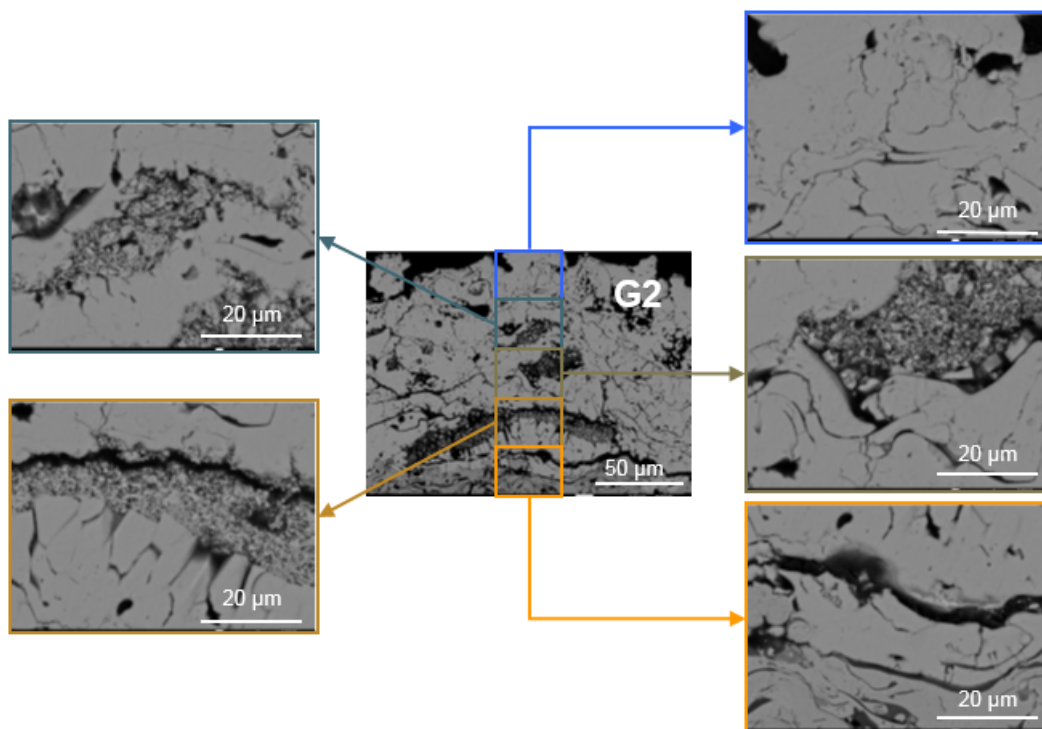


Figura 4.6: Recubrimiento FGM G2 sin tratamiento de CMAS

Como era de esperar, las capas donde se ha depositado polvo nanoestructurado presentan una mayor porosidad que las capas donde se ha depositado el convencional. Además, tan solo en las zonas donde se ha depositado el polvo nanoestructurado es dónde aparecen las zonas infundidas. Estas relaciones están presentes en las cuatro muestras (M1, M2, G1 y G2), la única diferencia es si el cambio entre capas es brusco (M1 y M2), o existe una degradación, es decir, son graduales (G1 y G2).

4.3. Ataque de las CMAS

Sobre estas cuatro muestras, se depositaron en unas probetas ceniza CMAS-1, para simular el efecto de la arena del desierto, y en otras CMAS-2, para simular el de la ceniza volcánica.

Las imágenes se han obtenido mediante el Detector de electrones retrodispersados y la composición química mediante la Espectroscopía de energía dispersa o EDX, ambos detectores pertenecientes al microscopio electrónico de barrido.

4.3.1. Ataque CMAS-1

Se ha tomado como referencia del ataque de la arena del desierto la muestra M2 (capa superior el polvo convencional) con ataque de CMAS-1.

