

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA Y MATERIALES



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



TRABAJO FIN DE MÁSTER

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

JUAN DAVID ARBOLEDA GONZÁLEZ

DIRECTORAS:

DRA. M^a DOLORES SALVADOR MOYA

DRA. M^a AMPARO BORRELL TOMÁS

VALENCIA, ABRIL 2014

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS

RESUMEN.....	I-II
ABSTRACT.....	III-IV
RESUM.....	V-VI

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 OBJETIVO.....	2
1.2 ANTECEDENTES.....	3
1.3 SISTEMAS DE BARRERA TÉRMICA.....	6
1.3.1 SUSTRATO DE TITANIO.....	8
1.3.2 REVESTIMIENTO CERÁMICO (TOP COAT).....	10
1.3.3 CAPA DE ANCLAJE (BOND COAT).....	14
1.3.4 CAPA DE ÓXIDO CRECIDO TÉRMICAMENTE (TGO).....	15
1.3.5 MEJORAS EN LAS BARRERAS TÉRMICAS.....	18
1.4 MATERIALES DE PARTIDA EMPLEADOS COMO RECUBRIMIENTO.....	19
1.5 PROYECCIÓN TÉRMICA.....	24
1.5.1 PROYECCIÓN TÉRMICA POR PLASMA (APS).....	26

1.5.2 PARÁMETROS DE CONTROL.....	27
1.5.3 PROPIEDADES DE LOS RECUBRIMIENTOS APLICADOS POR PROYECCIÓN TÉRMICA.....	28
CAPÍTULO 2: PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.....	33
2.1 FASES DE LA INVESTIGACIÓN.....	34
CAPÍTULO 3: TÉCNICAS Y METODOS EXPERIMENTALES.....	37
3.1 OBTENCIÓN DE LAS BARRERAS TÉRMICAS.....	38
3.1.1 PROYECCIÓN TÉRMICA (APS).....	38
3.1.2 VARIABLES EMPLEADAS EN EL PROCESO DE PROYECCIÓN.....	39
3.1.3 PLANTILLA PARA APS.....	39
3.2 FATIGA TÉRMICA.....	40
3.3 CARATERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.....	42
3.3.1 ESTEREOSCOPIA.....	42
3.3.2 MICROSCOPIA ÓPTICA.....	42
3.3.3 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.....	42
3.4 ENSAYOS MECÁNICOS.....	45
3.4.1 DUREZA VICKERS POR MICROINDENTACIÓN.....	45
3.4.2 TENACIDAD A LA FRACTURA.....	48

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	52
4.1 MATERIALES DE PARTIDA.....	53
4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	54
4.3 ANÁLISIS DE RECUBRIMIENTOS MEDIANTE MICROSCOPIA ÓPTICA.....	56
4.4 ANÁLISIS DE RECUBRIMIENTOS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....	59
4.4.1 MEDICIÓN DE ESPESORES DE LAS CAPAS.....	61
4.4.2 MEDIDAS DE LA POROSIDAD EN CAPA CERÁMICA.....	63
4.4.3 MICROANÁLISIS POR ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDX).....	65
4.4.3.1 DIFUSIÓN DEL ALUMINIO.....	76
4.5 PROPIEDADES MECÁNICAS.....	81
4.5.1 MEDICIÓN DE LA DUREZA.....	82
4.5.2 MEDICIÓN DE LA TENACIDAD.....	83
CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES.....	86

AGRADECIMIENTOS

A mi familia y Paula mi amor.

Quiero expresar mis más sinceros agradecimientos a mis directoras de tesis, la Dra. María Dolores Salvador Moya y Amparo Borrell Tomas por guiarme en este trabajo, por su atención y por los conocimientos que me ha dado, con tanta paciencia y devoción. Deseo dar las gracias a todo su excelente grupo de trabajo en el ITM Álvaro, Emilio y Rut, los que me acogieron como un compañero y me brindaron su ayuda sin ningún interés, solo el de compartirme su conocimiento, sin su colaboración no hubiera sido posible este trabajo.

A si mismo deseo dar las gracias al Instituto Cerámica de Castellón por la realización de los recubrimientos por APS. Pablo Carpio por su enorme colaboración en la investigación.

RESUMEN

El desarrollo de nuevos materiales cerámicos para su aplicación en recubrimientos protectores frente a las altas temperatura, también conocidos como barreras térmicas (TBC's *Thermal Barrier Coatings*), es un tema de gran interés desde el punto de vista económico y medioambiental para muchos sectores industriales y de consumo, entre los que destacan la producción de energía, las industrias aeronáutica y automovilística, etc. En general, estos recubrimientos son sistemas complejos formados por diversas capas, cada una de ellas con una función específica, buscando obtener excelentes propiedades aislantes en un medio agresivo (protección frente a alta temperatura, la corrosión o al desgaste).

Un sistema TBC está formado por un recubrimiento cerámico TC (Top Coat), generalmente de circona (ZrO_2) estabilizada con itria (7-8 wt% Y_2O_3), el cual sirve de aislamiento a las otras capas. Este recubrimiento es depositado sobre una capa de anclaje conocida como BC (Bond Coat), la cual, a su vez, es depositada sobre un sustrato. La capa de anclaje proporciona adherencia entre el recubrimiento cerámico y el sustrato, además, actúa como una fuente de aluminio para la formación de una capa intermedia de $\alpha-Al_2O_3$, llamada TGO (Thermally Growth Oxide).

En este trabajo se ha realizado un estudio del comportamiento de los materiales que constituyen una TBC. Se han seleccionado dos tipos de anclaje diferentes: NiCrAlY y NiCoCrAlY, y dos recubrimientos de circona estabilizada con itria (de tamaño de grano micro y nanométrico), como sustrato se ha empleado una aleación base titanio.

Los polvos de circona se depositaron por medio de la técnica de proyección térmica por plasma atmosférico (APS, *Atmospheric Plasma Spray*). Esta técnica es relativamente económica y muy utilizada en diferentes sectores industriales. Una vez obtenidas las TBC, se sometieron a ensayos de fatiga térmica y se caracterizaron microestructuralmente, también, se realizaron estudios morfológicos y composicionales, empleando las técnicas de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido, complementada con microanálisis por energía dispersiva de rayos-X EDS.

Se evaluó el efecto de la difusión de los elementos en la modificación de la capa de anclaje; tales como el oxígeno y el aluminio, los cuales son la base para determinar la generación del óxido crecido térmicamente (TGO). El estudio de la composición química de la capa de anclaje mostró variaciones debido a los diferentes ciclos térmicos. Por otra parte, se realizó una valoración del comportamiento mecánico, dureza (Vickers) y tenacidad a la fractura (K_{IC}), de las barreras térmicas. Como conclusión, la BC de NiCoCrAlY combinado con una TC de tamaño de grano nanométrico, dan como resultado un mejor comportamiento como sistema TBC frente a la fatiga térmica.

ABSTRACT

The development of new ceramic materials as protective coatings against high temperatures, also known as thermal barriers (TBC, Thermal Barrier Coatings), is a subject of great economic and environmental interest for many industrial and consumption sectors, including energy production, aeronautical and automotive industries. In general, these coatings are complex systems formed by several layers, each with a specific function in order to obtain excellent insulating properties in aggressive environments (high temperature, corrosion or wear protection).

A TBC system is formed by a ceramic coating, TC (top coat), generally zirconia (ZrO_2) stabilized with yttria (7-8 wt% Y_2O_3), which helps to insulate the other layers. This coating is deposited over the Bond Coat (BC), which is, at the same time, directly deposited on the substrate. The BC provides adhesion between the ceramic coating and the substrate, and also acts as a source of aluminum to form an intermediate layer of $\alpha-Al_2O_3$, known as Thermally Growth Oxide (TGO).

In this work, a study of the performance of materials that constitute a TBC has been conducted. Two different BCs, NiCrAlY and NiCoCrAlY, and two different yttria-stabilized zirconia coatings (one micro-size and one nano-size particles) have been used on a titanium-based alloy substrate.

The zirconia powders were deposited using the atmospheric plasma spraying (APS) technique. This technique is relatively inexpensive and widely used in several industrial sectors. Once the TBCs were obtained, they were exposed to thermal fatigue tests and they were characterized microstructurally and morphologically. Also, compositional studies were conducted using both optical and scanning electron microscopy (SEM) complemented with energy dispersive X-rays (EDX) microanalysis.

Diffusion of chemical elements, such as oxygen and aluminum, in the bond coat was evaluated, as they are crucial for determining the generation and the growth of the TGO. The study of the chemical composition of the bonding coat showed variations for different thermal cycles. Several tests for determining the mechanical behavior (hardness Vickers and fracture toughness) of the thermal barrier were performed. It was concluded that the NiCoCrAlY BC combined with the nanometric size yttria-stabilized zirconia TC resulted in a better behavior of the overall TBC against thermal fatigue.

RESUM

El desenrotllament de nous materials ceràmics per a la seua aplicació en recobriments protectors enfront de la temperatura, també coneguts com a barreres tèrmiques (TBC, *Thermal Barrier Coatings*), és un tema de gran interès des del punt de vista econòmic i mediambiental per a molts sectors industrials i de consum, entre els que destaquen la producció d'energia, les indústries aeronàutica i automobilística, etc. En general, estos recobriments són sistemes complexos formats per diverses capes, cada una d'elles amb una funció específica, buscant obtindre excel·lents propietats aïllants en un mitjà agressiu (protecció enfront de la temperatura, la corrosió, o al desgast).

Un sistema TBC està format per un recobriment ceràmic *TC* (Top Coat), generalment de zircònia (ZrO_2) estabilitzada amb ítria (7-8 wt% Y_2O_3), el qual servix d'aïllament a les altres capes. Este recobriment és depositat sobre una capa d'ancoratge coneguda com *BC* (Bond Coat), la qual, al seu torn, és depositada sobre un substrat. La capa d'ancoratge proporciona adherència entre el recobriment ceràmic i el substrat i, a més, actua com una font d'alumini per a la formació d'una capa intermèdia de $\alpha-Al_2O_3$, cridà *TGO* (Thermally Growth Oxide).

En este treball s'ha realitzat un estudi del comportament dels materials que constituïxen una TBC. S'han seleccionat dos tipus d'ancoratge diferents: NiCrAlY i NiCoCrAlY, i dos recobriments de zircònia estabilitzada amb ítria (micro i nanomètrica), com a substrat s'ha empleat un aliatge base titani.

Les pols de zircònia es van depositar per mitjà de la tècnica de projecció tèrmica per plasma atmosfèric (APS, *Atmospheric Plasma Esprai*). Esta tècnica és relativament econòmica i molt utilitzada en diferents sectors industrials. Una vegada obtingudes les TBC, es van sotmetre a assajos de fatiga tèrmica i es van caracteritzar microestructuralment, també, es van realitzar estudis morfològics i composicionals, emprant les tècniques de microscòpia òptica i electrònica, complementada amb microanàlisi per energia dispersiva de rayos-X.

S'ha avaluat l'efecte de la difusió dels elements en la modificació de la capa d'ancoratge; com l'oxigen i l'alumini, els quals són la base per a determinar la generació de l'òxid crescut tèrmicament (TGO). L'estudi de la composició química de la capa d'ancoratge va mostrar variacions amb els diferents cicles tèrmics. D'altra banda, es va realitzar una valoració del comportament mecànic, duresa i tenacitat a la fractura, de les barreres tèrmiques. Es va observar un millor comportament per part de les mostres amb l'ancoratge de tipus NiCoCrAlY i recobriments de zircònia parcialment estabilitzada amb ítria de grandària de gra nanomètric.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1 OBJETIVO

El objetivo principal de este trabajo es realizar un estudio del comportamiento de los materiales empleados como recubrimientos protectores, conocidos como barreras térmicas (TBC's Thermal Barrier Coatings en la literatura inglesa) frente a fatiga térmica, el cual es un tema de gran interés desde el punto de vista económico y científico para el sector industrial, entre los que destacan la producción de energía y las industrias aeronáutica y automovilística. En general, estos recubrimientos son sistemas complejos formados por diferentes capas, cada una de ellas con una función específica: protección frente a la temperatura, la corrosión, o al desgaste. El método más empleado para la fabricación de estos recubrimientos es la proyección térmica por plasma APS (Atmospheric Plasma Spray).

Para poder lograr el objetivo principal de este trabajo se han planteado una serie de objetivos específicos, los cuales se exponen a continuación:

- Evaluación cualitativa del estado del material una vez proyectado térmicamente por APS.
- Análisis cualitativo y cuantitativo de la morfología de las capas que componen la barrera térmica.
- Análisis comparativo del comportamiento frente a la fatiga térmica de las barreras técnicas con dos tipos de anclaje y dos tipos de recubrimiento.
- Caracterización de las propiedades mecánicas de las barreras térmicas antes y después de ser ensayadas a fatiga térmica, mediante técnicas de micro-indentación: evaluando la dureza (HV) y tenacidad a la fractura (K_{IC}).

1.2 ANTECEDENTES

El desarrollo de nuevos materiales cerámicos para su aplicación en recubrimientos protectores frente a las altas temperaturas, barreras térmicas (TBC's Thermal Barrier Coatings), es un tema de gran interés desde el punto de vista económico y medioambiental para muchos sectores industriales y de consumo, entre los que destacan la producción de energía, las industrias aeronáutica y automovilística. En general, estos recubrimientos son sistemas complejos formados por diversas capas, cada una de ellas con una función específica buscando obtener excelentes propiedades aislantes en un medio agresivo (protección frente a la temperatura, la corrosión o al desgaste). Los materiales modernos se han desarrollado buscando usos para aplicaciones como las turbinas a gas o el turborreactor de los aviones. Los componentes de una turbina mostrados en la Figura 1.1, deben soportar una serie de condiciones severas como esfuerzos mecánicos elevados, gases corrosivos, vibraciones y altas temperaturas, que modifican las propiedades de los materiales. Además, los esfuerzos que se inducen en los materiales debido a la expansión térmica pueden ocasionar la aparición y propagación de grietas; por lo tanto, se requiere que los materiales utilizados a estas condiciones posean una alta resistencia a la fractura, alto límite elástico y alta ductilidad. Los cerámicos son materiales que poseen un buen comportamiento a altas temperaturas, rigidez y resistencia a la degradación, aunque son susceptibles a choques térmicos y a la fractura por aplicación de cargas súbitas o vibratorias. Estas cargas suelen inducir grietas que crecen rápidamente en el interior del material.

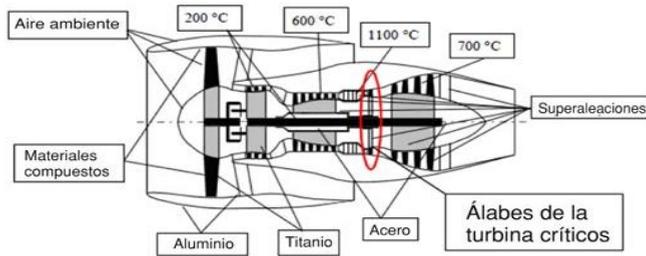


Figura 1.1. Las partes generales de un turborreactor son el compresor, la cámara de combustión y la turbina.

Los álabes, desde la década de los cincuenta, se construían en metales base hierro, debido a su bajo punto de fusión hoy en día se han modificado y se utilizan aleaciones tipo Al-Ti, Ni-Ti, Ni-Al, las cuales tiene un elevado coste. Las primeras aplicaciones fueron para la fabricación de componentes de la ruta de gases calientes de las turbinas de avión, esto inició una carrera por el desarrollo de materiales de mejores propiedades capaces de soportar mayores temperaturas, en beneficio de potencias más elevadas y mayores eficiencias térmicas.

Los álabes son una pieza fundamental en el compresor de las turbinas, se fabrican de diferentes formas y procesos como la solidificación direccional o formación de álabes monocristalinos mostrados en la Figura 1.2. Se da inicio en la década de 1990 a la aplicación de **barreras térmicas** de material cerámico sobre las superaleaciones, buscando aumentar la vida útil del material base, originando un salto en el rango de trabajo respecto a altas temperaturas, este método es usado hasta la actualidad. [1].



Figura 1.2. Álabes de turbina a) Estructura interna de álabe de alta presión de la turbina. b) Álabes de fundición convencional, grano columnar y mono cristal. [2].

La protección cerámica de los álabes consiste en recubrirlos con una capa de un material cerámico que resista el impacto térmico, de modo que funcione como aislante, para reducir el daño sobre el metal. Es normal que esta capa cerámica se vaya desgastando, lo cual hace que tras un número de horas garantizado por el fabricante, bajo un factor de seguridad, los álabes deban sustituirse por otros nuevos, tal y como se muestra en la Figura 1.3.



Figura 1.3. Ciclos de mantenimiento de una turbina de gas y álabes Aircraft para un jet a propulsión.

1.3 SISTEMAS DE BARRERA TÉRMICA

Los recubrimientos de barrera térmica (TBC's Thermal Barrier Coating) están diseñados para reducir la transferencia de calor y se pueden usar una gran variedad de materiales para formarlos. Principalmente, se utiliza la cerámica. Es fundamental una selección adecuada de materiales para el funcionamiento general de la capa; estas barreras térmicas reducen las tensiones térmicas en los materiales y las altas temperaturas a los que se ven sometidos los materiales base. Al poder trabajar con altos rangos de temperatura (Figura 1.1) se proporciona no sólo más potencia sino también más fiabilidad y aumenta la vida en servicio de los materiales base así como los componentes de maquinaria.

El recubrimiento es el que proporciona excelentes propiedades aislantes y mejora la resistencia a la oxidación/corrosión que presentan los materiales que operan a elevadas temperaturas en un medio agresivo de trabajo. Los recubrimientos de barrera térmica consiguen una mayor protección, disminuyendo la fatiga térmica del componente al reducir las temperaturas a las que se exponen.

Mediante el uso de técnicas como la proyección térmica, entre ellas la de proyección térmica por plasma atmosférico APS (Atmospheric Plasma Spray), se han disminuido los problemas como la mala adherencia, provocados por los diferentes coeficientes de dilatación entre el sustrato y el revestimiento de barrera térmica, debido a las limitaciones de técnicas anteriores. Se tienen hoy en día revestimientos con espesores en el rango de micras y entre una capa barrera y otra, se crea una barrera térmica mucho más eficaz, que con una capa simple; gracias a la proyección térmica por APS.

La función principal de una barrera térmica es proporcionar el aislamiento del sustrato y de protegerlo contra los efectos de las altas temperaturas. Para el caso de un álabe de turbina, el recubrimiento con una espesor promedio de $300\mu\text{m}$ puede reducir la temperatura recibida por el álabe alrededor de unos $500\text{ }^\circ\text{C}$. Un recubrimiento se puede también utilizar para reducir la necesidad de enfriamiento del álabe (hasta un 36%), evitando la fluencia del sustrato o para aumentar la vida media del material y así evitar diseños complejos para las cámaras de enfriamiento.

Un sistema TBC, convencionalmente, está formado por cuatro capas; el recubrimiento cerámico o barrera térmica TC (Top Coat), generalmente de dióxido de circona ZrO_2 estabilizado con itria (7-8w% Y_2O_3), el cual está en contacto directo con los gases de combustión y provee aislamiento a las demás capas. Este recubrimiento se aplica sobre una capa de transición o de anclaje metálica para favorecer la adhesión con el sustrato, conocida como capa de anclaje BC (Bond Coat), la cual, a su vez, es depositada sobre un sustrato que suele ser una superaleación base níquel o como en este trabajo una aleación base titanio. La BC proporciona adherencia entre la TC y el sustrato, además actúa como una fuente de aluminio para la formación de una cuarta capa de Al_2O_3 en la intercara BC/TC. Esta capa es conocida como la capa de óxido crecido térmicamente o TGO (Thermally Growth Oxide), se forma y crece como consecuencia de la difusión del aluminio en la BC y el paso de oxígeno en la TC y su posterior reacción a una alta temperatura como se indica en la imagen de la Figura 1.4.

