



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Influencia de los ciclos térmicos sobre la porosidad de recubrimientos de barrera térmica (TBC) aplicados por proyección térmica por plasma

Luis Emilio Tobón Botero

Universidad Nacional de Colombia-sede Medellín
Facultad de Minas
Maestría en Ingeniería en Materiales y Procesos
Medellín, Colombia
2013

Influencia de los ciclos térmicos sobre la porosidad de recubrimientos de barrera térmica (TBC) aplicados por proyección térmica por plasma

Luis Emilio Tobón Botero

Tesis presentada como requisito para optar al título de:
Magister en Ingeniería en Materiales y Procesos

Director
Ph.D. Alejandro Toro

Universidad Nacional de Colombia-Sede Medellín
Facultad de Minas
Maestría en Ingeniería en Materiales y Procesos
Medellín, Colombia
2013

Resumen

En éste trabajo, recubrimientos de barrera térmica depositados por *Air Plasma Spray* fueron estudiados. Con el fin de evaluar los cambios microestructurales del recubrimiento, se diseñó y construyó una máquina especial que simule las temperaturas al arranque, sostenimiento y enfriamiento del recubrimiento en una pieza de transición de una turbina para la generación de energía eléctrica. De los ensayos tradicionales para este material los experimentos acá realizados se diferencian al poder emular y controlar las rampas de temperatura reales que se obtienen al encender y apagar un turbina GE 7FA, además de tener un gradiente de temperatura entre el sustrato y la capa externa del recubrimiento, estas condiciones que generan defectos microestructurales específicos, son estudiados en función de diferentes tratamientos térmicos. Tres tipos de pruebas se realizaron y se evaluó los cambios de porosidad, encontrándose un aumento en el porcentaje de la porosidad debido a la generación de nuevos defectos que aparecieron con los gradientes térmicos que experimento la capa externa durante la prueba. Además, pruebas isotérmicas se realizaron en una mufla, encontrándose que poros pequeños sinterizan más rápidamente.

La caracterización del cambio microestructural, se realizó mediante análisis digital de imágenes obtenidas en un microscopio óptico de luz reflejada y para ambos tratamientos térmicos se analizó la evolución en el porcentaje, número y factores de forma para poros de diferentes tamaños.

Palabras Clave: Porosidad, recubrimientos de barrera térmica, análisis digital de imágenes, aspersion térmica por plasma, fatiga térmica.

Abstract

In this work, thermal barrier coatings deposited by Air Plasma Spray were studied. In order to evaluate the microstructural changes of the coating was designed and built a special machine to simulate the temperatures at startup, maintenance and cooling of the coating on a transition piece of a turbine to generate electricity. Of traditional tests for this item experiments differ here made to power and control emulate actual temperature ramps are obtained by switching on and off one turbine GE 7FA, besides having a temperature gradient between the substrate and the outer layer of coating these conditions that generate specific microstructural defects are studied as a function of different heat treatments. Three types of tests were performed and evaluated porosity changes, being an increase in the percentage of porosity due to the generation of new defects that appeared experiment thermal gradients that the outer layer during the test. Furthermore, isothermal tests were performed in a muffle furnace, small pores found that sintered faster. Microstructural characterization change was performed using digital image analysis under an optical microscope for heat treatments, the changes occurring in the percentage, number and form factors for pores of different sizes.

Keywords: Porosity, thermal Barrier Coating, digital image analysis, air plasma spray, thermal fatigue

Contenido

1. Introducción.....	1
2. Objetivos	3
2.1 Objetivo General	3
2.2 Objetivos Específicos.....	3
3. Marco teórico y estado del arte.....	5
3.1 Turbina a gas	5
3.1.1 Componentes de una turbina a gas	6
3.1.2 Materiales actualmente utilizados en turbinas a gas	7
3.1.3 Superaleaciones base níquel.....	9
3.2 Revestimientos <i>TBC</i> (<i>Thermal Barrier Coatings</i>)	11
3.2.1 Capa de anclaje - <i>BC</i> (<i>Bond coat</i>)	12
3.2.2 Capa de óxido crecida térmicamente - <i>TGO</i> (<i>Thermally Grown Oxide</i>)	13
3.2.3 Capa exterior - <i>TC</i> (<i>Top coat</i>)	13
3.3 Procesos de fabricación de revestimientos <i>TBC</i> mediante rociado térmico	16
3.3.1 <i>APS</i> (<i>Atmospheric Plasma Spray</i>)	19
3.4 Porosidad	21
3.4.1 Preparación metalográfica en muestras de <i>TBC</i> y su influencia en la porosidad	26
3.4.2 Clasificación de poros y grietas	30
3.4.3 Cambios de porosidad durante servicio.....	33
3.5.1 Etapas de la sinterización.....	40
3.5.2 Energías motrices en la sinterización	43
3.5.3 Mecanismos de sinterización	53
3.6 Caracterización microestructural de poros en recubrimientos de barrera térmica.	60
3.7 Banco de pruebas para recubrimientos tipo <i>TBC</i>	62
4. Metodología.....	69