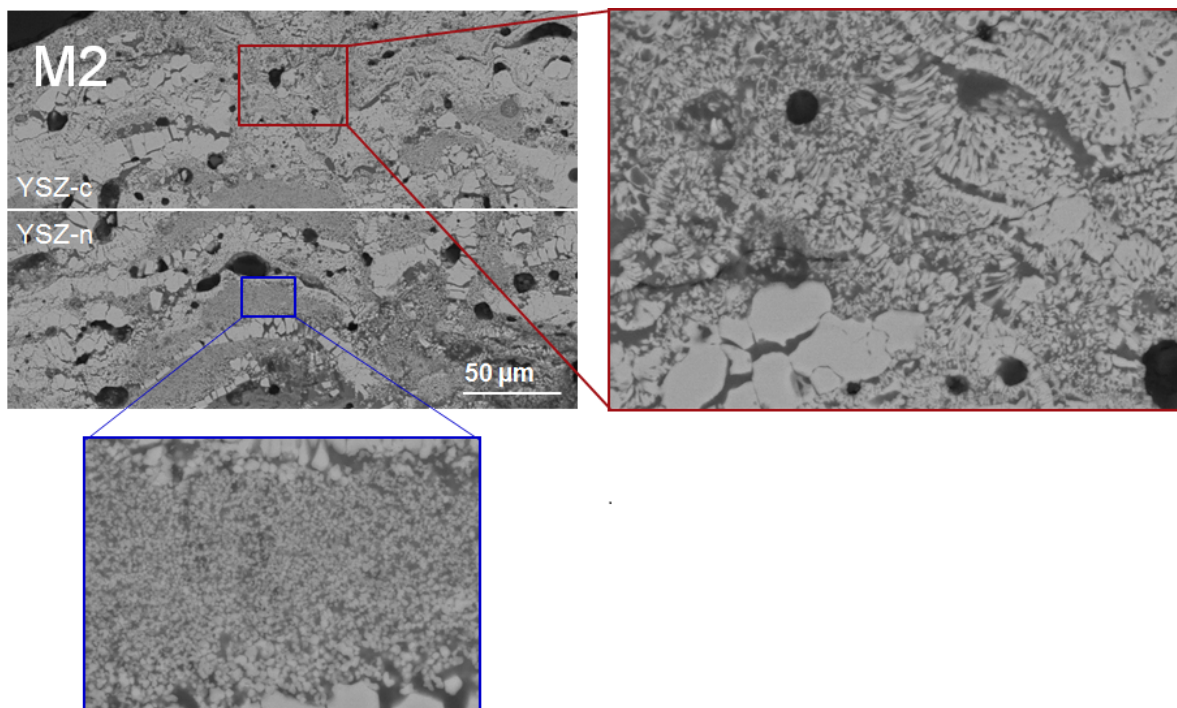


Figura 4.7: Recubrimiento multicapa M2 con ataque de CMAS-1

Tras el ataque de la CMAS-1 se puede apreciar un cambio significativo en la microestructura del recubrimiento M2 (Figura 4.7). Las sales fundidas penetran en el recubrimiento a través de las microgrietas y los poros que se encontraban en la capa de polvo convencional. Además, se generan nuevas grietas con tal de que el fundido llegue hasta las capas inferiores, haciendo el ataque aún más dañino.

Con la generación de estas nuevas grietas, las sales fundidas alcanzan la capa inferior formada por polvo nanoestructurado. En esta zona, como ya se ha comentado anteriormente, se encuentran las zonas infundidas, las cuales, en un principio muy porosas, se rellenan casi completamente de CMAS-1 (Figura 4.7 - Recuadro azul).

Sin embargo, en la capa superior, formada por el polvo convencional, no hay zonas infundidas sino zonas atacadas químicamente (Figura 4.7 - Recuadro rojo). Estas zonas atacadas se han identificado porque la CMAS-1 acumulada en las grietas contiene entre un 3 y un 4% de itria (Y_2O_3). Es decir, la arena ataca químicamente la circonita y parte de la itria a lixiviado hacia las sales fundidas.

Por otro lado, el único óxido que se ha detectado junto con la circonita ha sido el óxido de itrio, pero a un porcentaje menor que el inicial ($ZrO_2 - 6-7\% Y_2O_3$).