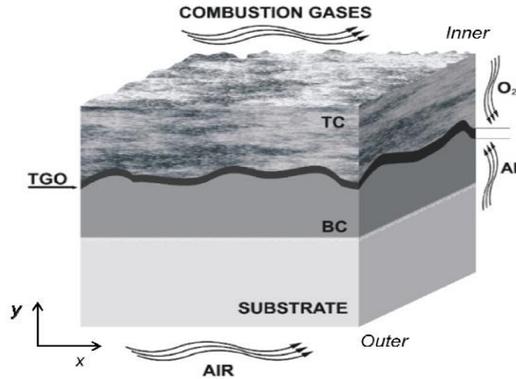


Figura 1.4. Esquema del sistema de barrera térmica (TBC)

1.3.1 SUSTRATO DE TITANIO

El titanio tiene una resistencia a la corrosión excelente, resistencia mecánica específica alta y buenas propiedades a altas temperaturas. La resistencia mecánica hasta 1400 MPa, sumadas a una densidad de $4,50 \text{ g/cm}^3$ y una película adherente y protectora de TiO_2 , reportan excelentes propiedades mecánicas, por debajo de $535 \text{ }^\circ\text{C}$, excelente resistencia a la corrosión y a la contaminación. Por encima de esa temperatura la película de óxido se desintegra y permite que átomos pequeños como del carbono, oxígeno, nitrógeno e hidrógeno, fragilicen el titanio.

El titanio es alotrópico, con estructura cristalina hcp (α) a bajas temperaturas y estructura bcc (β) por encima de los $882 \text{ }^\circ\text{C}$. Los elementos aleantes le proporcionan endurecimiento por solución sólida y cambia su temperatura de transformación alotrópica. El aluminio y el vanadio son elementos estabilizadores de las fases beta y alfa.

Por las excelentes propiedades del titanio se usa en diferentes aplicaciones, de la industria aeronáutica y espacial, las aleaciones de titanio se emplean en aviones y cohetes. [3] El titanio y sus aleaciones se aplican en la construcción aeronáutica básicamente para construir partes estructurales, discos de ventilación, álabes y palas de turbinas en aplicaciones aeroespaciales como componentes del bastidor aéreo y del motor de un turbo reactor, etc.

En el campo de la industria aeroespacial también se emplean pequeñas cantidades de aleaciones como por ejemplo Ti5Al2.5Sn (α) o Ti13V11Cr3Al (β) pero es difícil encontrarlas en el mercado.

La densidad del titanio es 4.5 g/cm³ lo cual lo convierte en un metal ligero (40% más ligero que el acero). En cuanto a la resistencia mecánica, está fuertemente marcada por el tipo de aleación, en la Tabla. 1.1 se resumen las propiedades físicas de la aleación empleada en este trabajo, los datos son tomados a temperatura ambiente. [4]

Tabla 1.1. Propiedades físicas de algunas aleaciones y de titanio puro.

Nombre	Dens. g/cm ³	T.fus K	Cond. Term. W/mK	Coef. Exp. 10 ⁻⁶ m/m/K	Calor Espec. J/kgK	Tensión Rotura Mpa	Elong %	Mod. Elást. 10 ⁶ MPa	Dureza HV
Ti puro	4,511	1940	15,57	4,8	518	241	25	10,2	122
Ti6Al4V	4,428	1920	3,069	7,56	564	896	10	11,3	396
Ti8Mo8V2Fe3Al	4,844	2000	7,5	7,7	525	1310	8	11,0	410

El titanio puro tiene la capacidad para crear una capa pasiva y muy adherente en atmósferas oxidantes, debido a que presenta una fuerte afinidad por el oxígeno, por lo que en contacto con éste forma instantáneamente una capa superficial muy tenaz e impermeable de TiO_2 . Esto le confiere una elevada resistencia a la oxidación/corrosión especialmente en medios agresivos. Esta propiedad la tienen también sus aleaciones, aunque su resistencia es menor que la del titanio puro. Además, es resistente a la oxidación hasta temperaturas alrededor de los $550\text{ }^\circ\text{C}$, no obstante, debido a su enorme reactividad es capaz de atrapar y disolver en los intersticios a elementos como el oxígeno, el nitrógeno y el hidrógeno que perjudican las propiedades mecánicas de las aleaciones de titanio. Debido a este comportamiento se limita su uso por debajo de $550\text{ }^\circ\text{C}$.

1.3.2 REVESTIMIENTO CERÁMICO (TOP COAT)

Los recubrimientos cerámicos que forman parte de estos sistemas TBC, tienen la función de disminuir el flujo de calor hacia el sustrato, prolongando la vida útil de los componentes durante los ciclos térmicos; además de aumentar la resistencia al desgaste por erosión, corrosión y reducir la oxidación a altas temperaturas. En la actualidad, los recubrimientos más utilizados, debido a la baja conductividad térmica, la resistencia al desgaste y sus buenas propiedades mecánicas respecto a otros cerámicos además de su bajo coste en comparación con otros materiales, son los de circona ZrO_2 estabilizada con Y_2O_3 (7-8wt% Y_2O_3), conocidos como PSZ en la literatura inglesa de la Tabla 1.2, su estructura se muestra a continuación en la Figura 1.5.

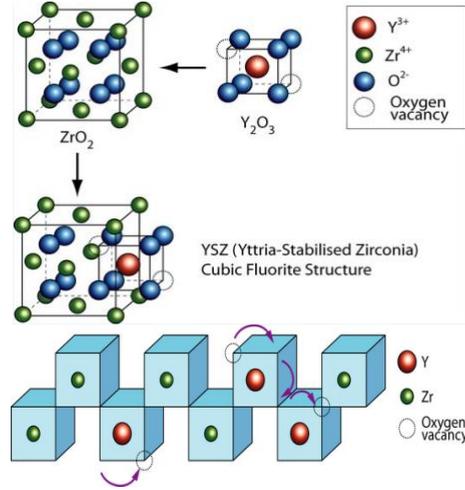


Figura 1.5. Estructura del YSZ circona estabilizada con Itria.

La zirconia, sin agentes estabilizadores presentes, posee varias formas alotrópicas que presentan diferentes propiedades y cambios volumétricos durante los ciclos térmicos como se ilustra en la Figura 1.6. Estos cambios generan tensiones, las cuales son las responsables del agrietamiento, por lo tanto disminución de la resistencia mecánica y tenacidad.

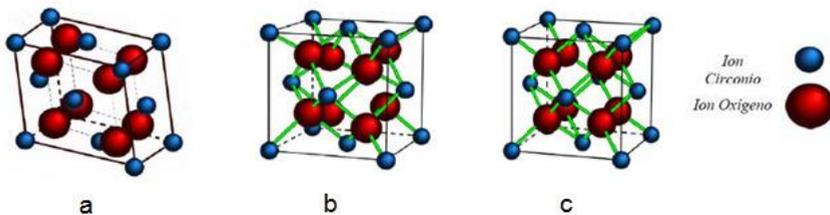


Figura 1.6. Esquema de los tres polimorfismos de la circona. a) Monoclínica ($T^\circ < 1170^\circ C$), b) Tetragonal ($1170^\circ C < T^\circ < 2370^\circ C$) y c) Cubica ($T^\circ > 2370^\circ C$).

La función de los elementos estabilizadores como la itria es inhibir de la transformación de la fase tetragonal a monoclinica, estabilizándola a temperatura ambiente. Esta estabilización de la fase tetragonal, causada por la sustitución del ion Y^{3+} por el ion Zr^{4+} ó del ión Hf^{4+} por el ión Zr^{4+} en la estructura cristalina produce además a una reducción en la conductividad térmica.

Los contenidos de itria entre 5wt% y el 15wt% son los más comunes, sin embargo, varios estudios han demostrado que los contenidos más adecuados para estabilizar la fase tetragonal están entre el 7wt% y el 8wt%, de acuerdo al diagrama de fases presentado en la Figura 1.7.

En este rango de composiciones de la itria, la fase tetragonal prima no transformable (t') que se estabiliza y permanece después del enfriamiento durante varios períodos de tiempo hasta que la difusión del Itrio, como consecuencia de los ciclos térmicos genera una mezcla de dos fases estables la tetragonal (t) y la cúbica (c).

En el diagrama se observan una región delimitada por líneas punteadas, las cuales fueron calculadas a partir de las funciones de energía libre que describen las fases individuales y que representan los límites donde la fase (t') es estable. Se podría pensar que contenidos de Itria inferiores al 8wt% permitirían alcanzar mayores temperaturas de operación debido a que el campo de la fase tetragonal se extiende, sin embargo durante el enfriamiento se cruzaría la línea favoreciendo la transformación monoclinica. [5].

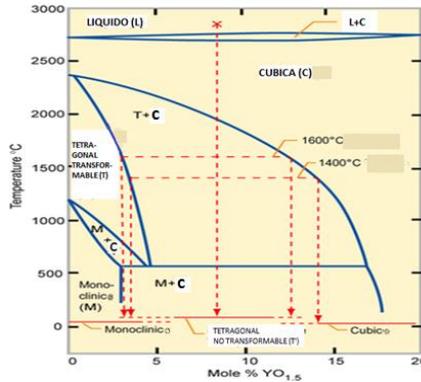


Figura 1.7. Diagrama de equilibrio de fases ZrO_2 - Y_2O_3 indicando las regiones de la fase tetragonal metaestable T y tetragonal T' del ZrO_2 .

La estructura de la circona depende en la cantidad de óxido añadido (óxidos metálicos Y_2O_3 , MgO , CaO y CeO_2), teniendo una relación con la cantidad de óxido estabilizante, que determina la microestructura.

Según la cantidad de óxido y según el tratamiento térmico efectuado, pueden obtenerse varios tipos de circonas como se muestra en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Tipos de Circona más comunes.

MATERIAL	
TETRAGONAL ZIRCONIA POLYCRYSTALS	TZP
PARTIAL STABILISED ZIRCONIA	PSZ
FULLY STABILISED ZIRCONIA	FSZ
TRANSFORMATION TOUGHENED CERAMICS	TTC
ZIRCONIA TOUGHENED ALUMINA	ZTA
TRANSFORMATION TOUGHENED ZIRCONIA	TTZ

1.3.3 CAPA DE ANCLAJE (BOND COAT)

La capa de anclaje Bond Coat (BC) es una capa de transición colocada entre la Top Coat (TC) y el sustrato, como se mostró en la Figura 1.4. La función de esta capa es mejorar la adhesión entre la TC y el Sustrato, y proteger de los efectos corrosivos. Ésta capa de anclaje es una superficie altamente resistente a la oxidación, suele tener un espesor entre 65-150 μm y es fundamental para evitar el desprendimiento de todo el recubrimiento. Además, disminuye la diferencia de expansión térmica entre el sustrato y la capa cerámica. Esta capa suele ser de aleaciones como NiCrAlY o NiCoCrAlY y pueden estar depositadas por el mismo método que la capa superior.

Adicional a las propiedades antes descritas, es deseable que esta capa tenga un esfuerzo de fluencia a alta temperatura considerablemente alto y un coeficiente de expansión térmica muy similar al de aleación del sustrato, con el fin de evitar que se generen esfuerzos residuales con los ciclos térmicos durante el servicio del material. La BC proporciona una superficie bastante rugosa que permite la adhesión mecánica de la capa exterior, protege al sustrato de una oxidación a alta temperatura o corrosión en caliente gracias a la capa de óxido que se genera, La relación se da en la Figura 1.8 (a), a la vez que minimiza los efectos de discontinuidad de expansión térmica entre el sustrato y el recubrimiento de cerámica. La BC, se diseñó para desarrollar óxido de Aluminio, cuando el recubrimiento está expuesto a elevadas temperaturas. Esto es importante debido a que la alúmina es una fase compatible con la circonita estabilizada con itria. [6] Para la referencia de la composición se usa el diagrama ternario de elementos Al, Cr y Ni mostrado en la Figura 1.8 (b).

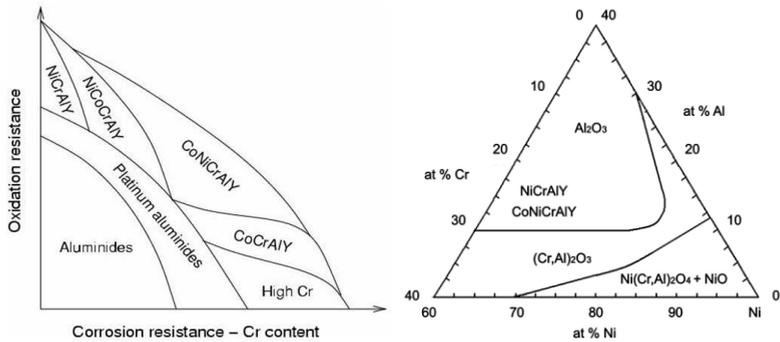


Figura 1.8. a) Distribución esquemática de resistencia a la corrosión y resistencia a la oxidación de diferentes tipos de BC. b) Diagrama ternario para el Al, Cr y Ni.

A altas temperaturas se produce la oxidación de la capa de anclaje, formándose la capa de óxido de aluminio, entre la capa de anclaje y la capa superior. Esta se produce debido al transporte de oxígeno a través de los poros interconectados de la capa superior o por difusión iónica. Esta capa es una barrera de difusión excelente por lo que retarda la oxidación de la capa de anclaje y del sustrato.

1.3.4 CAPA DE ÓXIDO CRECIDO TÉRMICAMENTE (TGO)

La vida útil de las barreras térmicas se relaciona directamente con la TGO (Thermal Growth Oxide). La capa de anclaje es un depósito de aluminio y debido que a través de la TC ingresa el oxígeno desde la superficie, se forma la α -Alúmina. Estas capas desarrollan una gran compresión residual, que cifran en el entorno de 3-6 GPa según la bibliografía, debido a que el sistema se calienta y se enfría a temperatura ambiente. Además, esta capa debe presentar un coeficiente de expansión térmico similar al sustrato, para evitar posibles fallos.

Figura 1.9. [7]

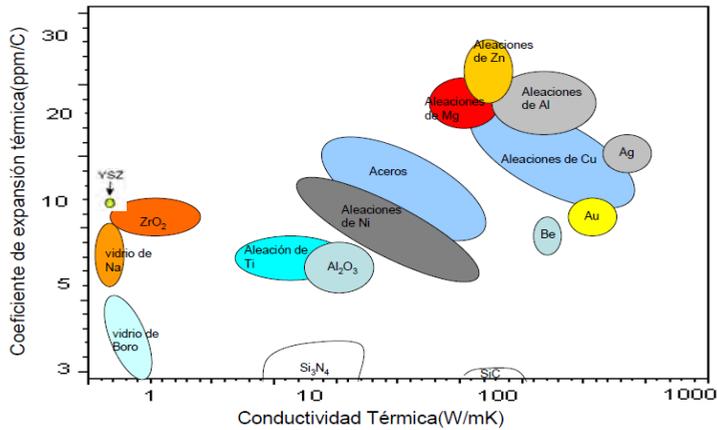


Figura 1.9. Coeficiente de expansión térmica en función de la conductividad térmica para diversas TBC. [7]

El sistema TBC está diseñado de manera que genere α - Al_2O_3 y esta capa crezca con el fin de convertirse en una barrera, para evitar la difusión de oxígeno al sustrato muy perjudicial a altas temperaturas y que proporcione además una buena adherencia en la intercara.

Sin embargo, el crecimiento de esta capa puede generar tensiones que en combinación con las imperfecciones del material cerámico aplicado, pueden ser generadoras de fallo en la TBC. Ya que la formación de TGO es inevitable, *la capa de anclaje ideal es aquella que da lugar a una TGO con un crecimiento lento, uniforme, libre de defectos y adherente con la capa de anclaje.*

Durante su servicio el sistema TBC experimenta diferentes fenómenos como consecuencia de las cargas y los ciclos térmicos, los cuales afectan su desempeño y generan fallas como desgaste o generación de grietas que se

propagan y pueden causar delaminación del recubrimiento cerámico. Una vez se presenta la falla por delaminación del TC, el sustrato queda completamente expuesto a las acciones de los gases erosivos y a las altas temperaturas para las cuales no están diseñados. En este caso, para volver a las condiciones normales de operación se requiere el cambio de piezas o la reconstrucción del recubrimiento. “Por esta razón, los recubrimientos cerámicos no sólo establecen las máximas temperaturas de operación de la turbina, sino que además determinan el tiempo de mantenimiento y cambio de piezas”.

El mecanismo de fallo es muy complejo y está dominado por la aparición de tensiones durante el ciclado. Experimentalmente se ha visto que el crecimiento excesivo de la TGO puede dar lugar a la fractura. Además, *la formación de α - Al_2O_3 lleva asociada un descenso del contenido de aluminio en la capa de anclaje que, si es severo, puede dar lugar a la formación de otro tipo de óxidos que también pueden poner en peligro la integridad del sistema al actuar como caminos de oxidación preferentes.*

Sin embargo, el mecanismo más ampliamente aceptado se basa en que el recubrimiento se ondula y esto puede conducir a la delaminación, generalmente durante el enfriamiento. Este tipo de fallo es bastante común a todos los recubrimientos que están sometidos a tensiones residuales de compresión. En el caso de una superficie totalmente plana, la delaminación se produce a partir de un defecto pre-existente en la superficie. La tensión necesaria para que se produzca aumenta al aumentar el factor (h/d) donde h es el grosor del recubrimiento y d es el tamaño inicial del defecto. Sin embargo, para espesores típicos de una TBC (en torno a $100\ \mu m$) se necesitarían defectos de varios

milímetros para que se produzca la delaminación. Por lo tanto, una cuestión crítica es conocer cómo se nuclean y luego crecen estos defectos.

Las fallas que se presentan en los TBC dependen de varios factores relacionados con la composición química de las capas del sistema, la microestructura característica del proceso de aplicación en este caso APS, las propiedades térmicas y mecánicas (comportamiento termomecánico) de los materiales, condiciones de operación como la temperatura, los ciclos térmicos, velocidades de los gases calientes, etc.

Los cambios cíclicos de temperatura favorecen que un material falle por fatiga térmica, cuando un material no se calienta uniformemente, algunas partes de la estructura se dilatarán más que otras. Esta expansión no uniforme introduce esfuerzos dentro del material y cuando la probeta se enfría y se contrae se introducen esfuerzos opuestos y como consecuencia de los esfuerzos y deformaciones inducidos térmicamente el material fallará por fatiga.

1.3.5 MEJORAS EN LAS BARRERAS TÉRMICAS

Cada día se requieren mejores materiales, que exhiban excelentes propiedades con el fin de incrementar la vida útil y la eficiencia de los componentes. La durabilidad de los sistemas TBC actuales puede ser incrementada si se implementan mejoras en el procesamiento y composición de la BC. Es decir, se requiere crear y mantener una fuerte adhesión inicial entre la BC y la TC. Reducir los esfuerzos y la energía de deformación acumulada principales causas de la generación y propagación de grietas en la intercara BC/TGO. Para lograr

una fuerte adhesión entre las capas, es importante que la composición química de la BC así como los ciclos térmicos que ésta experimenta favorezca la formación lenta de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y no de otro tipo de óxidos.

La selección de materiales para barreras térmicas se restringe a algunos requerimientos como: **1.** Alto punto de fusión, **2.** Que no tengan las capas transiciones de fase entre la temperatura ambiente y la temperatura operacional, **3.** Baja conductividad térmica, **4.** Químicamente inerte, **5.** Semejante expansión térmica con el sustrato metálico, **6.** Buena adherencia al sustrato, **7.** Baja tasa de sinterización de la microestructura porosa.

1.4 MATERIALES DE PARTIDA EMPLEADOS COMO RECUBRIMIENTO

Algunos métodos de obtención de los polvos son: La reducción, la atomización, el método electrolítico, la trituración, la pirolisis, la corrosión, la condensación, la liofilización.

La atomización consiste, en general, en proyectar un chorro de metal o de aleación fundido contra un fluido (aire o agua), debido a la súbita solidificación que tiene lugar, el metal aparece en forma pulverulenta. A continuación se recuece la masa así formada en atmósfera reductora, a fin de eliminar el óxido superficial que se haya formado. Este procedimiento por ejemplo se aplica para obtener polvos. En la atomización como variables importantes a tomar en cuenta durante el proceso son la temperatura, la naturaleza y presión del fluido y otros factores procedentes del diseño, como las dimensiones de la tobera, la

altura de la caída, etc. De esta manera se garantiza la obtención de material pulverulento con las características requeridas.