VI	Influencia de los ciclos térmicos sobre la porosidad de recubrimientos de barrera térmica (TBC) aplicados por proyección térmica por plasma	
4.1	Material estudiado.....	69
4.2	Equipo para ciclos térmicos	69
4.2.1	Diseño Mecánico.....	71
4.2.2	Diseño electrónico y control	72
4.3	Tratamientos térmicos.....	75
4.3.1	Pruebas isotérmicas	75
4.3.2	Pruebas de ciclos térmicos.....	76
4.4	Preparación de Muestras	77
5.4.1	Corte.....	77
5.4.2	Montaje, desbastado y pulido	78
4.5	Caracterización de Recubrimientos	80
4.5.1	Adquisición de imágenes mediante microscopio óptico	80
5	Resultados	83
5.1	Caracterización del recubrimiento antes de aplicar ciclos térmicos	83
5.1.1	Microestructura	84
5.1.2	Distribución de poros.....	86
5.2	Cambios de porosidad debido a tratamientos isotérmicos.....	91
5.2.1	Clasificación según su profundidad	91
5.2.2	Evolución de porosidad para diferentes tamaños de poros.....	99
5.2.3	Evolución morfológica de la porosidad.....	102
5.3	Desarrollo y puesta a punto de sistema para pruebas de ciclos térmico	108
5.3.1	Perfil de temperatura para el sostenimiento	111
5.3.2	Perfil de temperatura para el arranque.....	112
5.3.3	Perfil de temperatura para enfriamiento	113
5.4	Cambios de porosidad debido a ciclos térmico	114
5.4.1	Poros globulares.....	114
5.4.2	Poros inter e <i>intralamellas</i>	119
6	Conclusiones	- 126 -
7	Trabajos Futuros.....	128
	Anexo	130
	Bibliografía.....	134

Lista de figuras

Figura 1. Corte de una turbina a gas Siemens Westinghouse [1].	6
Figura 2. Evolución histórica de materiales para fabricación de alabes de una turbina [2].	7
Figura 3. Diagramas de fase ternarios del sistema Ni-Al-Ti en los que se muestran las fases γ y γ' [3].	10
Figura 4. Micrografía tomada mediante un microscopio electrónico de barrido en donde se evidencia: a) Capa de anclaje y b) Capa externa.	12
Figura 5. Clasificación resumida para diferentes procesos de aspersión térmica.	17
Figura 6. Dispositivo para la aceleración de partículas y factores que influyen en el rociado térmico [1].	18
Figura 7. Esquema general de un pistola de rociado térmico por APS [1].	19
Figura 8. Micrografía tomada mediante electrones secundarios en TBC depositado por APS.	21
Figura 9. Micrografía tomada mediante microscopio óptico, en donde se observa la sección transversal para muestra tratada durante 64 ciclos térmicos donde se observa: a) <i>Lamella</i> , b) Partícula sin fundir y c) Poro generado por la partícula sin fundir, d) Poro globular	23
Figura 10. Porosidad creada por el efecto <i>shadowing</i> [18].	24
Figura 11. Acumulación de poros para dos tipos de recubrimientos [19].	25
Figura 12. Distribución de poros producidos por dos tipos de polvos y sinterizados durante 100 horas a 1200°C [21].	26
Figura 13. Abrasión a dos cuerpos, marca debida a una partícula abrasiva cortante [18].	28
Figura 14. Cavidad generada por pulido y la porosidad función del tiempo de pulido [18].	29
Figura 15. Circonia estabilizada con Itria. a) Después de desbastar. b) Pulida por 3 minutos a 150 rpm y 5 psi. c) Pulida por 6 minutos a 150 rpm y 5 psi [18].	29
Figura 16. Circonia estabilizada con Itria. a) Pulida por 9 minutos a 150 rpm y 5 psi. b) Pulida por 12 minutos a 150 rpm y 5 psi. c) Pulida por 15 minutos a 150 rpm y 5 psi [18].	30
Figura 17. Defectos microestructurales de un recubrimiento aplicado por APS [30].	31
Figura 18. Diferentes tipos de morfología para <i>interlamellas</i> y su vista superior [23].	32
Figura 19. Micrografías de SEM. a) No hay evidencia de cerramiento de grieta. b) Se aprecia el cerrado de una grieta [33].	35
Figura 20. Evolución de la porosidad medida mediante de análisis de imágenes para diferentes recubrimientos tratados térmicamente. Para SR1 se utilizó alta energía de la antorcha con una alimentación media de polvos, SR2 se configuró con alta energía de antorcha con una alimentación alta de polvos y SR3 se dispuso de una baja energía para la pistola y alimentación de polvos A) Porosidad total, B) Clasificación de la poros [37].	36
Figura 21. Micrografía de SEM que revela la microestructura de un SPPS sometido a 1500°C durante 100 horas [32].	37
Figura 22. Distribución de poros bimodal en recubrimientos por APS y SPPS. a) APS recién depositado, b) APS a 1400°C durante 100 horas, c) SPPS recién depositado, d) SPPS durante 1400°C durante 100 horas [32].	38