Comparación entre recubrimientos

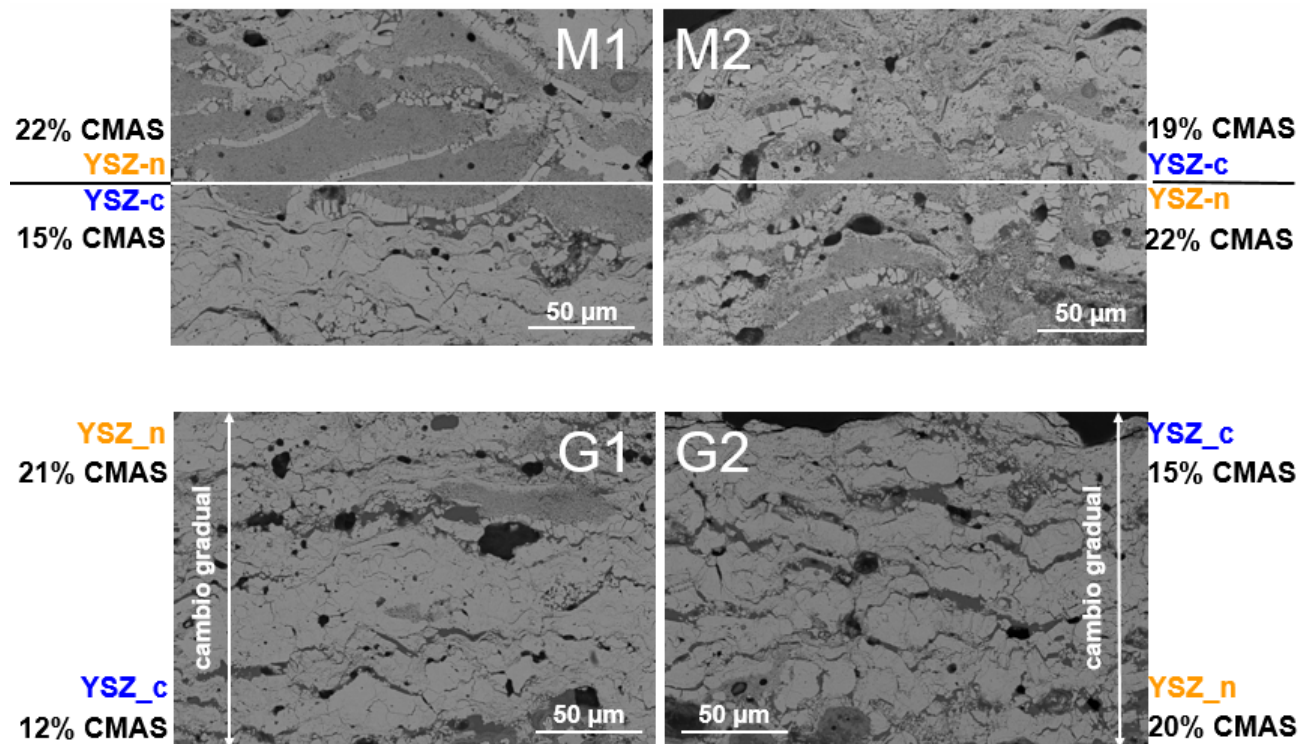


Figura 4.8: Recubrimientos M1, M2, G1 y G2 con ataque de CMAS-1

El recubrimiento M1 (Figura 4.8) al tener en la capa superior el polvo nanoestructurado, la mayor parte de la CMAS-1 se queda depositada en las zonas infundidas, aunque si existe una filtración hacia la capa inferior. Sin embargo, no se produce un ataque químico tan severo en la capa de polvo convencional como el que ocurría en el recubrimiento M2.

Los recubrimientos G1 y G2 (Figura 4.8) presentan un ataque gradual de la CMAS-1. La sal fundida penetra en el recubrimiento a través de las grietas, filtrándose hacia capas inferiores. En la muestra G1, la mayor concentración de CMAS-1 se da en la capa superior ya que se queda acumulada en las zonas infundidas, aunque una pequeña parte de la arena se filtra y reacciona químicamente con la circonita de capas inferiores. En la muestra G2 la

mayor parte de la arena se queda depositada en las capas inferiores, donde hay una mayor cantidad de zonas infundidas. En las capas superiores de la G2, la CMAS-1 ha reaccionado químicamente con la circona de forma más abrasiva que en el caso del G1, llegando a desprender pequeñas partes del recubrimiento pues está un mayor tiempo en contacto directo con las sales.

En los cuatro recubrimientos (M1, M2, G1 y G2) la mayor concentración de CMAS-1 se encuentra en la capa de polvo nanoestructurado, pues se queda depositado en las zonas infundidas. En la muestra M2 la diferencia de los porcentajes es un 2%, ya que gran parte de la ceniza depositada consigue filtrarse, mientras que el recubrimiento G1 es el que tiene mayor diferencia entre los porcentajes, 9%, pues gran cantidad de las sales se queda depositada en la capa superior, actuando como barrera.

4.3.2. Ataque CMAS-2

Se ha tomado como referencia del ataque de las cenizas volcánicas la muestra M1 (capa superior el polvo nanoestructurado) con el ataque de CMAS-2.

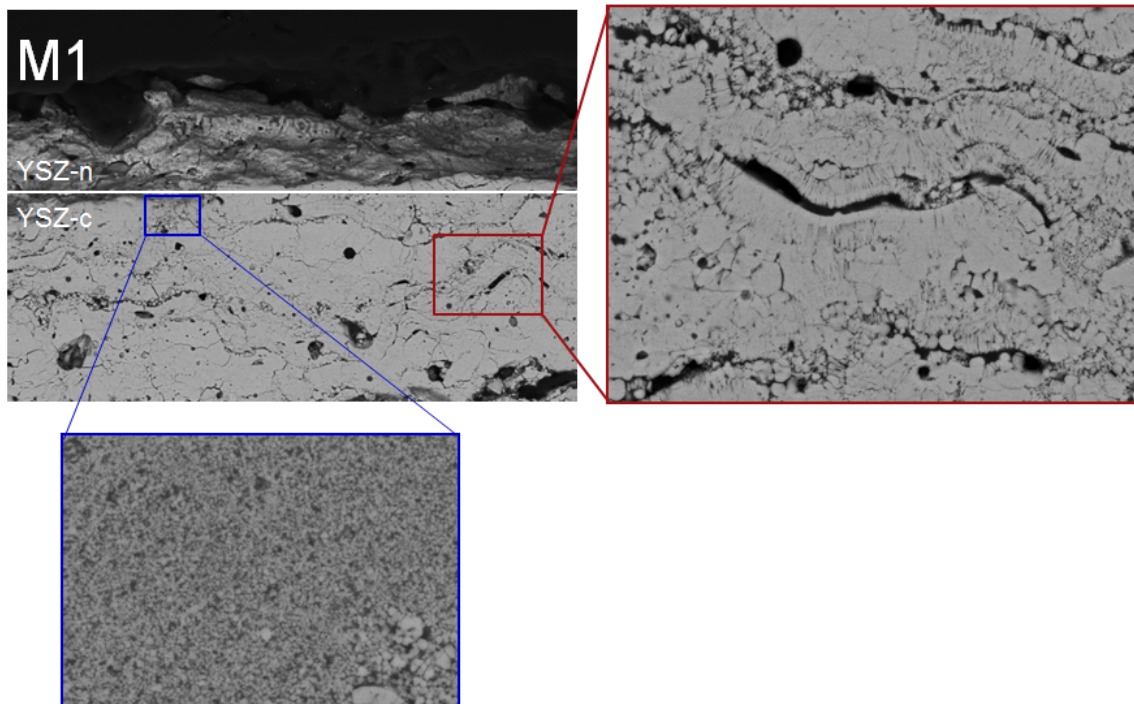


Figura 4.9: Recubrimiento multicapa M1 con ataque de CMAS-2

Tras el ataque de la CMAS-2 se puede apreciar un cambio significativo en la microestructura del recubrimiento M1 (Figura 4.9). Lo más llamativo es la desaparición casi completa de la capa superior del recubrimiento, la capa correspondiente al polvo nanoestructurado.