En las últimas décadas, las atractivas propiedades asociadas a los materiales nanoestructurados (aquellos con un tamaño de grano menor de 100nm) han sido objeto de investigación en la ciencia de los materiales. Recientemente, el interés ha sido creciente en el campo de la ingeniería de superficies, concretamente en la síntesis y deposición de polvos nanoestructurados. *Los recubrimientos cerámicos nanoestructurados han sido desarrollados para una amplia gama de aplicaciones que requieren resistencia al desgaste, erosión o agrietamiento y se han obtenido mejores resultados que con sus homólogos convencionales.* En el caso de las barreras térmicas, una mejora de la resistencia al desgaste es determinante para la obtención de una mayor durabilidad del recubrimiento.

En la imagen de la Figura 1.10 se muestra la morfología típica de los polvos fabricados mediante atomización por gas de polvos comerciales.

Cuando se pretende proyectar partículas nanométricas en una proyección por plasma, surgen varios inconvenientes. El primero de ellos es que las nanopartículas no pueden ser transportadas por una corriente gaseosa por su pequeña masa y su mala fluidez, por lo que no son proyectables y además, no podrían incorporarse en el interior de la llama. Debido a esto se usan los polvos nanométricos nanoestructurados, se aglomeran las nanopartículas en gránulos con suficiente masa para proyección [8]. En proyección por plasma es imposible proyectar partículas inferiores a 25 μm por lo que se recurre a reconstituirlas.

Las partículas individuales se reconstituyen en gránulos esféricos micrométricos, Figura 1.10. Las nanopartículas se aglomeran con una

distribución de tamaños convencional, en el rango de micras, y se proyectan de modo que sólo se funde la capa exterior de la partícula.

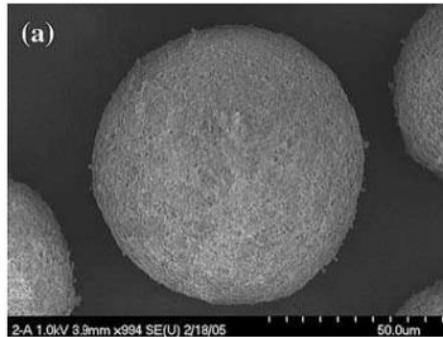


Figura 1.10. Gránulo de YSZ formada por atomización de una suspensión de nanopartículas individuales de circonita estabilizada (izquierda). [9]

La ventaja de la utilización del polvo nanoestructurado aglomerado consiste en el hecho que durante la proyección se funde solo la capa superficial del aglomerado y se mantiene la estructura nanométrica dentro del aglomerado. Las partículas aglomeradas pueden llegar al sustrato en alguna de estas tres formas: completamente fundidas, parcialmente fundidas, o completamente sólidas. Cabe esperar que las propiedades mecánicas de este tipo de recubrimientos muestren una distribución bimodal.

Los materiales que se emplean como **capa de anclaje** se describen a continuación, en la Tabla 1.3 y 1.4 con las características técnicas dadas por los fabricantes, para los dos tipos de anclaje AMDRY 997 y AMPERIT 413, se muestra el tipo de partícula obtenida en la Figura 1.11.

Tabla 1.3. Ficha técnica del polvo AMDRY 997 MCrAlY Alloys Ni base.

PRODUCTO AMDRY 997 (Sulzer Metco)					
Amdry 997 MCrAlY Alloys Ni base		Ni23Co20Cr8.5Al4Ta0.6Y			
TAMAÑO DE PARTÍCULA		APLICACIÓN			
5-38µm		Es un material con gran resistencia a la oxidación a altas temperaturas. Temperatura de servicio sobre 1050°C			
COMPOSICIÓN QUÍMICA NOMINAL (% PESO)					
Ni	Co	Cr	Al	Ta	Y
Resto	20-26	18-23	6-11	2-6	0.3-0.9

Tabla 1.4. Ficha técnica del polvo AMPERIT 413.284 NiCrAlY GA.

PRODUCTO AMPERIT 413 NiCrAlY (Flame Spray Technology)			
AMPERIT® 413.284 NiCrAlY		67Ni-22Cr-10Al-1Y	
TAMAÑO DE PARTÍCULA		APLICACIÓN	
5-45µm		Estable a altas temperaturas en corrosión y oxidación en caliente. Máxima temperatura de operación 980°C	
COMPOSICIÓN QUÍMICA NOMINAL (% PESO)			
Ni	Cr	Al	Ta
64.8-69.2	21-23	9-11	0.8-1.2

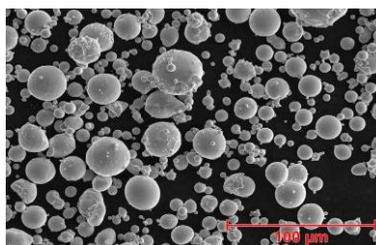


Figura 1.11. Micrografía MEB de los polvos de anclaje Amdry 997, aportado por el fabricante.

Los materiales usados como **capa cerámica** de tamaño de grano micrométricos y nanométricos se muestran en la Tabla 1.5 con las características técnicas suministradas por el fabricante del polvo micrométrico METCO 204 NS, Sulzer Metco y Nanoestructurado (Nanox S4007, Inframat). INFRAMAT advanced materials, LLC.

Tabla 1.5. Ficha técnica de los fabricantes, polvos micro y nanométrico.

Micrométrico: METCO 204 NS, Sulzer Metco		
APLICACIÓN ZrO ₂ - 8Y ₂ O ₃		
Punto de fusión: 2315 a 2540°C, temperatura de servicio de 1250°C.		
COMPOSICIÓN QUÍMICA NOMINAL (% PESO)		
Dióxido de circonio	Dióxido de itrio	Dióxido de Hafnio
87-91	7.5-13	0.1-1.8
Nanométrico: NANOX S4007, Inframat		
APLICACIÓN ZrO ₂ (7wt% Y ₂ O ₃), con un tamaño de polvo aglomerado: 15 a 150µm, Tamaño de grano: 100-500 nm Temperatura de servicio de 1350°C.		
COMPOSICIÓN QUÍMICA NOMINAL (% PESO)		
Dióxido de circonio	Dióxido de Itrio	Dióxido de Hafnio
89	6	5

Los datos que se tienen de los materiales aportados por el fabricante presentan las fases de circonia en su estructura cristalina (t-ZrO₂), como se muestra en el patrón de referencia de la Figura 1.12. Estas dos fases son las que se encuentran en el recubrimiento TBC (nanométrico y micrométrico). Es común encontrar la circonia en su forma cristalina monoclinica ya que ésta fase es estable a temperatura ambiente.

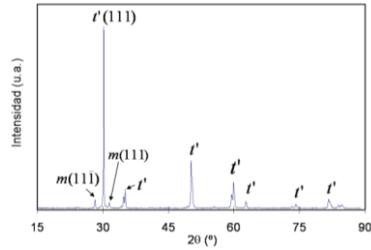


Figura 1.12 Difractograma de los recubrimientos micro y nanométricos.

1.5 PROYECCIÓN TÉRMICA

La proyección térmica es una técnica que usa la energía térmica generada por combustión o eléctrica plasma, que son métodos para fundir y acelerar las partículas finas en dispersiones de gotas a velocidades en el rango de 50 a 1000 m/s. Las altas velocidades y temperaturas que las partículas alcanzan dan como resultado la deformación significativa de la partícula en el impacto con la superficie, produciendo capas o láminas delgadas, a menudo llamados "splats" que se adhieren y apilan en la superficie del sustrato previamente preparado para aumentar su rugosidad mediante un granallado. Los splats individuales son delgados con un espesor entre 1 a 20 μm , y cada gota se enfría a muy alta velocidad ($> 10^6$ K/s para metales) formando uniformemente, revestimientos policristalinos o depósitos de grano muy fino. [10].

La proyección térmica engloba un grupo de procesos en los que un material es calentado y proyectado como partícula individual en forma de gotas sobre una superficie de un sustrato. Produciéndose el recubrimiento de estructura laminar, que no es homogéneo y típicamente contiene cierto grado de porosidad y óxidos en el caso de proyección de metales como se muestra en la Figura 1.13. [11].

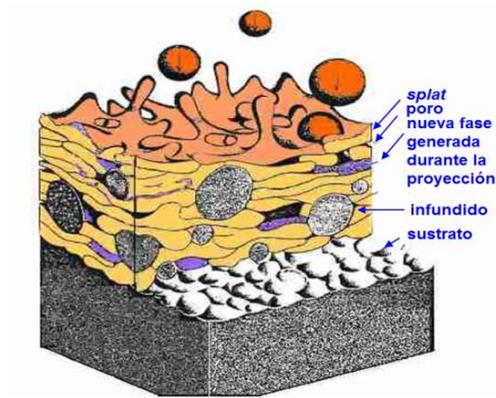


Figura 1.13. Esquema de un recubrimiento obtenido por Proyección Térmica, apilamiento de las gotas a medida que se proyectan.

En la actualidad las técnicas más utilizadas para la aplicación de recubrimientos mediante proyección térmica son:

- Proyección térmica mediante llama (Flame Spray).
- Antorcha de detonación o D – Gun TM (Detonation Spray).
- Proyección térmica a partir de oxígeno combustible a alta velocidad (HVOF).
- Proyección térmica por arco eléctrico.
- Proyección térmica por plasma atmosférico (APS).

Cada una de estas técnicas se diferencia en el tipo y magnitud de la energía térmica utilizada para el calentamiento del material a aplicar y de la energía cinética que se utiliza para la propulsión de las partículas fundidas o semifundidas hacia el sustrato.

1.5.1 PROYECCIÓN TÉRMICA POR PLASMA (APS)

La proyección térmica por plasma APS (Atmospheric Plasma Spray) se fundamenta en la producción de un arco eléctrico DC o CC a causa de una descarga de alto voltaje iniciada en un cañón plasma, generando altas temperaturas, que actúa como fuente de calor para disociar e ionizar y así formar el plasma que fluye alrededor del cátodo y sale al inyector del ánodo como llama libre o neutral del plasma, el cual no lleva corriente eléctrica, Figura 1.14. El arco se forma por el calentamiento de la resistencia entre dos electrodos no consumibles que consisten en un cátodo de tungsteno (W) y un ánodo de cobre ambos refrigerados por agua. El cañón es alimentado con un flujo continuo de gas (Ar, H₂, He, N₂). En un medio relativamente inerte el cual es ionizado por el arco DC y es comprimido y acelerado por el cañón, de tal forma que sufriendo una expansión volumétrica sale como un flujo gaseoso o chorro de plasma, a través de una tobera a altas velocidades y temperaturas 9700 °C. Luego el material de capa es introducido en forma de polvo o de alambre en el chorro de plasma donde es fundido y acelerado hacia el sustrato, según un proceso de rápida solidificación las partículas que impactan a altas velocidades absolutas (200-500 m/s), van formando un recubrimiento con excelentes características de adherencia, cohesión, densidad interna y espesores a partir de 0,3-6 mm, dependiendo de los materiales de la capa o recubrimiento y del sustrato. [10], [11].

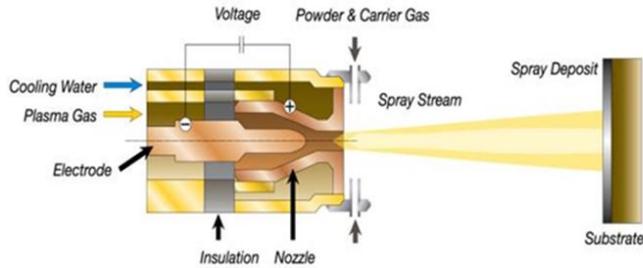


Figura 1.14. Proyección Térmica por Plasma Atmosférico (APS).

Mediante el proceso de APS se pueden proyectar óxidos cerámicos tales como Al_2O_3 , ZrO_2 (estabilizado con MgO , CeO , Y_2O_3 , etc) TiO_2 y Cr_2O_3 . El APS con control de la atmosfera es plasma de baja presión (VPS o LPPS)

1.5.2 PARÁMETROS DE CONTROL

Se utiliza un gas primario (argón o nitrógeno) con un contenido variable de un gas secundario (helio o hidrógeno). El caudal de gases influye en la velocidad de las partículas. El tipo de gas secundario empleado y su concentración respecto al caudal total de gas influye en la temperatura de llama y el calor transmitido a las partículas.

La distancia de la pistola al sustrato, influye en el tiempo que las partículas están en contacto con la llama y con las condiciones ambientales. Una vez que las partículas abandonan la llama, las partículas comienzan a enfriarse y desacelerarse.

Al aumentar la corriente, aumenta la ionización del gas, por lo que aumenta la temperatura de la llama. Este parámetro es difícil de controlar porque depende del desgaste de los electrodos.

Variando el ángulo del inyector se puede modificar la trayectoria de las partículas, de tal forma que circulen por el centro, la periferia o rebasen la llama. Con un inyector corto, el polvo entra más disperso en la llama. Con un inyector ancho, se obtiene un caudal de alimentación del polvo mayor.

El caudal de gas portador influye en la forma de cómo entra el polvo en la llama por lo que esta relacionad con la temperatura, trayectoria y velocidad del polvo.

El grado de fusión depende del tamaño de partícula y la naturaleza del material (conductividad térmica y puntos de fusión y vaporización). Las partículas finas precisan un menor aporte de calor para su fundido y su velocidad durante la proyección es mayor. Los parámetros de proyección óptimos para el recubrimiento dependen de la naturaleza del material.

1.5.3 PROPIEDADES DE LOS RECUBRIMIENTOS APLICADOS POR PROYECCIÓN TÉRMICA

La investigación de la microestructura es un paso intermedio y necesario entre el procesamiento de los recubrimientos y el logro de buenas propiedades para una determinada aplicación. La descripción completa de la microestructura de un recubrimiento debe contener la siguiente información:

- Composición química a nivel macro y micro.
- Morfología de las partículas fundidas y su orientación.

- Defectos, tales como poros o segundas fases o inusualmente descripción de micro defectos como el contenido y distribución de las fallas de apilamiento o dislocaciones.
- La distribución de las características anteriores a diferentes profundidades del recubrimiento [12].

Las características propias del proceso de proyección como la microestructura determinan las propiedades de recubrimiento. La estructura de partículas laminares, partículas no fundidas, poros, inclusiones de óxidos, fases y grietas son determinantes.

Los recubrimientos se componen de estructura densa propia de los polvos micro y nanométricos, y además de la unión de las partículas aplanadas paralelas al sustrato (splats), grietas y poros propios de esta capa.

“Splat” se le llama a la partícula fundida después de ser aplanada, que se genera en el momento en que las partículas proyectadas golpean al sustrato, como se muestra en la Figura 1.15. Muchas de estas láminas se superponen y se adhieren unas con otras, solidificándose y generando un recubrimiento. Así, es como el Splat, es la estructura básica de la construcción de un recubrimiento depositado por proyección térmica que son creadas cuando las partículas son fundidas y aceleradas e impactan en una superficie preparada como se mostró en la Figura 1.13. Las gotas fundidas que llegan son generalmente esféricas, y al impactar con la superficie del sustrato se aplanan y llenan los intersticios subyacentes (si estos huecos no se solapan, quedan espacios entre las láminas) y aparecen poros que van a formar parte del recubrimiento [13].

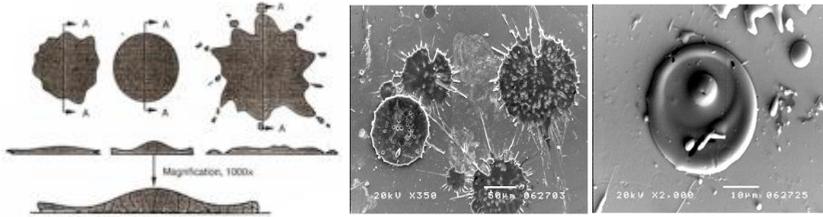


Figura 1.15. Estructura laminar o Splat, típica de la proyección térmica.

La forma de las laminillas en la microestructura de un recubrimiento es un indicativo del grado de fusión logrado por las partículas. En el proceso de proyección térmica, cuando la velocidad de las partículas aumenta y/o la viscosidad disminuye entonces el grado de esparcimiento de las laminillas se incrementa. Esto refleja aparentemente, que un alto aplanamiento de las partículas formará un recubrimiento con baja rugosidad superficial, mientras que un bajo aplanamiento de las partículas formará un recubrimiento con una alta rugosidad. De acuerdo la bibliografía, cuando la velocidad y temperatura de la partícula aumentan, el grado de aplanamiento de las partículas incrementa. [14].

Se establece que el grado de aplanamiento y de fusión de las partículas laminares (splats) en los recubrimientos determina la cohesión, porosidad y subsecuentes propiedades del recubrimiento. [13].

Otro efecto que tiene las partículas para tener en cuenta cuando las gotas impactan contra la base, durante su solidificación y enfriamiento, se experimentan múltiples esfuerzos térmicos que afectan la adhesión entre los splats y por esto la integridad estructural del recubrimiento. Además, estos esfuerzos se pueden convertir en esfuerzos residuales que va a influir en las

propiedades mecánicas, tribológicas, de corrosión y de fatiga del material base y del recubrimiento.

Las propiedades son las mismas en los planos $x-y$, paralelos a la superficie del sustrato usado. Sin embargo, en el plano z , perpendicular a la superficie del sustrato, las propiedades varían significativamente con las propiedades de los planos $x-y$, por lo que se puede considerar que su comportamiento es anisotrópico. [13].

La porosidad se relaciona fuertemente con las propiedades finales del recubrimiento. En la mayoría de casos es considerada perjudicial por disminuir las propiedades, sobre todo las mecánicas. En la microestructura de los recubrimientos, las laminillas que no tienen una totalidad de contacto entre ellas mismas, forman regiones de no contacto, que según la bibliografía son poros físicamente reducidos, poros que presentan tamaños aproximadamente entre $0.01-0.1 \mu\text{m}$ y con áreas reales de contacto de un 20%. Por esto es muy importante controlar o poder disminuir el porcentaje de poros y aumentar el área real de contacto para obtener buenas propiedades mecánicas. [14].

Los poros disminuyen la conductividad térmica, tienen un efecto en el decrecimiento de la conductividad térmica, esto no depende solo de la fracción de volumen ocupada por los poros sino también de la distribución espacial en el recubrimiento, en la Figura 1.16, los poros influyen directamente en la conductividad térmica debido a que los contactos entre átomos del material disminuyen, al aumentar la cantidad de poros en el material, y ya que los contactos entre estos átomos es lo que me permite la conducción de calor a través del cristal, si no se tienen contacto no habrá transmisión de calor.

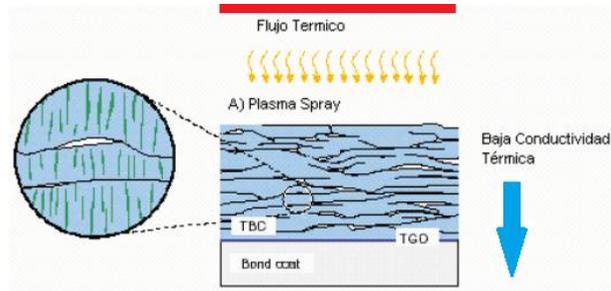


Figura 1.16. Morfología de los poros en la TBC depositada, los poros son alineados paralelos a la superficie del sustrato.

La distribución espacial de estos poros también es de gran importancia, Si la onda de calor incide sobre un material en el que la dirección de los poros es paralela a la superficie del sustrato, y esta superficie es paralela al plano de la onda de calor, la conductividad térmica disminuirá en dicho material debido a que la onda de calor no puede ser transportada por la ausencia de contactos que están dispuestos en forma paralela a él.

CAPÍTULO 2: PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

2.1 FASES DE LA INVESTIGACIÓN

Para conseguir los objetivos que se han planteado es necesario planificar la investigación de manera adecuada. El trabajo experimental se realizará dentro del ámbito de un proyecto de investigación y se dividirá en sucesivas fases que cumplan los objetivos de manera progresiva. Además, se describirán los ensayos y las técnicas de caracterización que se utilizarán para justificar su uso en base a los objetivos propuestos.