Siguiendo el razonamiento anterior, la mayor parte de la ceniza volcánica se ha depositado sobre los infundidos, es decir, sobre la capa nanoestructurada. Esta sal, sin embargo, es mucho más abrasiva que la CMAS-1. En este caso apenas aparecen zonas infundidas (Figura 4.9 - Recuadro azul) ya que todas ellas han desaparecido al desprenderse la capa de polvo nanoestructurado.

Las zonas atacadas químicamente (Figura 4.9 - Recuadro rojo) aparecen en la capa de polvo convencional, análogo a las CMAS-1, en la cual la CMAS-2 acumulada en las grietas contiene también entre un 3 y un 4% de itria (Y_2O_3). Las cenizas, al igual que la arena, ataca químicamente la circona y parte de la itria lixivia hacia la sal fundida.

En este caso, junto con la circona se ha detectado óxido de itrio (itria) y óxido de calcio, reafirmando que toda la zona está atacada químicamente. El óxido de calcio es el único que proviene de la CMAS-2 puesto que este óxido presenta una gran afinidad con la red cristalina de la circona.

Comparación entre recubrimientos

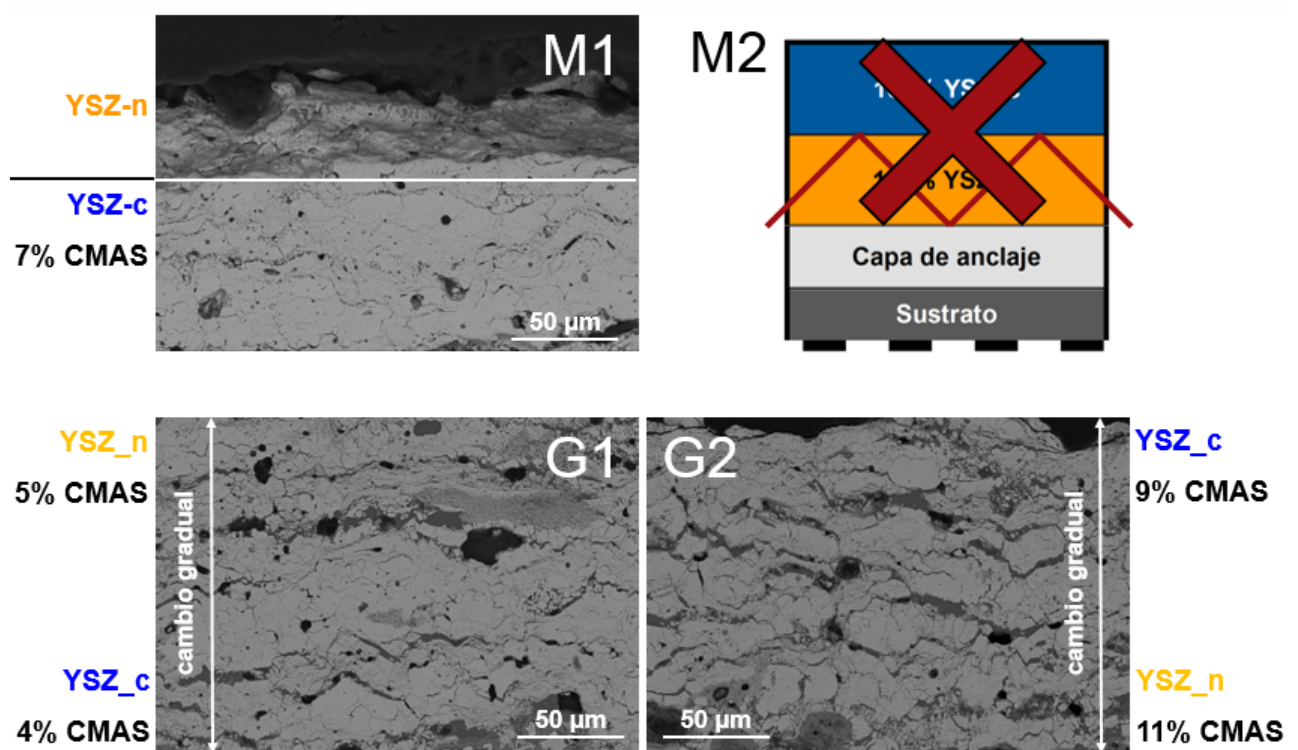


Figura 4.10: Recubrimientos M1, M2, G1 y G2 con ataque de CMAS-2

El recubrimiento M2 ha sido descartado ya que el ataque ha sido tan agresivo que se ha desintegrado la capa de infundidos provocando que se desprendiese el recubrimiento del sustrato. Ante el ataque de la CMAS-1 también fue la muestra más afectada, sobretodo en la capa inferior donde gran parte de la arena se acumulaba en las zonas infundidas. Por tanto, por analogía podría deducirse que esta acumulación ha sido la causante de dicho desprendimiento.