Para la investigación se hace un estudio bibliográfico reconociendo algunas características e importancia de la materia prima que se utilizó. Se estudian las aplicaciones y desempeño que se obtienen al trabajar con los recubrimientos TBC.

Se abordara un problema real de la producción de las TBC, haciendo un *estudio por comparación* de las diferentes propiedades obtenidas en las barreras térmicas. Tomando como base para este estudio de propiedades de los diferentes recubrimientos de anclaje y capas superior cerámicas: buscando obtener el mejor recubrimiento aplicado sobre el sustrato y mejor capa cerámica aplicada sobre el recubrimiento, que generen una TGO de crecimiento lento.

Para la experimentación se tomara la materia prima de partida y se proyectará mediante la técnica de APS. Posteriormente, las partículas fundidas se depositan sobre una superficie limpia y preparada cuidadosamente (sustrato).

Los criterios de selección de las condiciones óptimas de proyección serán tomados de trabajos anteriores a esta investigación.

Sobre los recubrimientos obtenidos se realizará una caracterización física de la barrera, espesor, adherencia al sustrato y estudio microestructural de la capa, mediante microscopía óptica y electrónica.

Se realiza una experimentación mediante ciclos térmicos que simularan condiciones de operación similares a las reales a los que se vería expuesta una TBC.

- Se realizará un análisis de su respuesta frente a la fatiga térmica. Todo ello en base a las variables implicadas.
- Se evaluará la respuesta mecánica de los mismos mediante ensayos de dureza y tenacidad.

El estudio se complementará, fundamentalmente, con la composición y la morfología de la capa TGO, la microestructura desarrollada por la capa de unión BC y la estructura de la barrera térmica, en las condiciones de partida y bajo condiciones de fatiga térmica.

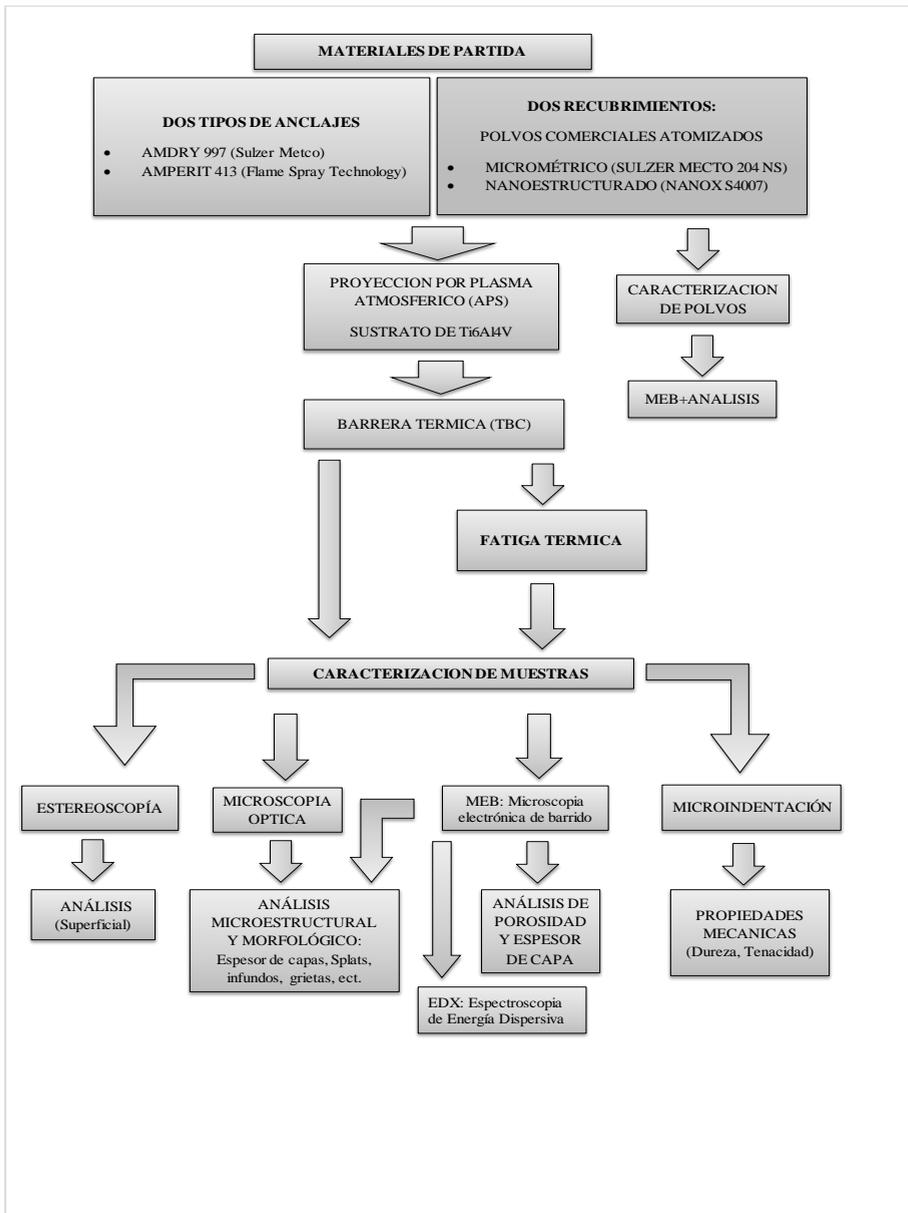


Figura 2.1. Esquema de la experimentación seguida en este trabajo.

CAPÍTULO 3: TÉCNICAS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

A continuación, se hace una descripción de las diferentes técnicas y métodos experimentales utilizados a lo largo del presente trabajo, con una breve explicación del fundamento teórico de las mismas.

3.1 OBTENCIÓN DE LAS BARRERAS TÉRMICAS

3.1.1 PROYECCIÓN TÉRMICA (APS)

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 la marca ABB mostrado en la Figura 9.1. Los parámetros de proyección de los materiales de partida han sido seleccionados según los resultados obtenidos en un estudio previo. Las condiciones de deposición de las capas de anclaje son las recomendadas por el fabricante. [15].



Figura 3.1. Equipo usado en la técnica de proyección térmica por plasma atmosférico APS.

La proyección se realizó en el Instituto de Tecnología Cerámica (ITC) de Castellón. Para generar la barrera térmica se proyectaron dos tipos de anclaje (NiCrAlY y NiCoCrAlY) y dos tipos de recubrimiento para la barrera cerámica, sobre un sustrato de aleación base Titanio (Ti6Al4V). Sobre el que se deposita una capa de circonita (TC)

3.1.2 VARIABLES EMPLEADAS EN EL PROCESO DE PROYECCIÓN

Las variables empleadas en el proceso de proyección se especifican en la Tabla 3.1 son iguales para los recubrimientos cerámicos y las capas de anclaje son las que recomienda el fabricante.

Tabla 3.1. Parámetros de proyección empleados en la obtención de recubrimientos.

PARÁMETROS EMPLEADOS	CAPA DE ANCLAJE BC		CAPA CERÁMICA TC
	AMDRY 997	AMPERIT 413	
Velocidad (mm/s)	1000	1250	1000
Distancia (mm)	145	125	100
Caudal Ar (slpm)	65	45	35
Caudal H2 (slpm)	8	6	12
Intensidad (A)	650	550	600
Diámetro boquilla (mm)	1.5	2	1.8
Ángulo boquilla (°)	75	90	90
Caudal de gas portador (slpm)	2	3	3
Caudal másico (g/min)	40	50	45
Donde (slpm) Litros estándar por minuto.			

3.1.3 PLANTILLA PARA APS

Se utilizó como sustrato aleación de Ti-6Al-4V, laminado en frío con unas dimensiones de 4 mm espesor por 100 mm de largo con 30 mm de ancho. En la imagen de la Figura 3.2, se muestra la plantilla usada para la proyección con una preparación de granallado con partículas de alúmina, aumentando su rugosidad para mejorar la adherencia preparando la superficie para el anclaje. Las muestras fueron cortadas con una dimensión de 15x15 mm para la experimentación, tomando cuatro muestras para cada secuencia.

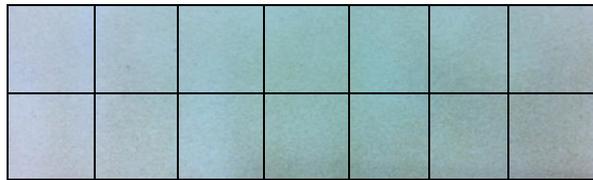


Figura 3.2. Plantilla con el material del recubrimiento proyectado.

3.2 FATIGA TÉRMICA

En la secuencia de experimentación realizada mediante ciclos térmicos, se usó un horno marca ENERGON S.L H-EC/14, fabricado a medida, mostrado en la imagen de la **Figura 3.3**.



Figura 3.3. Imágenes del equipo usado para fatiga térmica.

En el trabajo se empleó una temperatura de $900 \pm 20 \text{ }^\circ\text{C}$, las rampas de calentamiento y enfriamiento son de $10 \text{ }^\circ\text{C}$ por minuto y cada ciclo tiene una duración de 10 minutos a máxima temperatura, se usa un enfriamiento forzado con aire después de cada ciclo para que las cuatro muestras regresen a temperatura ambiente. Esto se repite para cada secuencia de ciclo térmico (10, 20, 40 ciclos, respectivamente) y en la rampa de calentamiento isotérmico se usó la misma temperatura de $900 \text{ }^\circ\text{C}$ y un tiempo de estancia de 400 minutos, como se muestra en las gráficas de la Figura 3.4.

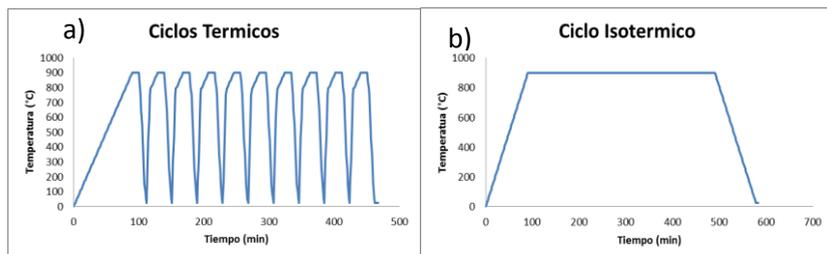


Figura 3.4. Fatiga térmica empleada para la investigación a) ciclos térmicos 10, 20, 40 cada una de las secuencias y b) Ciclo isotérmico.

3.3 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

3.3.1 ESTEREOSCOPIA

En la primera fase de investigación se tomaron imágenes de las muestras en estado de partida a nivel superficial con un microscopio Leica mostrado en la Figura 3.5.



Figura 3.5. Microscopio Leica modelo KL 1500 LCD (lupa para estereoscopia).

3.3.2 MICROSCOPIA ÓPTICA

La técnica de Microscopía Óptica de Luz Reflejada se empleó para una primera evaluación del aspecto de los materiales en corte transversal de (porosidad, homogeneidad de fases, distribución de capas), así como para observar el grado de acabado durante las distintas etapas del pulido, el equipo usado se muestra en la Figura 3.6.

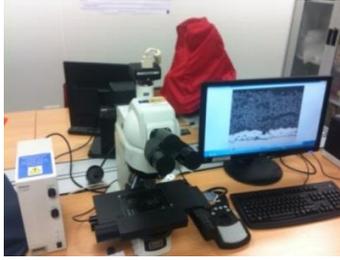


Figura 3.6. Microscopio óptico LV100 DA-U, Nikon con software de imagen NIS-Elements.

Para la observación mediante la técnica de microscopía óptica sin ataque, se realizó una previa preparación metalográfica a las muestras de partida (sin tratamiento) y las muestras sometidas a fatiga térmica. Los aumentos utilizados fueron 200X, 500X y 1000X para cada muestra. Este estudio fue realizado con la finalidad de caracterizar microestructuralmente cada una de las capas y poder diferenciar la microestructura de un recubrimiento depositado por el método APS con los diferentes tipos de anclaje y de la capa micro y nanométrica, los cuales pueden ser observados sin necesidad de atacar al material.

3.3.3 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

Para la observación se utiliza un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6300 con un poder de resolución sub nanométrica. El voltaje de aceleración empleado fue de 20 kV. El equipo tiene acoplado un detector de electrones secundarios (SE), un detector de electrones retrodispersados (BSE) de marca JEOL y Detector de rayos X (EDS) marca OXFORD INSTRUMENTS. Esta técnica permite abordar varios aspectos en el análisis de la microestructura del material. En primer lugar, resolver estructuras finas, observar la morfología y

revelar la topografía de los recubrimientos por barrido con electrones secundarios. En segundo lugar, determinar la distribución de los elementos constituyentes mediante levantamiento de mapas a partir de los espectros característicos de las muestras, aprovechando el barrido con electrones retrodispersados. Los elementos de diferente peso atómico proporcionan un contraste distinto. Además, se realiza el microanálisis de los elementos constituyentes, mediante un detector de rayos X (EDX), como la energía de cada rayo x es característica de cada elemento, se obtiene información analítica cualitativa y cuantitativa. También consta de un dispositivo que permite la reconstrucción de la imagen del objeto y grabarla. La Figura 3.7a muestra un diagrama de los componentes principales de un microscopio electrónico de barrido.

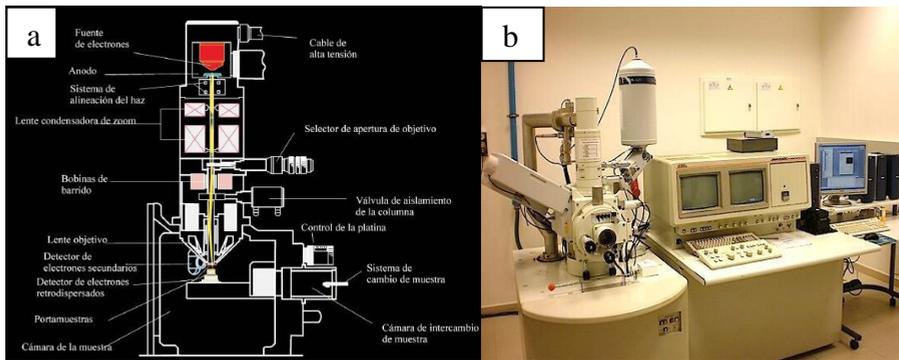


Figura 3.7. Diagrama de microscopio electrónico de barrido MEB-EDS con sus componentes principales.

Es importante que la muestra haya sido pulida previamente para que la superficie sea lo más plana posible. Las imágenes obtenidas por MEB han servido para determinar el estado de las muestras mediante la técnica de análisis de imagen con ayuda del programa IPWin4.

Las muestras destinadas al MEB deben ser conductoras si estas no lo son, la muestra necesita recubrirse con un material que la haga conductora y permita su observación en el microscopio.

3.4 ENSAYOS MECÁNICOS

Para llevar a cabo las medidas de dureza y tenacidad de los materiales tras su proyección y fatiga térmica, se han utilizado lo que se conocen como técnicas de microindentación. Para realizar los ensayos, es necesario preparar la muestra previamente para que la superficie de la misma se encuentre limpia y finamente pulida, se procedió a cortar las probetas transversalmente para poder observar cada una de las capas que la conforman.

3.4.1 DUREZA VICKERS POR MICROINDENTACIÓN

El ensayo se realiza presionando una pequeña punta de diamante en forma de pirámide, conocido como el indentador, con una carga determinada contra la superficie de la muestra dejando una huella. Los ensayos de dureza por microindentación se llevan a cabo dentro de un rango de cargas que van desde 1 a 5000 g mostrados en la Figura 3.8. Los tamaños microscópicos de indentación es lo que distingue fundamentalmente esta técnica de otras escalas de dureza como lo son la Rockwell y la Brinell. [16].

A diferencia de los nanoindentadores, los cuales se consideran sistemas de indentadores instrumentados, la dureza por microindentación es un sistema de ensayo universal. [17].



Figura 3.8. Escala de cargas de indentación según el tipo de técnica empleada. [17]

El ensayo de dureza Vickers se lleva a cabo mediante un penetrador de diamante en forma de pirámide de base cuadrada con ángulos entre caras de 136° mostrada en la Figura 3.9 a. Un sistema calibrado aplica una carga determinada perpendicularmente a la superficie del material manteniendo la carga por un tiempo determinado. La carga utilizada para medir la dureza por microindentación de las muestras en este trabajo son de 500 g el tiempo de indentación es de 10 s. La dureza Vickers (HV), se calcula a partir de la carga aplicada P y las diagonales de la huella d_1 y d_2 , de la Figura 3.9 b, mediante la siguiente ecuación establecida en la norma ASTM E 384:

$$HV \left[\frac{kg_f}{mm^2} \right] = 1.8544 \times \frac{P}{(\bar{d})^2} \quad [3.1]$$

Donde \bar{d} es la media de las dos diagonales en mm.

El instrumento empleado para realizar los ensayos de dureza por microindentación es un microdurómetro automatizado de la empresa Shimadzu modelo HMV-20 de la Figura 3.10. Este instrumento cuenta, además, con un microscopio óptico conectado a un ordenador que cuenta con un programa de análisis de huella que permite medir las diagonales en tiempo real inmediatamente después de haberse hecho la impresión en la superficie de la muestra.

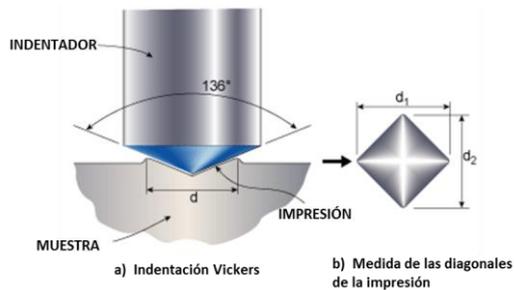


Figura 3.9. Ensayo de dureza Vickers: (a) momento de la indentación, y (b) diagonales resultantes en la huella tras la impresión de la carga.



Figura 3.10. Microdurómetro Shimadzu Modelo HMV-2 con microscopio integrado utilizado para los ensayos de dureza Vickers y tenacidad por microindentación.

Las unidades que se obtiene con la Ecuación 3.1 son kg/mm^2 . Para poder trabajar con valores en GPa, lo cual resulta útil en muchos casos convertir los valores obtenidos previamente mediante la siguiente ecuación propuesta por Yovanovich. [18]

$$\text{Dureza [GPa]} = 0.009807 \times \text{Dureza [HV]} \quad [3.2]$$

Para tener un valor representativo de dureza, se han realizado 10 indentaciones en cada muestra.

3.4.2 TENACIDAD A LA FRACTURA

La tenacidad a la fractura, K_{IC} , se define como la resistencia de un material a la propagación de una grieta. En deformación plana, es una propiedad fundamental del material que depende de muchos factores, entre los cuales destacan la temperatura, la velocidad de deformación y la microestructura. Para poder determinar la tenacidad de los materiales utilizados en este trabajo, se ha propuesto llevar a cabo un método tradicional de indentación. Este método consiste en obtener directamente un valor de tenacidad a partir de la longitud de una grieta realizada por indentación sobre la superficie de una muestra.

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.

Para poder conseguir grietas mediante indentación, es necesario emplear una carga que sea capaz de generar grietas sin causar daños significativos a la muestra. Basado en trabajos realizados previamente con estos materiales, se ha empleado una carga de 1 kg para obtener grietas. La indentación se realiza con el mismo equipo que se utiliza para determinar la dureza por microindentación (Figura 3.10). Para conseguir un valor representativo de la tenacidad de la muestra se realizaron diez indentaciones.

Una vez realizadas las indentaciones, las muestras han sido analizadas en un microscopio óptico con mejor resolución y más aumentos que el que viene integrado al microdurómetro. En este microscopio, se han tomado imágenes de cada una de las indentaciones a un aumento donde se permitiera observar la indentación con las grietas completas. Después de obtener estas imágenes, se ha realizado la medición de la longitud las grietas con ayuda del programa de análisis de imagen IPWin4.