Los recubrimientos G1 y G2 (Figura 4.10) presentan un ataque gradual de la CMAS-2. La sal fundida penetra en el recubrimiento a través de las grietas, filtrándose hacia capas inferiores. En la muestra G1, apenas hay variación de concentración de CMAS-2 entre las dos capas. La ceniza presente en las capas superiores se queda acumulada en las zonas infundidas, y parte se filtra y reacciona químicamente con la circona de las capas inferiores. En la muestra G2 la proporción de ceniza está distribuida bastante equitativamente y su

deposición es análoga a lo ocurrido con la CMAS-2, en la capa superior reacciona químicamente con la circona y a través de las grietas va filtrándose hasta llegar a los infundidos de las capas inferiores. Mientras que en la muestra G1 apenas ha habido desprendimiento de material, en la G2 si se puede apreciar que en la capa más superficial falta parte de circona.

En los tres recubrimientos (M1, G1 y G2) la mayor concentración de cenizas se encuentra en la capa de polvo nanoestructurado, pues se queda depositado en las zonas infundidas.

4.3.3. Comparación entre tratamientos

Ya se ha visto como afecta las CMAS a cada uno de los recubrimientos, pero también es importante estudiar cómo afectan los diferentes tratamientos al mismo recubrimiento.

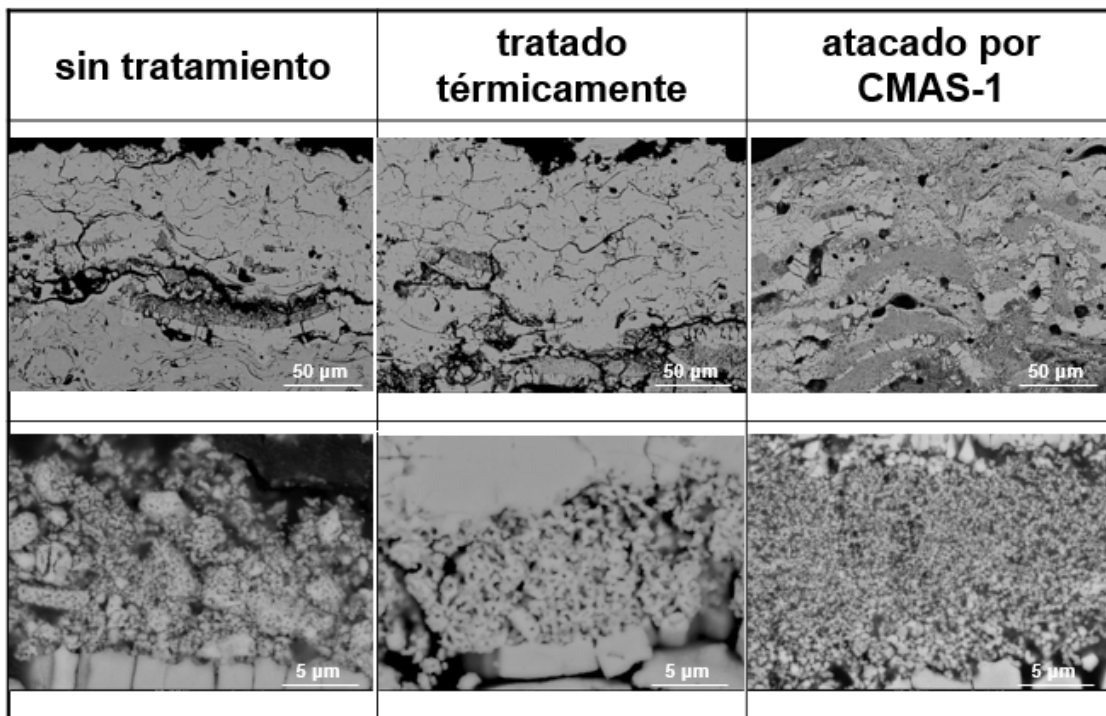


Figura 4.11: Comparación del recubrimiento M2 sin tratamiento, tratado térmicamente y atacado con CMAS-1

Las tres imágenes superiores de la Figura 4.11 son fotografías del recubrimiento cerámico, y las tres imágenes inferiores son tres detalles de los infundidos de cada muestra.

La principal diferencia entre el recubrimiento sin tratamiento y el tratado térmicamente es la sinterización de las nanopartículas. Mayormente, esta sinterización se puede observar en los infundidos, donde las nanopartículas que mediante el APS no se fundieron ahora sí lo hacen.

Al someter la muestra a un tratamiento térmico se produce una colaescencia entre los granos, es decir, se disminuye la porosidad. Esta disminución de la porosidad es perjudicial porque disminuye la conductividad térmica del recubrimiento.

Por otro lado, la diferencia entre los recubrimientos tratados térmicamente sin ataque y con ataque de ceniza CMAS-1, es que en el caso del atacado, las sales fundidas se filtran a través del recubrimiento y rellenan los huecos entre las partículas de los infundidos. Esto provoca que no haya sinterización a pesar de realizar un tratamiento térmico, y sí una reacción química. Los recubrimientos con ataque de sales sufren un mayor deterioro que aquellos a los que solamente se les somete a un tratamiento térmico.

4.3.4. Fases cristalinas mediante espectroscopía Raman

La fase cristalina de los recubrimientos cerámicos de circonita estabilizada con itria o YSZ son tetragonales, justamente porque esa es la estructura buscada al estabilizar con itria que se corresponde con los resultados obtenidos al realizar la espectroscopía (M1 sin tratamiento - Figura 4.11). Por otro lado, la estructura de las sales fundidas, tanto la CMAS-1 como la CMAS-2, cristalizan en forma de *wollastonita* (CaSiO_4), como ya se ha comentado en secciones anteriores.

Para hallar la estructura del recubrimiento tras el ataque de las sales CMAS es también necesario realizar una identificación de fases mediante la espectroscopía Raman.

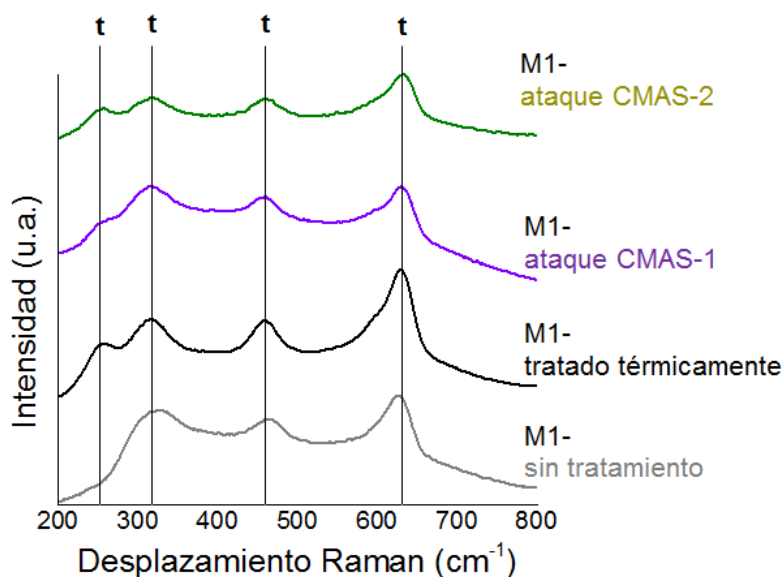


Figura 4.12: Espectroscopía Raman del recubrimiento M1 sin tratar, tratado térmicamente sin CMAS, con ataque de CMAS-1 y con ataque de CMAS-2

En la Figura 4.12 se puede observar que prácticamente los picos se dan casi a los mismos desplazamientos: 250, 310, 460 y 630 cm^{-1} . Esto indica en primer lugar, que la fase cristalina no depende a grandes rasgos, no ocurren todos los picos exactamente a la misma longitud de onda, de si está el recubrimiento tratado térmicamente o de si está atacado con alguna sal, en este estudio en concreto. En segundo lugar, los picos se dan a unos Desplazamientos de Raman que indican que la fase cristalina en la que se encuentra la microestructura de la muestra es fase tetragonal.

Las sales al fundirse solas cristalizan en wollastonita, como se ha visto antes. Sin embargo, los recubrimientos atacados con el CMAS muestran la fase ZrO_2 tetragonal, lo cual significa que la circonita no cambia de fase para las condiciones de ensayos realizadas. Aunque no es

exactamente el mismo desplazamiento el que se da en el último de los picos. Además, no se detecta la wollastonita originaria del CMAS. Esto puede deberse a que el intercambio de elementos entre el CMAS y el recubrimiento impide la cristalización o bien porque está en tan pequeña proporción que no es posible detectarla.

Es importante resaltar que el hecho de que no influya la sal fundida en la microestructura del recubrimiento permite que no se deteriore aún más rápido por culpa de un cambio de volumen al cambiar de fase.

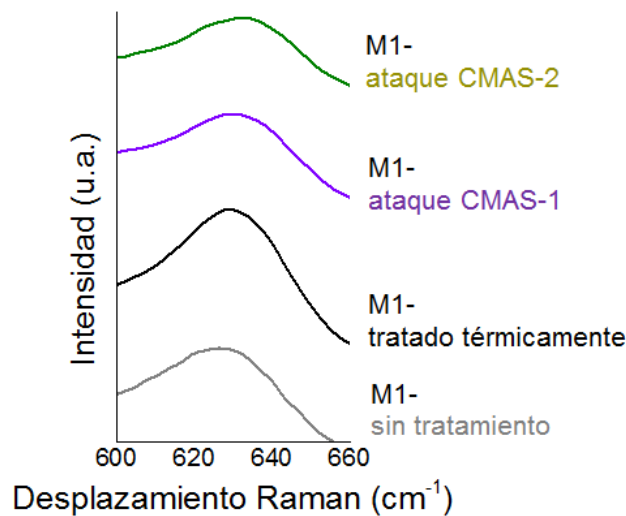


Figura 4.13: Detalla de la Espectroscopía Raman del recubrimiento M1

El desplazamiento del espectro se debe a que se crean una serie de tensiones producidas por el tratamiento térmico y a la pérdida de cationes de itrio, Y^{3+} , en la estructura cristalina del YSZ. Es decir, hay una cierta pérdida de estabilidad de fases aunque no lo suficientemente importante como para cambiar estructura cristalina de la muestra.

5. Conclusiones

En el presente trabajo se estudiaron los efectos de las cenizas volcánicas y la arena del desierto sobre diferentes tipos de recubrimientos con el fin de encontrar un nuevo diseño que permitiese alargar la vida útil del recubrimiento.