Para calcular K_{IC} ($\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$) por este método, se ha utilizado una de las ecuaciones más usadas para determinar esta propiedad se ha utilizado el modelo de (Evans y Charles). [19]

$$K_{IC} = 0.16 \times \left(\frac{c}{a}\right)^{-1.5} \times H(a)^{1/2} \quad \dots [3.3]$$

donde,

$$K_{IC} = \text{Tenacidad a la fractura, } [\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}]$$

H = Dureza Vickers a la carga sometida, [MPa]

c = Longitud media de las grietas obtenidas en las puntas de la huella Vickers, [μm]

a = Longitud media de la mitad de la diagonal de la huella Vickers, [μm].

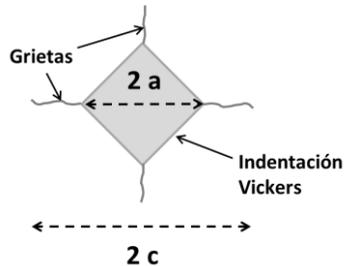


Figura 3.11. Diagrama de las longitudes a medir en la indentaciones para determinar la tenacidad a la fractura.

La morfología y las dimensiones de las fisuras dependen de la propia tenacidad del material y de la carga aplicada. Para materiales con tenacidades bajas, las fisuras que se forman están conectadas por debajo de la huella de indentación y cuentan con un perfil semielíptico (Figura 3.12a). Para materiales con tenacidades relativamente altas se forma un sistema de fisuras radiales de poca profundidad que no están conectadas denominadas grietas Palmqvist (Figura 3.12b). En la mayoría de los casos, cuando se aplican cargas muy elevadas, es posible generar fisuras semielípticas en estos materiales.

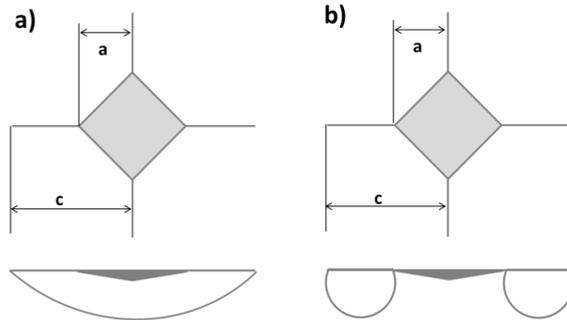


Figura 3.12. Esquema de las dos tipos de grieta a) semielíptica y b) Palmqvist.

Con penetradores Vickers los dos tipos de fisuras presentan el mismo aspecto en la superficie, así que es difícil distinguir entre ellos. Es generalmente aceptado que cuando el cociente de la relación $c/a > 2$ se trata de una grieta de tipo semielíptico y si el cociente de $c/a < 2$ se trata de una grieta de tipo Palmqvist [20].

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIONES

En esta sección se presentan y se discuten los resultados obtenidos. A continuación, se expone la nomenclatura empleada a lo largo de este trabajo para referirse a los materiales estudiados (Tabla 4.1).

Tabla 4.1. Nomenclatura empleada para la relación de materiales.

SUSTRATO	ANCLAJE	RECUBRIMIENTOS	REFERENCIA
Ti6Al4V	AMDRY 997	Micro	S-M
Ti6Al4V	AMDRY 997	Nano	S-N
Ti6Al4V	AMPERIT 413	Micro	A-M
Ti6Al4V	AMPERIT 413	Nano	A-N

4.1 MATERIALES DE PARTIDA

En este apartado se presentan los materiales empleados para la experimentación, se muestran en las Micrografías de la Figura 4.1 los polvos de tamaño nanométrico y micrométrico empleados como materia prima en la TC. Todos los polvos de partida presentan forma esferoidal propia de un proceso de atomización y reconstitución, la distribución de partículas que dicta el fabricante, las cuales están entre los valores de 5 - 45 μm para las micrométricas y -125 a +11 μm para la nanométrica.

En cuanto a la morfología que presentan los polvos nanoestructurados en la Figura 4.1 a y b, se evidencia la retención de la estructura de nanopartículas, conformando los granos de mayor tamaño aglomerados. Esto es determinante para el proceso de APS, que requiere una mayor densificación de las partículas,

mejorando la proyección debido a la poca fluidez de este polvo en el proceso. Las partículas micrométricas de la Figura 4.1 c y d. presentan una morfología similar y, además, muestran retención de porosidad abierta adquirida en el proceso de atomización.

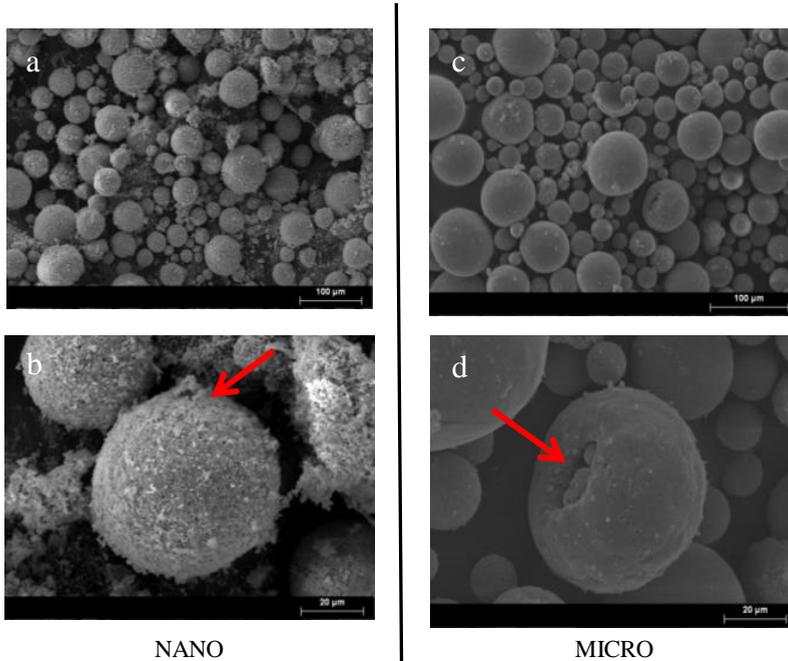


Figura 4.1. Micrografías de los gránulos del polvo comerciales micro y nanométricos de la TC.

4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

Las muestras después de la proyección térmica se observaron a nivel superficial. En las imágenes de la Figura 4.2 no se aprecian defectos superficiales. Son de un tono más oscuro las capas micrométricas comparadas con las nanométricas, esto es debido a la densificación de partículas que en las micrométricas es de menor proporción.

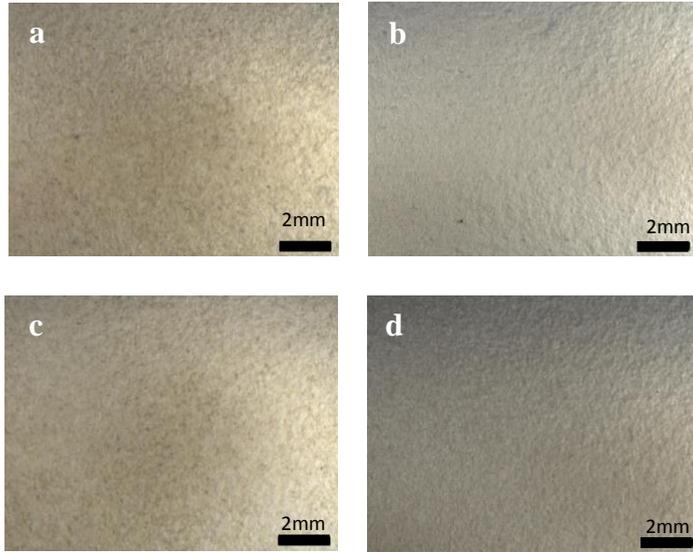


Figura 4.2. Vista de las superficies de las capas iniciales. a) A-M b) A-N c) S-M d) S-N

Las imágenes de la superficie de las capas ensayadas a 40 ciclos e isotérmico de 400 min, a 900 °C en la Figura 4.3 se les observa una mayor densificación y pérdida de porosidad en el material a nivel superficial. Debido a que se empiezan a sinterizarse de forma que los espacios disminuyen y aumenta el área de contacto, como se describe en otras investigaciones [21].

En la superficie de las muestras no se detectan fallos aparentes como grietas o desprendimiento de material bajo la secuencia de ciclos térmicos empleados.

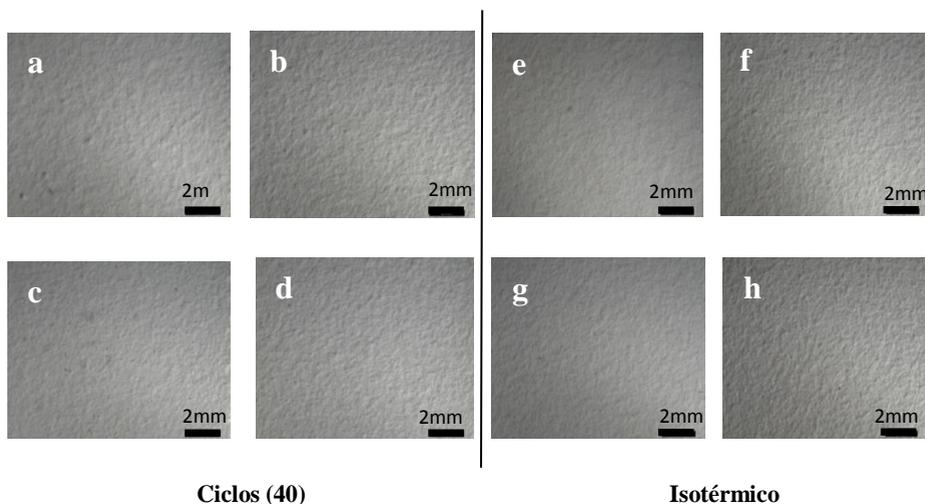


Figura 4.3. Superficie de las capas ensayadas a 40 ciclos a) A-M b) A-N c) S-M d) S-N e isotérmico. e) A-M f) A-N g) S-M h) S-N

4.3 ANÁLISIS DE RECUBRIMIENTOS MEDIANTE MICROSCOPIA ÓPTICA

La morfología y geometría de los recubrimientos ha sido analizada y medida a partir de las micrografías obtenidas de imágenes a bajos y altos aumentos en el microscopio óptico y complementado posteriormente con imágenes MEB.

En las imágenes de la Figura 4.5, se comparan las TBC, mostrando el resultado de la proyección por APS de forma general. Las diferencias entre los dos tipos de anclaje se hacen evidentes a grandes rasgos, donde la capa de anclaje muestra una mayor homogeneidad en los recubrimientos obtenidos a partir de la capa de anclaje BC Sulzer. La TC de tamaño de grano micrométrico, presenta una baja porosidad respecto a su análogo nanométrico. En las micrografías se observa que hay presencia de poros y zonas de infundidos, relacionadas con las zonas oscuras presentes en los recubrimientos.

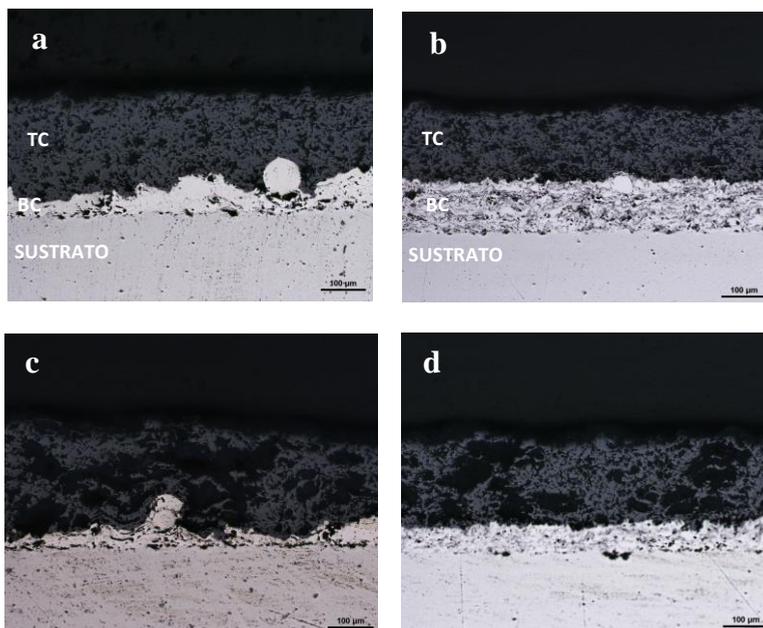


Figura 4.5. Micrografías del corte transversal de la TBC. a) A-M b) S-M c) A-N d) S-N.

En las imágenes de la Figura 4.6 obtenidas por microscopía óptica, se pueden apreciar las diferencias entre los anclajes Amperit y Sulzer a mayores aumentos, revelando una mejor distribución por parte del anclaje Sulzer.

Los recubrimientos se formaron con las capas de las partículas proyectadas que impactaron en la superficie del sustrato, aplastándose y formando placas delgadas (splats), permitiendo la adherencia a las irregularidades de la superficie preparada, produciéndose el recubrimiento de estructura laminar por apilamiento. Aunque el recubrimiento no es homogéneo, se espera que tenga un buen grado de distribución y rugosidad para permitir la suficiente adherencia y evitar desprendimientos o exfoliación de la TC y no una rugosidad elevada que genere tensiones residuales en el TBC.

En estudios anteriores se ha concluido que un menor tamaño de splat disminuye la conductividad térmica y mejora la adherencia, debido a un mayor número de fronteras entre splats, este factor tiene mayor peso que la porosidad [22]. La BC **Sulzer** cumple con estas especificaciones.

Los recubrimientos (Sulzer) obtenidos presentan una relación adecuada de aspecto/geométrica y no presentan macro defectos importantes comparado con su homólogo Amperit.

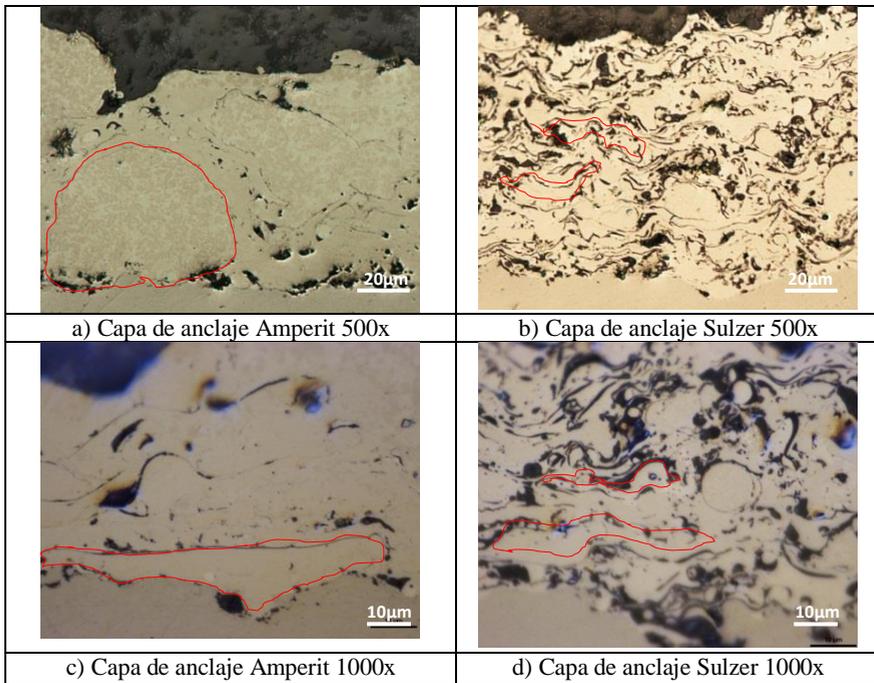


Figura 4.6. Micrografías de los cortes transversales mostrando la capa de anclaje a cero ciclos.

Las partículas no fundidas de la Figura 4.7 muestran un cambio en su microestructura interna a medida que se someten a ciclos de calentamiento. Se aprecian dendritas con un crecimiento simétrico direccional en las partículas en estado inicial de proyección, a medida que se expone el material a ciclos térmicos, éstas varían su estructura, cambiando la morfología de las dendritas y evidenciando el inicio de la difusión.

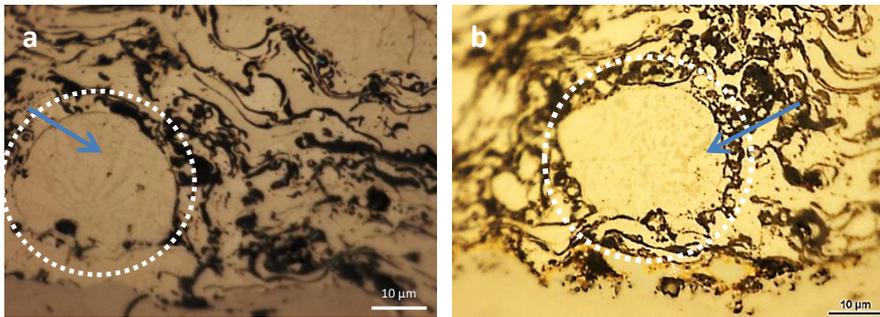


Figura 4.7. Vista de un corte transversal de una partícula infundida en la BC (Sulzer): estado inicial de proyección (a) y ensayada con ciclos térmicos (b).

4.4 ANÁLISIS DE RECUBRIMIENTOS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Con la microscopía electrónica de barrido se observaron las microestructuras de los materiales de partida y las de los ensayos térmicos. Para cada muestra analizada se tomaron micrografías en distintas zonas a diferentes aumentos, detallando las más representativas.

En los recubrimientos de la Figura 4.8 micrométrica (a) y nanométrica (b), se puede apreciar la capa superior de circona, al igual que la microestructura bimodal característica de estos recubrimientos, en la que se ven zonas de infundidos micro y nanoestructurados embebidos en una matriz de splats fundidos, típicos de los recubrimientos obtenidos por plasma.

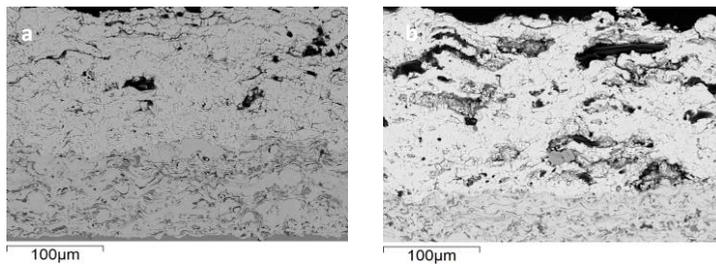


Figura 4.8. Micrografías de la TC micrométrica (a) y nanométrica (b).

En la Figura 4.9 se muestran las capas micrométricas y nanométricas en estado de partida, revelando un patrón lenticular ondulado que representa el apilamiento y posterior transmisión de la rugosidad heredada de la capa BC. El agrietamiento se debe al enfriamiento rápido de los splats. Estas grietas intra e inter-splats son típicas del proceso APS. La microestructura conferida por el proceso tiene un papel importante en el mecanismo de fallo.

En lo que se refiere a la porosidad, se distinguen microgrietas transversales, longitudinales o fronteras intersplats, que disminuyen tanto la conductividad térmica como la resistencia a la delaminación. Su distribución nos indica las diferentes formas en las que se depositó el recubrimiento.

Se observaron zonas de infundidos y en estas zonas se aprecian las nanopartículas, con aspecto de estar sinterizadas. Estos infundidos están bien integrados dentro de la matriz, de tal forma que la porosidad entre las partículas es pequeña y de un tamaño considerable. La capa nanométrica presenta una mayor cantidad de infundidos y zonas bifásicas.