Sobre los cuatro recubrimientos de partida, dos multicapa (M1 y M2) y dos con función gradiente (G1 y G2) obtenidos a partir de la combinación de dos tipos de polvo YSZ: convencional y nanoestructurado, se depositaron dos sales CMAS, una simulando la arena (CMAS-1) y la otra simulando la ceniza (CMAS-2).

Tras la experimentación y la valoración de los resultados, las principales conclusiones obtenidas son las siguientes:

- **Las capas obtenidas a partir del polvo nanoestructurado presentna zonas infundidas que actúan como barrera ante la propagación de las sales CMAS.** Las sales fundidas se filtran por el recubrimiento hasta llegar a los infundidos, que debido a su alta porosidad, la mayor parte de las sales permanecen en estas zonas y no continúan filtrándose.
- **La capa cerámica es atacada químicamente por las CMAS,** generando grietas y defectos que debilitan el recubrimiento. Existe un intercambio de elementos entre el YSZ y las CMAS, en el cual parte de la itria que estabiliza la circonita se lixivian hacia las sales. En el caso de las cenizas también hay elementos de la CMAS-2, como el óxido de calcio, que se incrusta en la red cristalina del recubrimiento.
- **Las cenizas volcánicas son más agresivas y producen un efecto perjudicial mayor que la arena del desierto.**
- **Los recubrimientos con función gradiente, FGM, tienen una mejor respuesta ante las sales fundidas que los multicapa.** En concreto, la muestra que mejores resultados ha dado ha sido la G1, aquel que presenta un 100 % de polvo nanoestructurado en su capa más externa. Se debe a que la capa 100 % nanoestructurada se puede desprender cuando el ataque químico es agresivo, permitiendo que las capas inferiores se dañen en menor medida y que el recubrimiento permanezca adherido.

En el presente trabajo ha quedado demostrado que los recubrimientos con función gradiente, entre los recubrimientos estudiados, son los que mejores prestaciones mecánicas y térmicas aportan ante la corrosión a alta temperatura que producen las sales fundidas, especialmente aquel que presenta la capa de infundidos en la parte superior. Es decir, una correcta combinación de dos tipos de microestructura posibilita aumentar la vida útil y aumentar la temperatura de funcionamiento de las turbinas de gas.

5. CONCLUSIONES

Queda como trabajo futuro estudiar si a parte de combinar distintos tipos de estructuras también se mejoran las propiedades térmicas y mecánicas al combinar diferentes composiciones y no sólo empelar el YSZ.

Bibliografía

- [1] David R. Clarke, Matthias Oechsner, and Nitin P. Padture. Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines. *MRS Bulletin*, 37:891–898, 2012.
- [2] Pablo Carpio. *Obtención de recubrimientos de barrera térmica mediante proyección por plasma atmosférico a partir de polvos y suspensiones de nanopartículas de circonia*. PhD thesis, Universitat Jaume I, 2015.
- [3] Disponible en <http://www.dfrc.nasa.gov/DTRS/>. (consultado en junio de 2016).
- [4] J. R. Davis. *Handbook of thermal spray technology*. Materials Park: ASM International, 2004.
- [5] P. Carpio, E. Bannier, A. Borrell, M.D. Salvador, and E. Sánchez. Influencia de los parámetros de proyección por plasma atmosférico en recubrimientos de ysz obtenidos a partir de polvos micro y nanoestructurados. *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, 53(4):162–170, 2014.
- [6] Y. S. Tian, C. Z. Chen, D. Y. Wang, and J. I. Quianmao. Recent developments in zirconia thermal barrier coatings. *Surface Review and Letter*, 12:369–378, 2005.
- [7] P. Carpio, E. Bannier, M. D. Salvador, R. Benavente, and E. Sánchez. Multilayer and particle sizegraded ysz coatings obtained by plasma spraying of micro and nanostructured feedstocks. *Thermal Spray Technology*, 23:1362–1372, 2014.
- [8] N.P. Padture, M. Gell, and E.H. Jordan. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications. *Science*, 296 (5566):280–284, 2002.
- [9] Robert Vaben, Yutaka Kagawa, Ramesh Subramanian, Paul Zombo, and Dongming Zhu. Testing and evaluation of thermal-barrier coatings. *MRS Bulletin*, 37:911–916, 2012.
- [10] T.M. Pollock, D.M. Lipkin, and K.J. Hemker. Multifunctional coating interlayers for thermal-barrier system. *MRS Bulletin*, 27:923–931, 2012.
- [11] J. M. Drexler, A. D. Gledhill, K. Shinoda, A. L. Vasiliev, and K.M. Reddy. Jet engine coatings for resisting volcanic ash damage. *Advanced Materials*, 23:2419–2424, 2011.
- [12] K. I. Lee, L. T. Wu, R.T. Wu, and P. Xiao. Mechanisms and mitigation of volcanic ash attack on yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*, 260:68–72, 2014.
- [13] J.F. Li, H. Liao, X.Y. Wang, B. Normand, V. Ji, C.X. Ding, and C. Coddet. Improvement in wear resistance of plasma sprayed yttria stabilized zirconia coating using nanostructured powder. *Tribology International*, 37:77–84, 2004.

- [14] Disponible en <http://www.rtve.es/noticias/20100415/afecta-ceniza-volcanes-aviones/327761.shtml>. (consultado en mayo de 2016). Periódico online.
- [15] Emma Serrano. Vuelo 009 british airways. Trabajo académico, 2016.
- [16] Disponible en <http://www.iop.org/resources/topic/archive/volcano/>. (consultado en junio de 2016). Volcanic ash.
- [17] Disponible en <http://www.20minutos.es/noticia/685296/0/eyjafjalla/aviacion/mundial/>. (consultado en junio de 2016). Periódico online.
- [18] Disponible en <http://internacional.elpais.com/internacional/2010/04/15/actualidad/1271282405-850215.html>. (consultado en junio de 2016). Periódico online.
- [19] Disponible en <http://www.elmundo.es/elmundo/2010/04/15/internacional/1271351056.html>. (consultado en junio de 2016). Periódico online.
- [20] Disponible en <http://www.elmundo.es/elmundo/2010/04/19/internacional/1271675959.html?discretionary{-}{-}{a=720f08d30fb996825f8e8ccf6ad4a9f2&t=1271690046&numero=>. (consultado en junio de 2016). Periódico online.
- [21] Disponible en <http://www.abc.es/20100421/economia-economia/sector-turistico-volcan-201004211235.html>. (consultado en junio de 2016). Periódico online.
- [22] J. M. Guilemany, J. Fernández, J. Navarro, and J.M. Miguel. Obtención de recubrimientos autolubricados por proyección térmica de plasma atmosférico como alternativa a los lubricantes líquidos. *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, 44(4):56–80, 2005.
- [23] Proyectos de investigación del plan nacional de materiales. Recubrimientos nanoestructurados de altas prestaciones para barreras térmicas mediante técnicas innovadoras de proyección térmica por plasma (inobar). Referencia: MAT2012-38364-C03-03.
- [24] Douglas A. Skoog, F. James Holler, and Timothy A. Nieman. Principios de análisis instrumental. *Ed. McGraw Hill, 5ta Edición*, ISBN:217660172, 2001.
- [25] Disponible en <http://www.espectrometria.com/espectrometra-raman>. (consultado en junio de 2016). Página web.
- [26] Disponible en <http://www.upv.es/entidades/SME/info/753120normalc.html>. (consultado en junio de 2016). Página web de la UPV.

A. Anexo

Fotografías del motor de un avión CJ2 atacado por ceniza volcánica.



Figura A.1: Tobera del motor izquierdo



Figura A.2: Álabes del rotor y del estátor

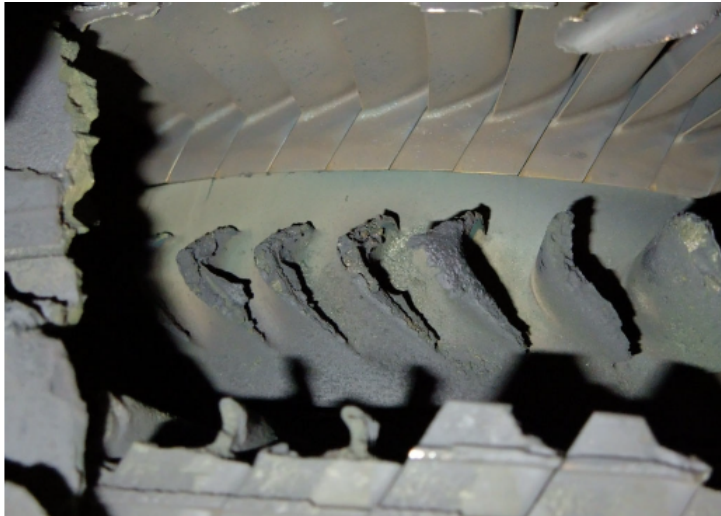


Figura A.3: Detalle de los álabes del estátor



Figura A.4: Salida del motor



Figura A.5: Detalle del fuselaje de los motores



Figura A.6: Interior del motor

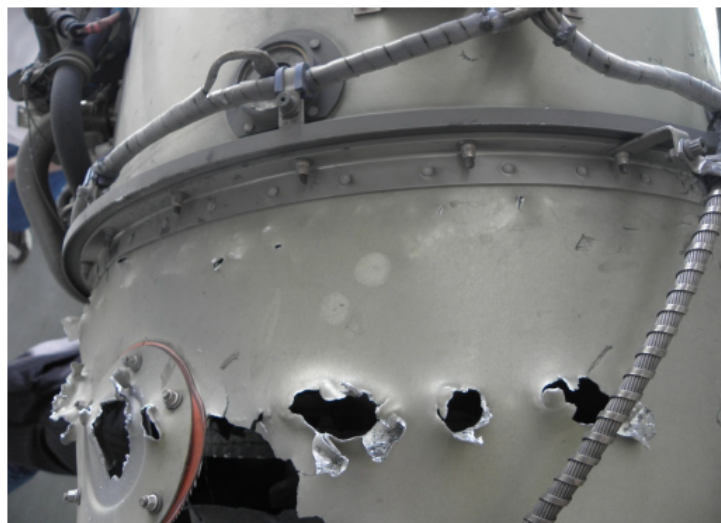


Figura A.7: Detalle del interior del motor



Figura A.8: Cables de transmisión