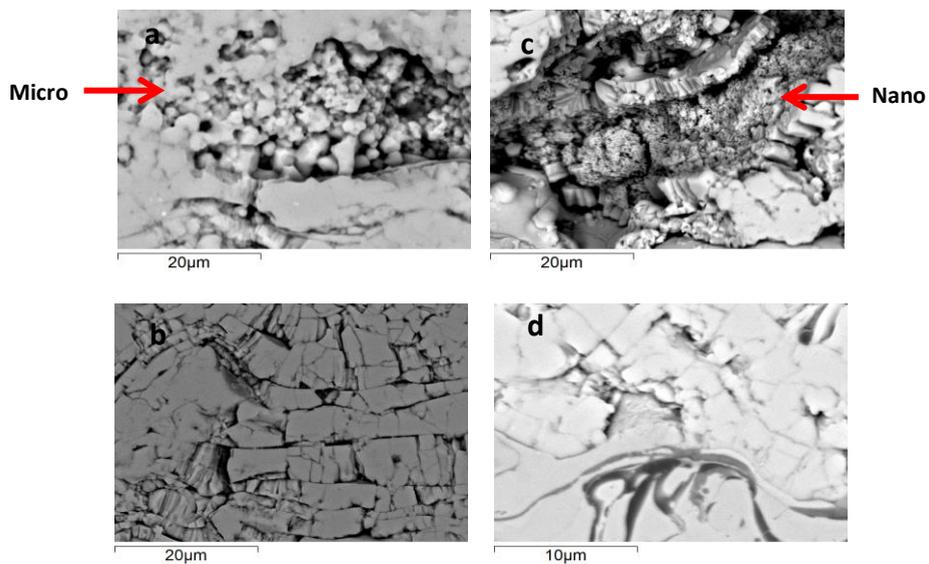


Figura 4.9. Micrografías en sección transversal de las TBC sin ensayar: la morfología de las TC de tamaño micro (a-b) y nanométricas(c-d), respectivamente.

4.4.1 MEDICIÓN DE ESPESORES DE LAS CAPAS

Para la medición del espesor, se usó un software para análisis de imágenes con las micrografías obtenidas en corte transversal. Se tomaron 10 mediciones de espesor a cinco imágenes de cada tipo de recubrimiento, para tener un promedio representativo de la TC y la BC, respectivamente.

En los gráficos de la Figura 4.10, se observan los datos de los espesores de las capas. Estos datos muestran un alto grado de dispersión en los valores, típico de los materiales cerámicos.

Los resultados obtenidos de la capa de anclaje muestran unos valores iniciales de 49 μm de partida y baja hasta 36 μm con 40 ciclos para las muestras Amperit. Para la capa Sulzer, de 76 μm iniciales y baja hasta 58 μm con 40 ciclos.

En las TBC ensayadas a fatiga térmica se presenta una disminución de espesores a mayores ciclos. Mostrando una tendencia en la reducción de los dos anclajes, con los datos dados en la gráfica de la Figura 4.10.

Para los espesores de las TC dados en las gráficas de la Figura 4.10, se evidencia como se obtienen valores de una mayor dispersión. El espesor de capa nanométrico muestra la mayor irregularidad. En las muestras micrométricas se aprecia un comportamiento estable, lo que se relacionará en el apartado siguiente con la porosidad.

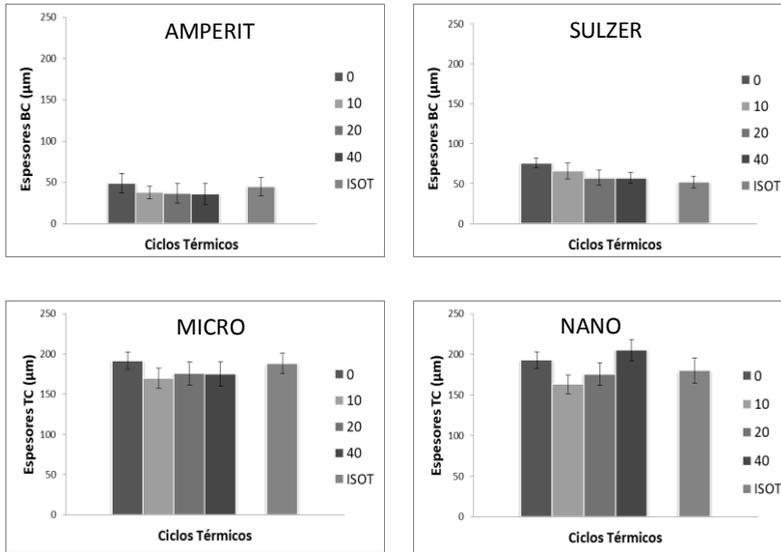


Figura 4.10. Gráficos de los espesores respecto a los diferentes ciclos térmicos de recubrimientos estudiados.

4.4.2 MEDIDAS DE LA POROSIDAD EN CAPA CERÁMICA TC

Las mediciones de la porosidad de la circona parcialmente estabilizada de tamaño de grano micro y nanométrico se realizaron mediante un software para análisis de imágenes IPWin4, a cinco imágenes de cada muestra.

La porosidad del recubrimiento micrométrico es inferior a las nanométricas, debido a que estas últimas presentan una mayor concentración de infundidos. Los datos se muestran en la gráfica de la Figura 4.11,

La barrera térmica nanométrica presenta un descenso constante en la porosidad relacionada con los ciclos térmicos, se observa un valor de 21% a cero ciclos hasta 16% en porosidad con 40 ciclos, en la TC de grano nanométrico.

Estos datos se relacionan con las medidas de longitud reportadas en la Figura 4.10 del apartado anterior.

Los datos revelan un comportamiento progresivo en la pérdida de porosidad, que se debe a una sinterización del material ensayado térmicamente. Las muestras micrométricas presentan un comportamiento estable en comparación con las nanométricas. La capa nanométrica tienen una tendencia de pérdida de porosidad constante a mayores ciclos. Los ensayos no se llevaron hasta poder observar una estabilidad.

Con una menor disminución de porosidad al ser efectuados los ciclos térmicos se da un comportamiento de estabilidad en los espesores de capa para el recubrimiento micrométrico Figura 4.10 (c).

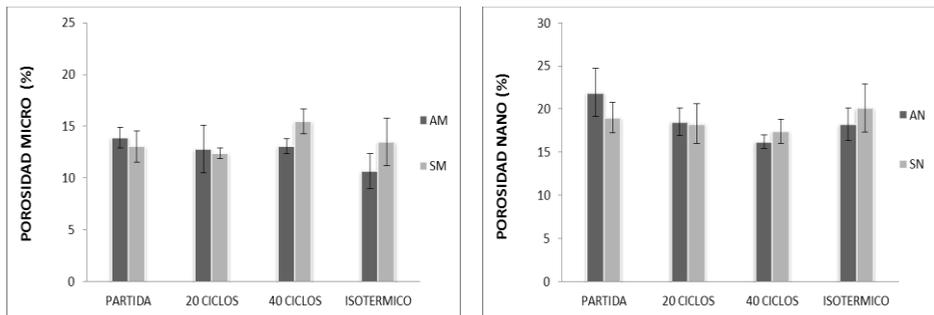


Figura 4.11. Valores de porosidad de la TC micro y nanométrica, tomados de las micrografías con un software de análisis de imagen.

En las imágenes de la Figura 4.12 se puede observar que las TC después de ser ensayadas a fatiga térmica, retiene porosidad y la morfología nanométrica en las

zonas bifásicas, comprobando los valores que se tienen de porosidad mostrados en las gráficas de la Figura 4.11.

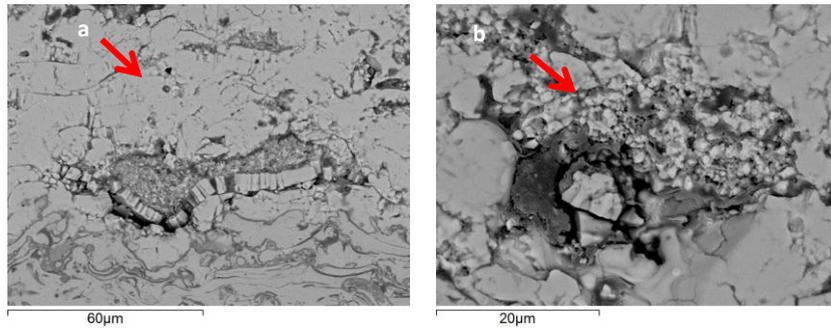


Figura 4.12. Micrografías en corte transversal de la TC de S-N ensayada térmicamente con 20 ciclos, se muestran: zonas densas con poros, fronteras interesplat (a) y zonas nanoestructuradas a mayores aumentos (b).

4.4.3 MICROANÁLISIS POR ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDX).

La caracterización de la capa de alúmina (TGO) se llevó a cabo por medio de la técnica MEB complementada con microanálisis EDX (caracterización de morfología en sección y distribución de elementos).

Es una herramienta valiosa para el análisis cualitativo y cuantitativo de elementos. Este método permite un análisis químico rápido y no destructivo. Se basa en los análisis espectrales de la radiación de los rayos X característicos emitidos por los átomos de la muestra tras la irradiación por el haz de electrones.

Las imágenes de la Figura 4.13 se obtienen del corte transversal del material Sulzer-micrométrico en estado inicial, donde a grandes aumentos se detalla un infundido de forma globular. Este infundido se tomó de referencia para sacar un patrón de difracción composicional que representa la capa de anclaje.

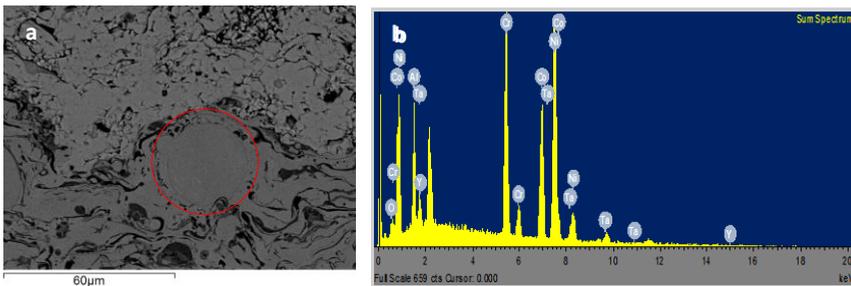


Figura 4.13. Micrografía en corte transversal de la BC de S-M. Se detalla un infundido a cero ciclos (a), y su espectro composicional (b).

En la Tabla 4.2 se muestra la composición química obtenida por microanálisis EDX en el recubrimiento. Los valores que se muestran se han obtenido por medio del microanálisis realizado a una de las partículas infundidas presentes en la capa de anclaje Sulzer y se revela una composición química similar a las facilitadas por el fabricante mostrado en el capítulo 1, Tabla 1.3.

Es importante resaltar que el proceso de APS no ha generado una oxidación en el material proyectado, de tal forma que genere una variación composicional relevante.

Tabla 4.2. Composición química obtenida por microanálisis EDX en el recubrimiento.

Proveedor	Referencia	Composición Química (% en peso)						Tamaño partícula
		Co	Cr	Al	Ta	Y	Ni	
Sulzer Metco	AMDRY 997	22,99	20,18	8,51	5,02	0,6	43,3	30 μm

En la Figura 4.14 se muestra la interacción entre la capa de anclaje y sustrato de la muestra S-N, que se ha dado debido a los ciclos térmicos (20 ciclos), revelando una franja generada en la intercara, además, se observan las capas de óxidos consolidándose para generar la capa TGO intermedia. Estas capas están formadas principalmente por una mezcla de óxidos de Al y Cr, probablemente Al_2O_3 y Cr_2O_3 . Además, se han podido formar compuestos intermetálicos. El contenido en Ni que revelan los posteriores espectros que se presentarán indican que han podido formar espinelas NiAl_2O_4 al empobrecerse la capa de anclaje en aluminio durante la oxidación del recubrimiento, lo cual también se expone en la bibliografía. [6].

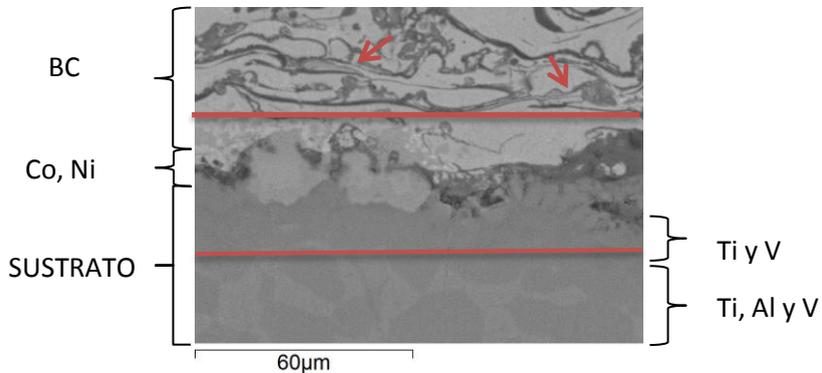


Figura 4.14. Micrografía en corte transversal, donde se muestra la interacción entre la capa de anclaje y sustrato de la muestra S-N a 20 ciclos.

Los electrones retrodispersados nos dan información de variaciones composicionales de la muestra, la cual es complementada con las señales del detector de EDX. Se ha realizado un microanálisis con diferentes barridos en secciones rectangulares y lineales, en zonas de estudio separadas entre sí a más de 100 μm en la sección transversal del recubrimiento y el sustrato.

Los microanálisis por EDX evidencian la disolución y mezcla de elementos químicos relevantes como O, Al, Cr, Co y Ni, mostrados en la Figura 4.15.

En las imágenes se aprecia la distribución de los elementos Al y O en las zonas de color gris, lo que indica que se ha presentado un grado de difusión del elemento Al hacia los bordes de los plats a partir de los 20 ciclos.

Respecto a la franja inferior intermedia entre el sustrato y la capa de anclaje, se observa una ausencia casi total del elemento Al. Esta banda mide entre 3-5 μm y pertenece a la zona del sustrato. En las imágenes se observa como el sustrato se compone sólo de los elementos V y Ti. Esto se debe a la difusión de Al del sustrato hacia la BC.

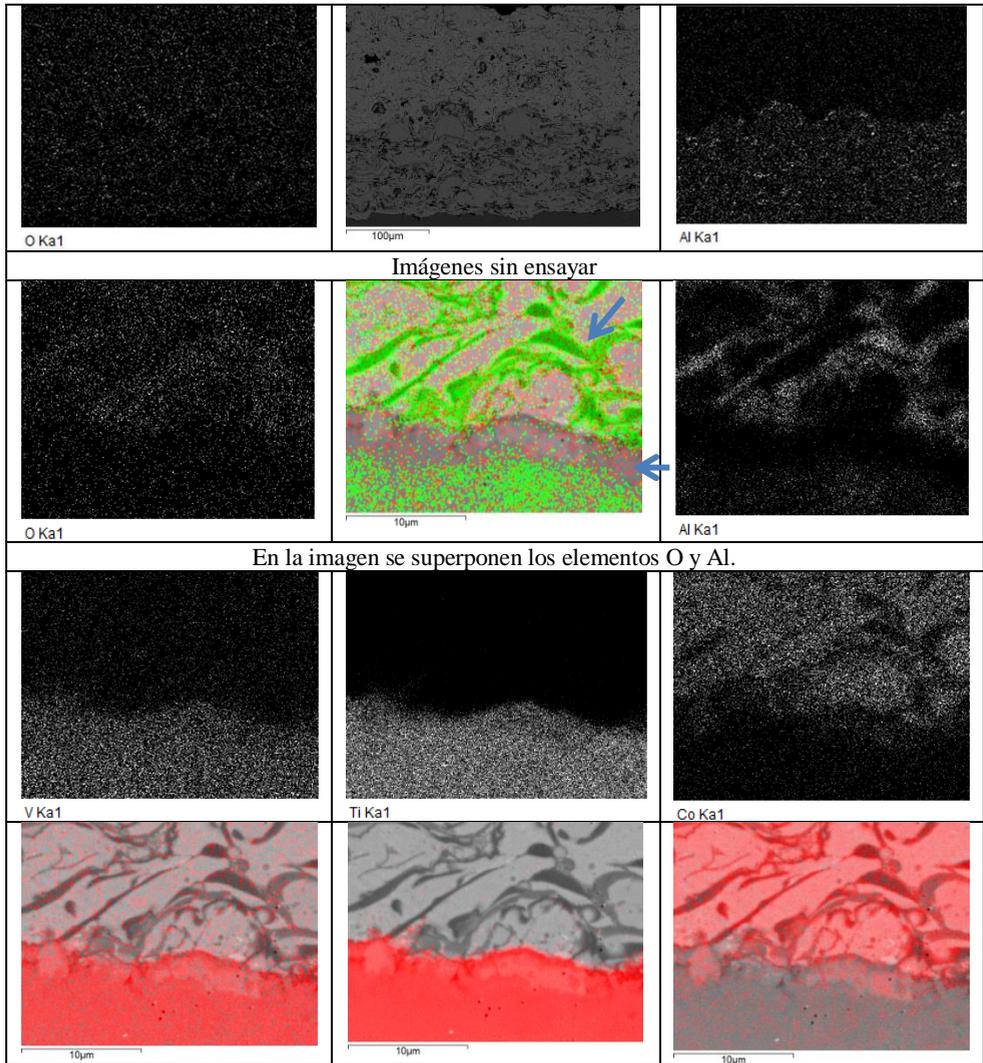


Figura 4.15. Micrografías de Barrido con el Detector de Energía Dispersiva (MEB-EDX)

Se pudo observar como a nivel inferior se presenta un aumento o densificación de una pequeña capa de material de color diferente, formando por una franja de

diferente composición de un espesor en promedio de 6 μm . Se muestra en la figura 4.16. Con este estudio mediante EDX, este comportamiento se explica debido a que ha habido una difusión del elemento Al hacia la BC desde el sustrato, lo cual comprueba la compatibilidad del material usado como capa de anclaje.

El sustrato que se encuentra próximo presentó una composición de Ti-V con ausencia de aluminio como revelan las líneas de elementos. En algunos puntos no generalizados se puede ver algunas inclusiones de Co y Ni. Estos precipitados pueden ser generadores de fallos posteriormente.

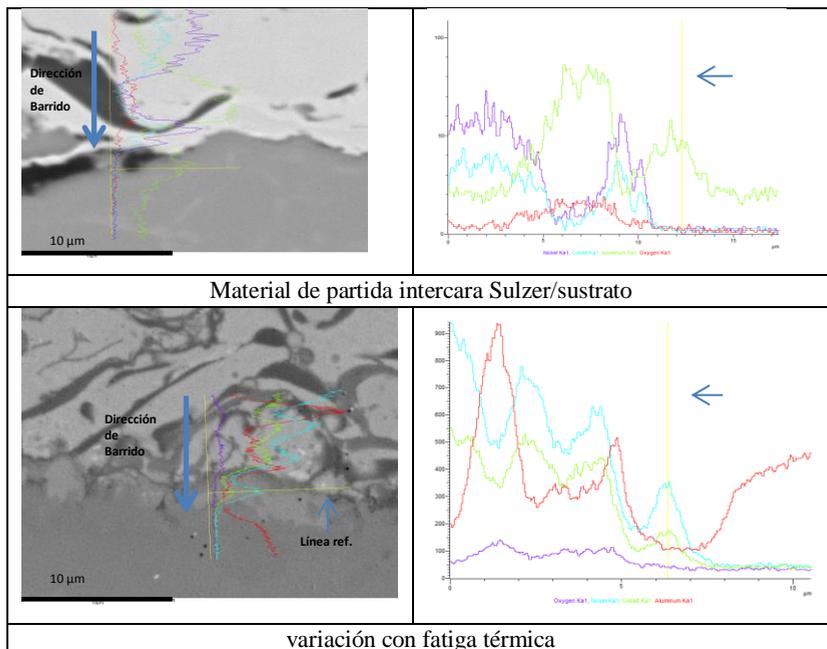


Figura 4.16. Interacción de elementos en la intercara BC/Suistrato.

En la Figura 4.17 se muestra el barrido en línea realizado con el detector de energía dispersiva (MEB-EDX) ensayado térmicamente a 20 ciclos. En el espectro que representa la concentración de Al, se puede observar un incremento con un pico entre los 2 y 5 μm de la longitud del barrido en línea. Esto se debe al inicio del crecimiento de la capa de óxido o TGO en la intercara. La señal de Ni y Co se ven incrementadas en esta pequeña franja de 3 μm aproximadamente.

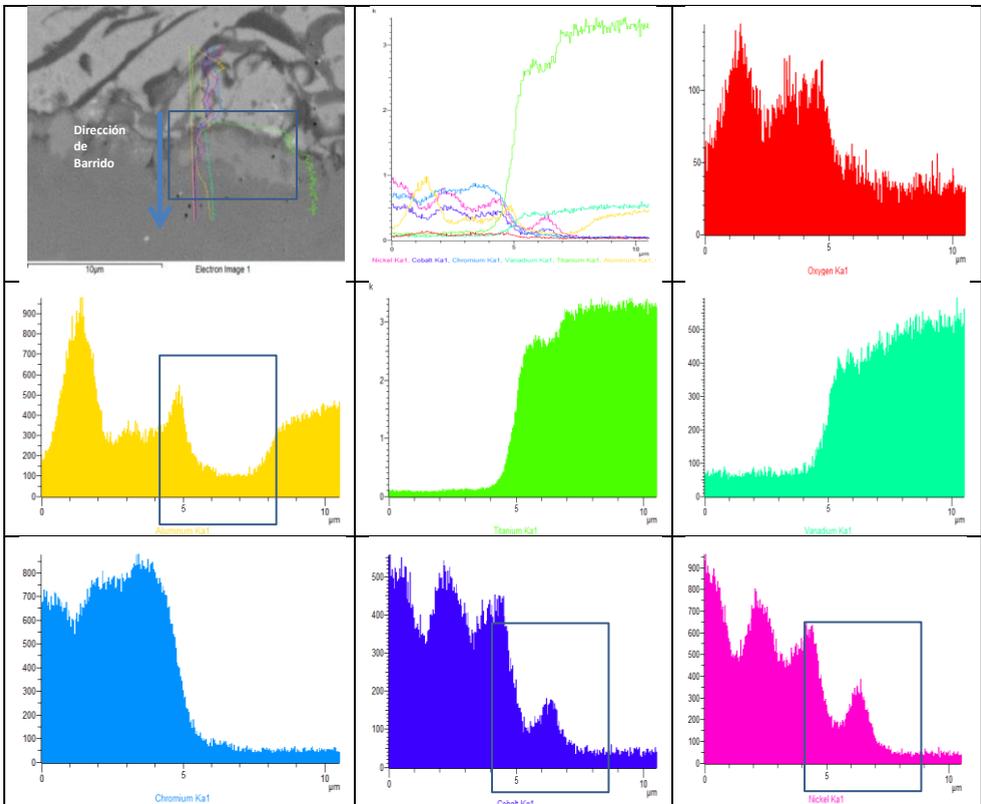


Figura 4.17. Detalles de los barridos en línea con detector de energía dispersiva (MEB-EDX) de la sección transversal con de 20 ciclos y su correspondiente línea de exploración.

En los patrones de difracción de la Figura 4.18 de las TBC a nivel general, no se encontraron variaciones en los picos de referencia de las muestras en estado inicial a cero ciclos comparadas con las ensayadas a fatiga térmica. Esto es debido a que la temperatura que se alcanza no es suficiente para hacer cambios relevantes en la composición de los elementos base presentes en la TBC. Los porcentajes de Al y O fueron los únicos que mostraron variaciones cuantitativas.

Un análisis cualitativo global de las capas por EDX muestra los distintos elementos que componen las TBC. No se aprecian diferencias en los distintos recubrimientos. El pico más intenso de todos los análisis, como era de esperar, es el Zr. Por medio del análisis cuantitativo solo se obtuvieron variaciones en las concentraciones de O y Al, a mayores ciclos más oxidación.

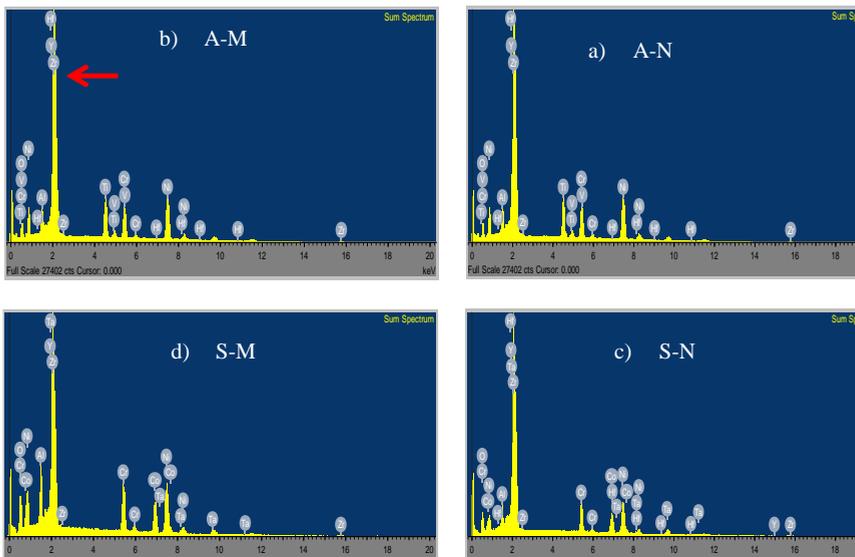


Figura 4.18 Patrones de difracción por EDX de las TBC a nivel general. a) A-M, b) A-N, c) S-M y d) S-N.

Las imágenes de la Figura 4.19 y 4.20 se emplean como base de comparación en la relación de la oxidación bajo fatiga térmica. En esta secuencia de imágenes se muestran las capas que componen las barreras térmicas y su evolución al ensayarse a altas temperaturas. Se puede observar, de forma general, la evolución del estado de las TBC compuestas por el *anclaje Amperit* con las capas de tamaño de grano cerámicas micro y nanométricas, en estado inicial y después de 40 ciclos. En la Figura 4.19 (c) y (d) la franja oscura entre la BC y sustrato se debe a una descohesión del material corroborando la mala adhesión que tiene el material Amperit.

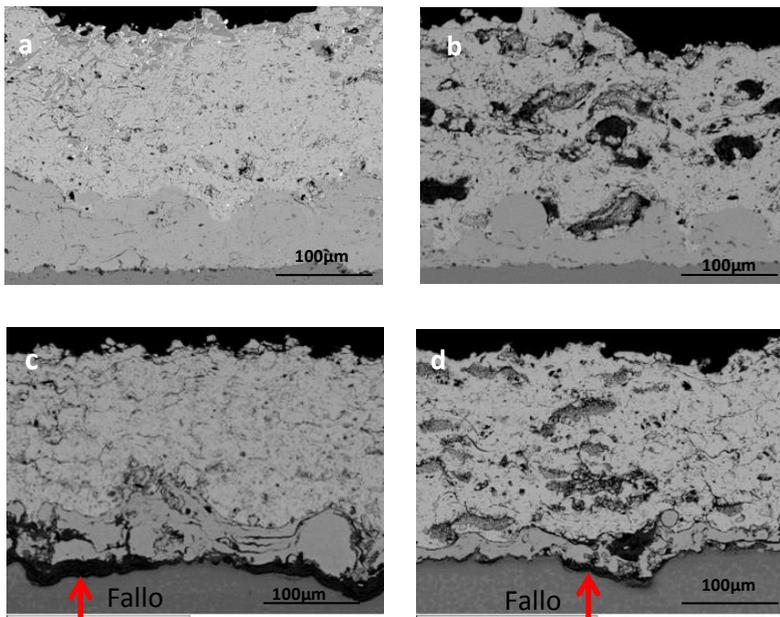


Figura 4.19. Micrografías de los recubrimientos Amperit micro y nanométrico. a) A-M con 0 ciclos, b) A-N con 0 ciclos, c) A-M con 40 ciclos y d) A-N con 40 ciclos.

En la figura 4.20 se puede observar, de forma general, la evolución y el estado de las TBC compuestas por el *anclaje Sulzer* con las capas cerámicas micro y nanométricas a medida que se realizaban los ensayos térmicos. Los recubrimientos presentan una buena interacción en las intercaras, ya que no hay evidencias de desprendimiento de material y no se encuentran grietas de gran tamaño ni defectos relevantes.

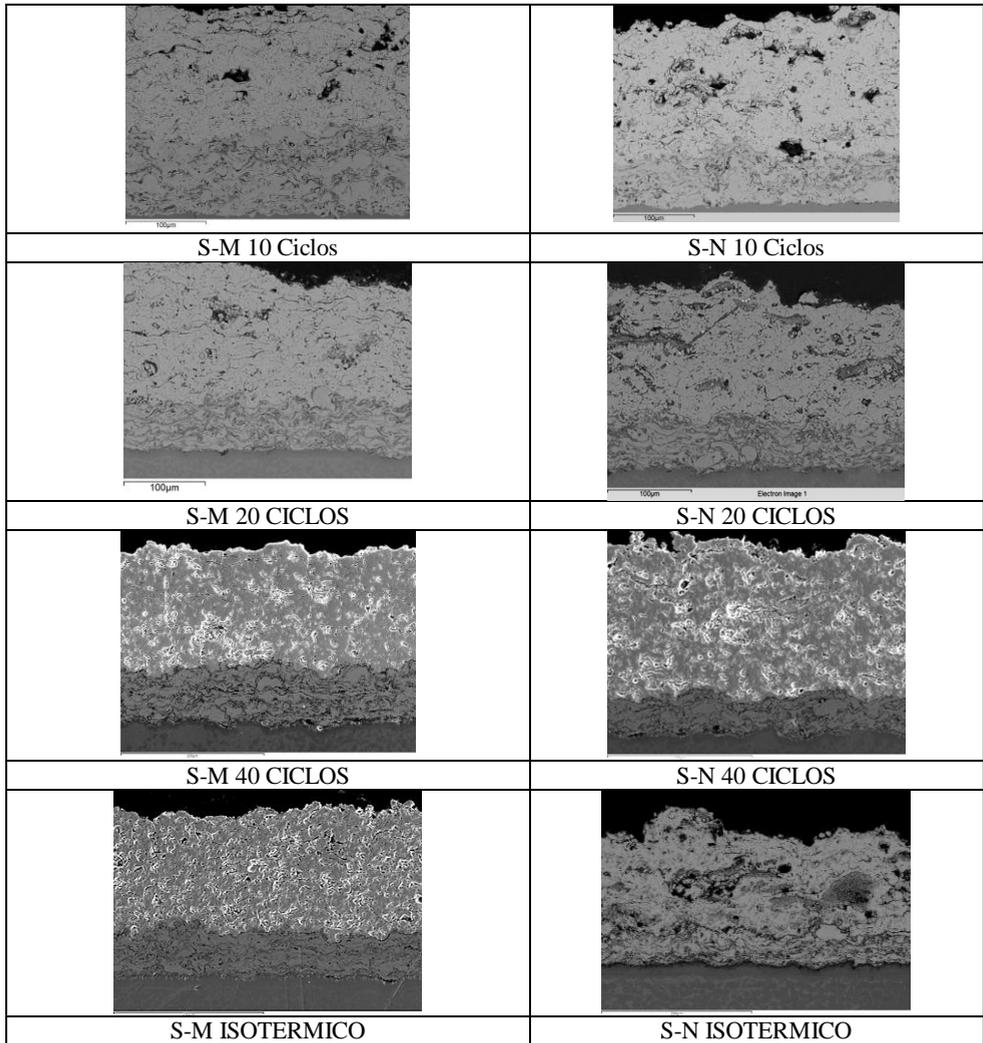


Figura 4.20. Micrografías en sección transversal de los recubrimientos ensayados a fatiga térmica con ciclos de 10, 20, 40 e isotérmicos.

4.4.3.1 DIFUSIÓN DEL ALUMINIO

La difusión del Al se empieza a manifestar de forma evidente en los ensayos térmicos a partir de los 20 ciclos, donde se ha podido observar como el sustrato y la capa de anclaje interaccionan. La temperatura alcanzada contribuye a la fusión y disolución de las capas. Esto fue determinante para los ensayos realizados de fatiga térmica a 900 °C, (Figuras 4.21 y 4.22). Las flechas indican las interacciones o posibles variaciones composicionales, en las capas de anclaje y sus intercaras.

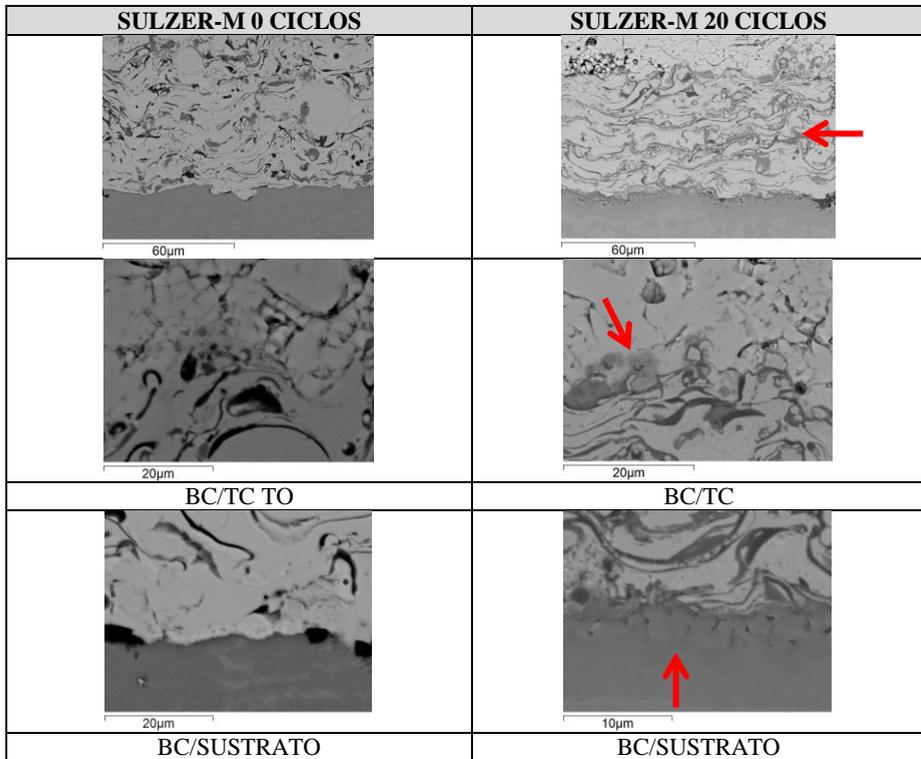


Figura 4.21. Micrografías de la interacción entre las intercaras, S-M sin ensayar y a 20 ciclos.

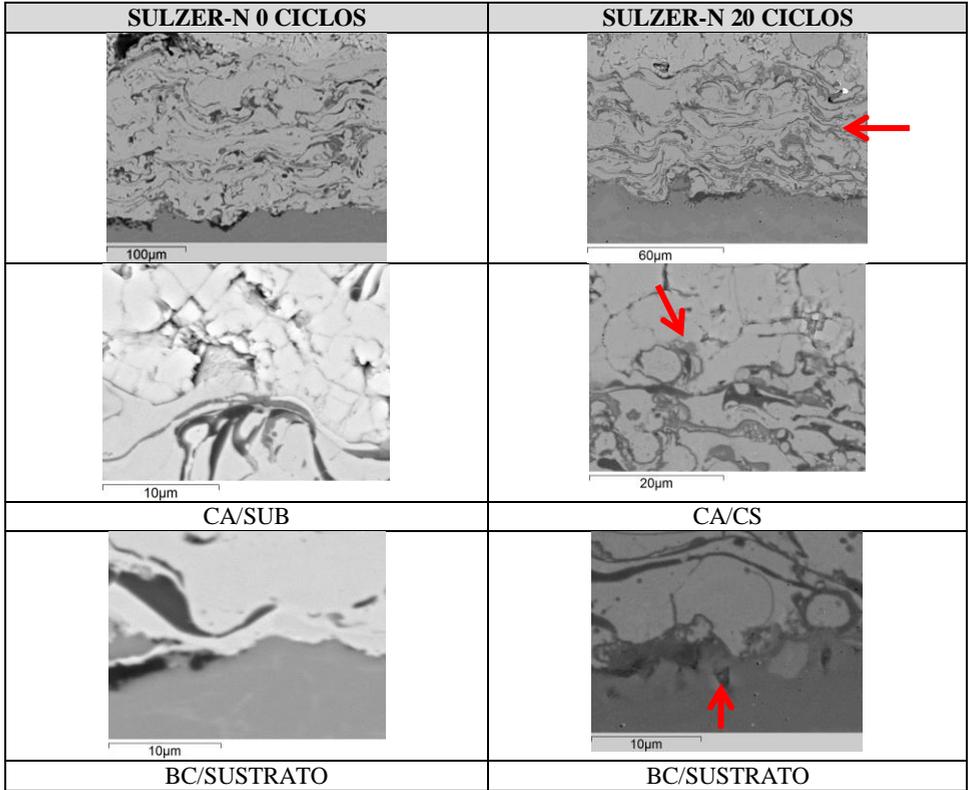


Figura 4.22. Micrografías de la interacción entre las intercaras, S-N sin ensayar y a 20 ciclos.

En la figura 4.23 se puede ver como a partir de 40 ciclos se empiezan a formar pequeñas capas escalonadas que son reservas de Al para formar la TGO. Estas capas son de crecimiento lento y están espaciadas con una distribución homogénea de 1 a 5 µm. Los picos de Al y O revelan la formación de alúmina.

No se observaron grietas de mayor importancia durante la oxidación y posterior generación de la TGO.

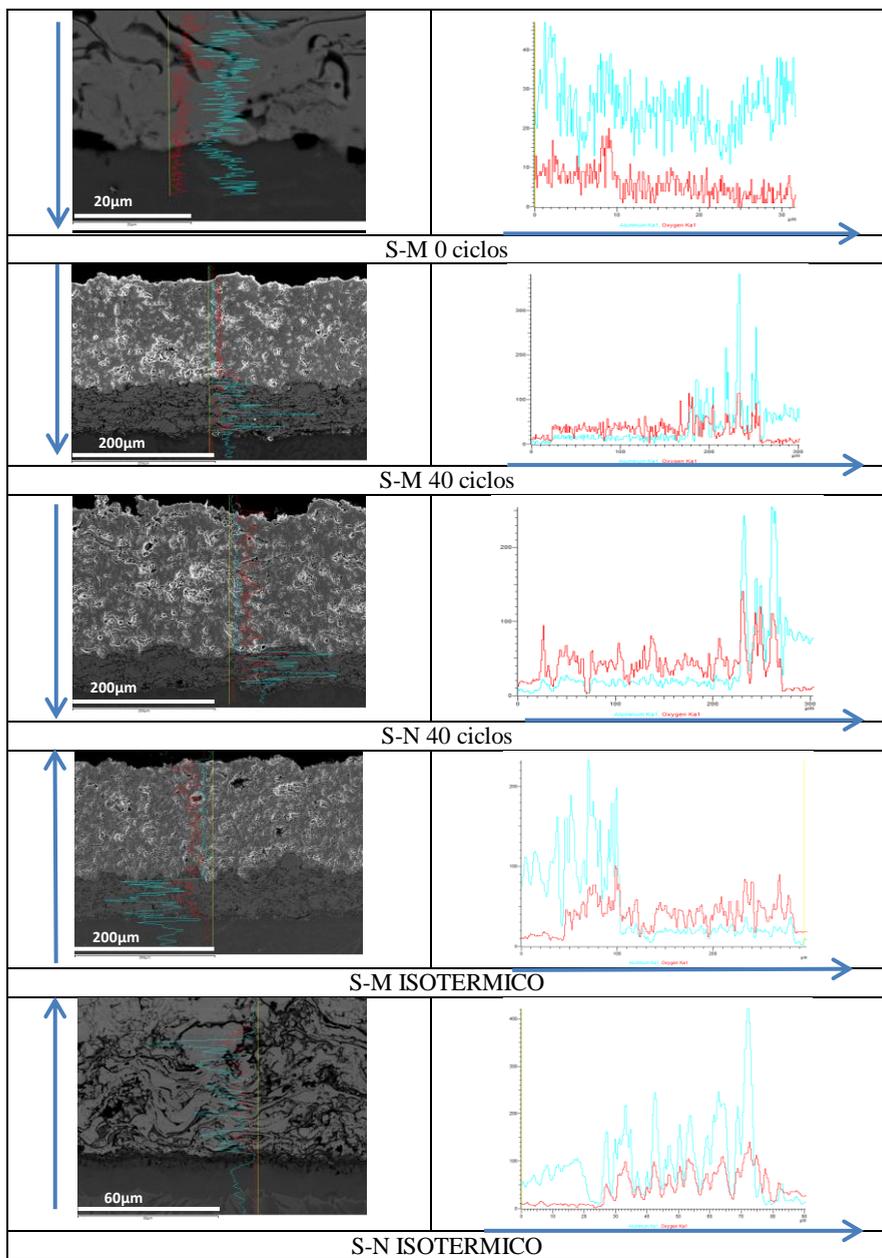


Figura 4.23. Difusión de Al y O en las muestras sometidas a los ensayos de fatiga térmica, las flechas muestran la dirección del barrido en línea.

El recubrimiento Sulzer, posee elementos que generan discontinuidades importantes e inherentes de la BC, que actúan como puntos de formación de óxido no uniformes. Los óxidos resultan de una reacción entre los elementos, generando una difusión escalonada del aluminio y su posterior oxidación resultando una difusión lenta en la formación de la capa de TGO. Este comportamiento podría traducirse a un preconsumo de aluminio, que debería difundir hacia una zona intermedia entre la BC y TC para formar la TGO, como se muestra en la figura 4.24, donde se evidencia la variación composicional de elementos en la muestra S-M a 40 ciclos.

En las imágenes se ha dividido con líneas punteadas en la zona donde se presenta una diferencia composicional. En el barrido realizado se observa una línea o vacancia en la distribución del oxígeno, lo cual se debe al efecto aislante que genera la capa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, demostrando que se está generando una capa intermedia entre en BC y la TC, deteniendo la difusión del O, para el cual antes de 40 ciclos las TC eran permeables.

Las capas cerámicas superiores presentan una alta concentración de poros abiertos. A medida que se sinterizan se reduce su cantidad. Los poros son caminos de penetración fáciles para el oxígeno, lo que conduce a la oxidación interna. Estas características han influido en el comportamiento de oxidación tanto en la etapa de oxidación transitoria y de estado estacionario que se ha empezado a evidenciar con la franja que presenta falta de oxígeno.

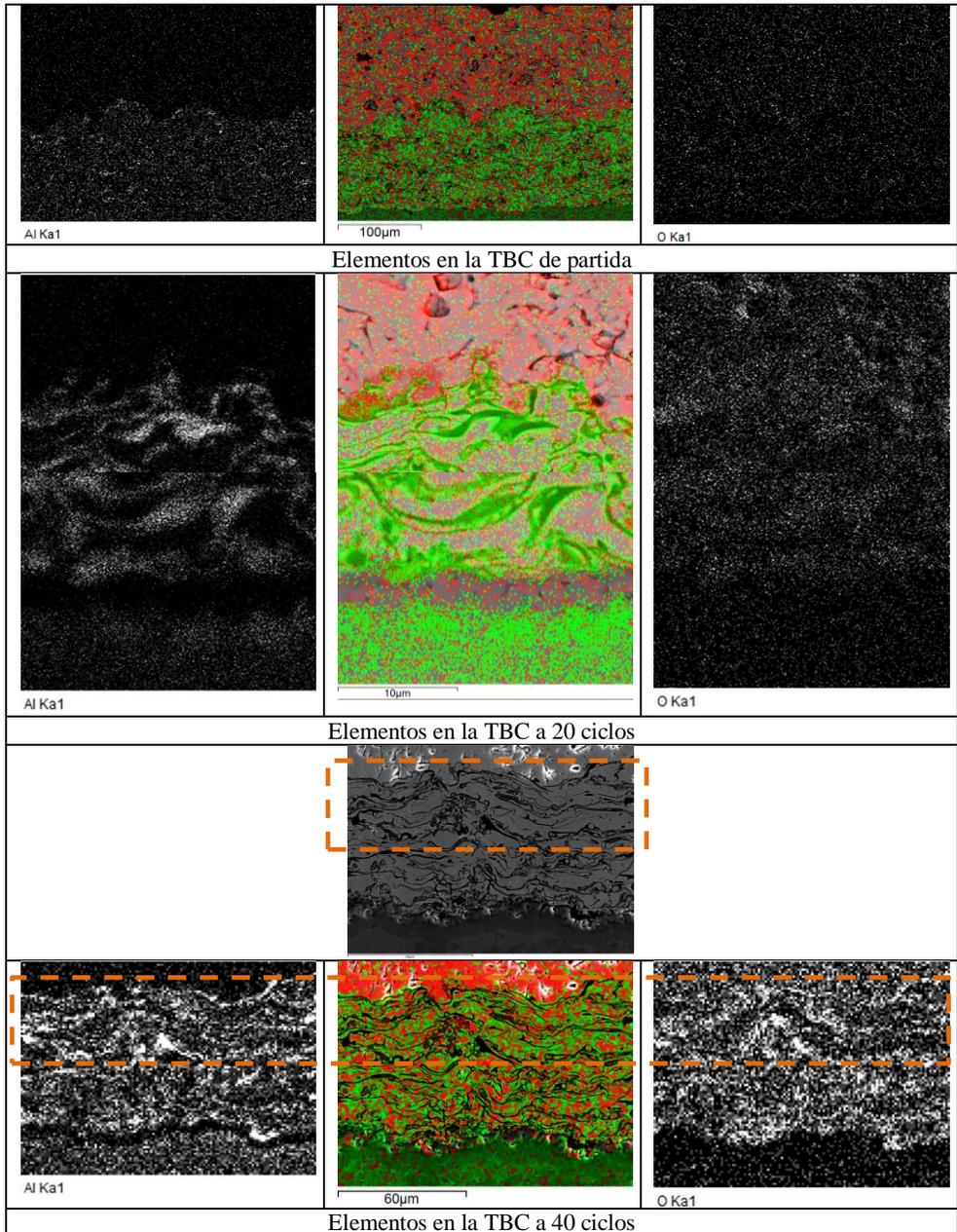


Figura 4.24. Secuencia de imágenes representando la difusión de Al y O en las TBC de S-M en estado de partida y ensayadas térmicamente con 20 y 40 ciclos, respectivamente.

El anclaje Sulzer tiene una menor rugosidad superficial entre las capas comparada con la de Amperit, como se determinó anteriormente sección 4.3, y, además la capa Sulzer es la que muestra una mayor interacción entre las capas BC y TC, generando la TGO con una tasa de crecimiento lento y una velocidad de oxidación constante, lo que es de esperar en un recubrimiento de mayor calidad.

4.5 PROPIEDADES MECÁNICAS

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de dureza Vickers y tenacidad a la fractura, mediante ensayos de microindentación, aplicados a las capas obtenidas de circonita estabilizada de tamaño de grano micro y nanométrico, tanto antes como después de los ensayos de fatiga térmica.

La evaluación mecánica se ha realizado mediante medidas de microdureza Vickers y tenacidad por indentación.

El sistema de grietas no siempre genera un patrón de cruz perfecto, lo que genera desviaciones considerables de las grietas, respecto a las diagonales formadas por la huella. Cabe anotar que en las muestras la fisura analizada es intergranular tanto para el material micro y nanométrico aunque en ocasiones se puede apreciar la finalización de la grieta en zonas oscuras posibles porosidades o infundidos.

4.5.1 MEDICIÓN DE LA DUREZA

Debido al alto grado de dispersión y la complejidad en las mediciones, no se puede tener una tendencia clara en el comportamiento de las propiedades mecánicas, mostradas en Figura 4.25 con las medidas microdureza HV (GPa) de la TC en estado de partida y ensayadas a fatiga térmica. La única conclusión evidente en cuanto a las mediciones de dureza, para a las muestras micrométricas se tiene un aumento y estabilización a medida que se hacían más ciclos térmicos.

Los valores de dureza del recubrimiento nano de las muestras de partida, inferiores a los del recubrimiento micro, están asociados a la presencia de infundidos o zonas oscuras.

Los valores de dureza después de los ensayos térmicos son similares para los dos tipos de muestra micro y nano, con valores entre 4 y 5 GPa.

El material que presenta la mayor dispersión en los valores de la dureza es la muestra A-N, lo que se debe a su mayor grado de infundidos y descohesión en el anclaje, ya que se tuvo que hacer un mayor número de mediciones y descartes en la toma de datos.

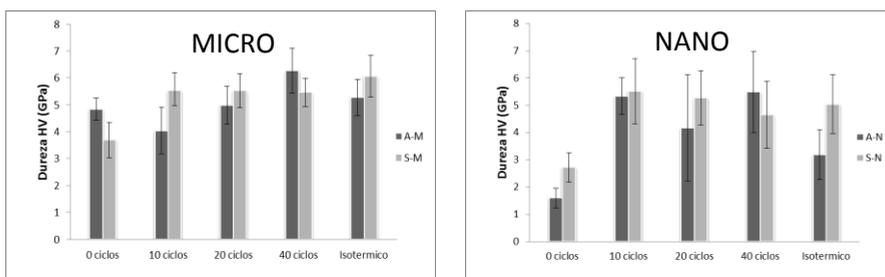


Figura 4.25. Medidas microdureza HV (GPa) de las TC a cero ciclos y ensayadas a fatiga térmica.

4.5.2 MEDICIÓN DE LA TENACIDAD

En los gráficos de la figura 4.26 representan los valores de la tenacidad a la fractura de la TC, se ha comprobado que el resultado de someter las diferentes muestras a ciclos térmicos, se relaciona con una tendencia lineal del aumento de su valor. Estos datos indican que la tenacidad del recubrimiento cerámico es independiente de la microestructura obtenida después de la proyección, ya que los datos de las muestras sin ensayar térmicamente micrométricas presentan un valor superior que las nanométricas; El valor de la K_{IC} es directamente proporcional con la aplicación de ciclos a esta temperatura específica (900 °C) y el valor de tenacidad de las muestras nanométricas supera el de las micrométricas a mayores ciclos térmicos.

Los altos valores obtenidos de K_{IC} que rondan los 3 y 4 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$, estos se deben a una disminución en la porosidad luego del ciclado térmico y una buena distribución fina de capas interesplats. Encontrando los mayores valores en los recubrimientos nanométricos a mayor ciclado térmico, estos valores se corresponden con la teoría de 3-15 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ dependiendo el método de proyección. [23].

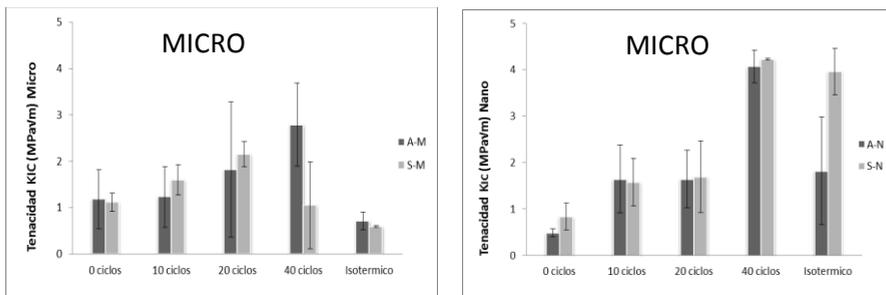


Figura 4.26. Medidas tenacidad K_{IC} , de la TC a cero ciclos y ensayadas a fatiga térmica.

En la medición de la tenacidad, a pesar de su grado de complejidad se pueden ver como las grietas que se han generado después de aplicar la carga en el microdurometro, avanzan de forma intergranular y detienen su avance en los poros o inclusiones de los infundidos.

Las capas que representan un mejor comportamiento, son las que se han recubierto con una capa cerámica nanométrica. En este caso es preciso comentar que a mayor número de ciclos se obtiene un mayor valor de la tenacidad.

En cuanto a la forma de evaluar la tenacidad en el caso de las nanométricas, en los recubrimientos con la capa de anclaje Amperit, aumentaba la complejidad debido a que la tenacidad de la capa cerámica no permitía avanzar las grietas de forma lateral desprendiéndose la capa cerámica del anclaje de forma súbita permitiendo un fallo por adhesión. Complicando la toma de datos.

Las muestras con anclaje Sulzer, presentan un comportamiento superior en comparación con las Amperit, debido a su mejor adherencia en cuanto a las Sulzer-nanométricas son de mayor tenacidad comparadas con las micrométricas que permiten un avance a las grietas laterales de mayor longitud, en la tabla de la Figura 4.26 se muestran los valores.

En el estudio que se realizó se sometieron a un ciclo isotérmico las TBC, mostrando un comportamiento similar y de mejor calidad las Sulzer-nanométricas comprobando los valores de tenacidad, debido a que se tuvo que hacer un mayor número de repeticiones en las microindentaciones.

Se han obtenido las imágenes en electrones retrodispersados (BSE), en la zona adyacente a la huella microdureza, obtenida en una capa nanométrica con 40 ciclos. La morfología de la misma es mostrada en la Figura 4.27.

Las zonas de infundidos nanométricos según la literatura actúan como barreras a la propagación de grietas. En los datos obtenidos se corrobora con los valores de tenacidad que se aportan.

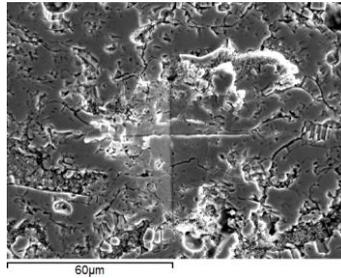


Figura 4.27. Huella obtenida en una capa nanométrica con 40 ciclos, después de la descarga del indentador, no se evidencia crecimiento de grieta.

Es importante destacar que las muestras **micrométricas mostraron valores de tenacidad muy inferiores** con respecto a las nanométricas, viéndose estas más afectadas en el proceso de rampa isotérmica donde se obtuvieron mínimos relacionado con un crecimiento de grieta lateral de forma lineal después de la descarga y completamente paralelo a la superficie del sustrato.

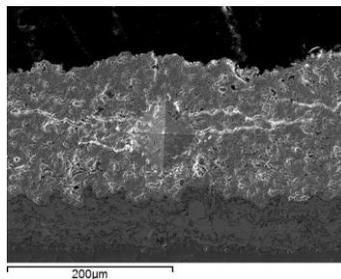


Figura 4.28. Huella obtenida en una muestra micrométrica después de la descarga para el análisis de la tenacidad, se obtiene un crecimiento de grieta lateral.

CAPITULO 5: CONCLUSIONES

Las conclusiones más importantes que se han obtenido de este estudio de investigación son las siguientes:

- Al comparar los sistemas de barrera térmica de circonita estabilizada con itria, se ha determinado que el material nanométrico que se usó combinado con una buena adherencia aportada por la capa de anclaje, da una mejor respuesta en cuanto a propiedades mecánicas y de degradación ante la fatiga térmica. Con la Top Coat micrométrica y un anclaje igual, se obtiene una respuesta de propiedades de menor calidad.
- La microestructura obtenida mediante el uso de la proyección por APS, da como resultado una mejor respuesta con la capa de anclaje de los polvos Sulzer (AMDRY997). Las características mostradas después de la proyección dan una microestructura propia del proceso, y una mejor respuesta ante la fatiga térmica permitiendo una adhesión de mayor calidad.
- Mediante el barrido realizado por microanálisis EDX, se demostró que a veinte ciclos en las condiciones térmicas estudiadas, se empieza a difundir el elemento Al hacia los límites intersplat; a cuarenta ciclos, se empieza a generar la TGO y el estado estacionario de difusión del elemento oxígeno,
- Se ha encontrado que los valores de microdureza Vickers y tenacidad obtenidos de los recubrimientos proyectados por APS son similares a los proporcionados por la bibliografía. Resulta significativo que la dureza es

inversamente proporcional a la porosidad, por tanto, una disminución de porosidad incrementa dureza del recubrimiento. Los mayores valores de dureza corresponden a los recubrimientos ensayados térmicamente, debido a la disminución de la porosidad, de igual forma para la tenacidad.

- Las propiedades mecánicas de los recubrimientos de tamaño nanométrico presentan un mejor comportamiento frente a los micrométricos, a fatiga térmica.

12. BIBLIOGRAFÍA.

- [1]. Somiya, Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing, and properties, 2003. p. 280-288
- [2]. Tony Giampaolo. Gas turbine handbook: principles and practices MSME, PE 3rd ed, 2006. p. 36
- [3]. Askeland R. Donald. Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Editorial Thomson, p. 398, p. 399-402
- [4]. Juan José Candel Bou, Tesis Doctoral: Análisis Microestructural De Recubrimientos Compuestos De Carburo De Titanio Y Matriz De Titanio Depositados Por Láser, 2012. p. 11-23.
- [5]. Richard C. S., Beranger G., J. Lu J., Flavenot J. F. "The influences of heat treatments and interdiffusion on the adhesion of plasma-sprayed NiCrAlY coatings". Surface and Coatings Technology, (82) 1996. p. 405-406.
- [6]. Choi H., Yoon B., Kim H. and Lee C., Isothermal oxidation of air plasma spray NiCrAlY bond coatings, Surface and Coatings Technology, 2002. p. 72-76, p. 78-79.
- [7]. A.G. Evans, D.R. Mumm, J.W. Hutchinson, G.H. Meier, F.S. Pettit, Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings, Progress in Materials Science. (46) 2001, p. 505.

- [8]. LIMA, R.S.; MARPLE, B.R. Nanostructured YSZ thermal barrier coatings engineered to counteract sintering effects. *Mater. sci. eng., A* 485 (1-2). 2007, p. 182-193.
- [9]. LIMA, R.S.; MARPLE, B.R. Thermal spray coatings engineered from nanostructured ceramic agglomerated powders for structural, thermal barrier and biomedical applications: A review. *J. Therm. Spray Technol*, 2007. (16), p. 40-63.
- [10]. ASM HANDBOOK, Powder Metal Technologies and Applications Vol 7. p. 408-419.
- [11]. Pawlowski, Lech, *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*, 1995. p. 412.
- [12]. Liang Bo, Ding Chuanxian, Thermal shock resistances of nanostructured and conventional zirconia coatings deposited by atmospheric plasma spraying, *Surface & Coatings Technology*, 2005 (197), p.185-192.
- [13]. J.R. Davis. *Handbook of Thermal Spray Technology*. ASM International, 2004.
- [14]. LIMA R. S., KUCUK A. and BERNDT C. C., "Evaluation of microhardness and elastic modulus of thermally sprayed nanostructured zirconia coatings", *Surface and Coatings Technology*, 2001(135), p. 166-172.

- [15]. Pablo Carpio C, Tesis Master: Reconstitución y proyección térmica por plasma atmosférico de polvos nanoestructurados de ZrO₂, 2010.
- [16]. Chinn, R. E. Ceramography: Preparation and Analysis of Ceramic Microstructures. ASM International, 2006, p. 49-50, p. 165-167, p. 196.
- [17]. Cembrero-Cil, J., Rayón-Encinas, E., Pérez-Puig, M. A., Busquets-Mataix, D., Pascual-Guillamón, M. Introducción a la Nanotecnología. Desarrollo de un Proceso Teórico-Práctico mediante la Técnica de Electrodeposición. Universidad Politécnica de Valencia, 2013.
- [18]. Yovanovich M. Micro and Macro Hardness Measurements, correlations, and contact Models. 44th AIAA Aerospace Meeting and Exhibit, 2006.
- [19]. Evans A.G. and Charles E.A, Fracture Toughness Determination by Indentation, J. Am. Ceram. So, 1976. p. 371-372.
- [20]. Cook, R.F., Pharr, G.M. Direct Observation and Analysis of indentation Cracking in Glasses and Ceramics. Journal of the America Ceramic Society, 4(73)1990. p. 787-817.
- [21]. Y. Bai, L. Zhao, K. Liu, J.J. Tang, Z.H. Han, Actuales Fine-lamellar structured thermal barrier coatings fabricated by high efficiency supersonic atmospheric plasma spraying, Vacuum, Surface Engineering, Surface Instrumentation & Vacuum Technology, Vol. 99, 2014. p. 119 -123.
- [22]. Schiwingel, D.; Taylor, R.; Haubold, T.; Wigren, J.; Gualco, C. Mechanical and thermophysical properties of thick PYSZ thermal barrier

coatings: correlation with microstructure and spraying parameters. *Surface and Coatings Technology*, 1998. p. 108-109, p. 99-106.

[23]. Barry Carter C., Grant Norton M., *Ceramic Materials Science and Engineering*, 2007. p. 329.