Figura 23. Cambios durante la etapa inicial de la sinterización. a) Aglomerado de partida. b) Reordenamiento. c) Formación de cuellos.	41
Figura 24. Cambios durante la segunda etapa de la sinterización. a) Crecimiento de cuellos. b) alargamiento de bordes grano. c) Crecimiento de grano y contracción del volumen.	42
Figura 25. Cambios durante la etapa final de la sinterización. a) Crecimiento de granos y porosidad cerrada. b) Se reduce aún más la porosidad y los granos continúan creciendo. c) Se elimina la porosidad.....	43
Figura 26. Fenómeno básico que ocurre en la sinterización.	45
Figura 27. Trayectoria de tamaño de grano vs densidad [39].	46
Figura 28. Esfuerzos para un hemisferio esférico.....	47
Figura 29. Diagrama de fuerzas para superficies curvas	48
Figura 30. Modelo de sinterización para dos elipsoides.	50
Figura 31. Distribución de vacancias en superficies cóncavas y convexas	52
Figura 32. Mecanismos de transporte de materia durante la sinterización	54
Figura 33. Parámetros geométricos para el modelo de dos esferas. a) Mecanismos que no densifican. B). Mecanismos que densifican.....	57
Figura 34. Leyes de contracción de un aglomerado para un mecanismo de sinterización por difusión. $T_3 > T_2 > T_1$	59
Figura 35. Potencia y temperatura para un arranque normal de una turbina GE 7FA	65
Figura 36. Temperatura estimada al arranque de quemador en un turbina GE 7FA.....	66
Figura 37. Temperatura estimada al apagado del quemador en un turbina GE 7FA.....	66
Figura 38. Inicio clásico de una turbina de un avión. El tiempo de estabilización de la temperatura puede ser alrededor de 10 segundos [47].	67
Figura 39. Aspecto general del equipo para ciclos térmicos. A Porta-Probetas, B. Cara Central, C. Sistema de control, D. Actuador, E. Boquilla de refrigeración	70
Figura 40. Probeta a alta temperatura justo antes de pasar el ciclo de enfriamiento.....	71
Figura 41. Diagrama eléctrico para fuente de alimentación	73
Figura 42. Configuración mandos de control.....	74
Figura 43. Fase de potencia	75
Figura 44. Perfil de temperatura en la capa cerámica para ciclo usado en la experimentación.....	76
Figura 45. Histograma en escala de grises para la sección transversal del recubrimiento. Valor mínimo 1 y valor máximo 240.....	81
Figura 46. Perfil horizontal de nivel de gris.	82
Figura 47. Imagen de electrones secundarios en MEB de la sección transversal de una muestra recién depositada. TC: Capa externa, BC: Capa de anclaje, y S: Sustrato.....	84
Figura 48. Microestructura típica de un recubrimiento tipo TBC conformada por lamella para una muestra recién depositada. Imagen tomada en microscopio electrónico de barrido.	85
Figura 49. Imagen de electrones secundarios en MEB de muestra recién depositada. A) Poro Globular, B) Poro Interlamellas, C) Poros Intralamellas.	86
Figura 50. Distribución del tamaño de poros para muestras de TBC recién depositada.	87

Figura 51. a) Distribución de poros globulares en función de su tamaño. Rojo (1-6 μm), amarillo (6-11 μm), verde (11-16 μm), azul claro (16-21 μm), azul (21-26 μm), fucsia (26-31 μm), morado (31-36 μm). b) Detalle de la presencia de poros globulares finos en muestra recién depositada. 88

Figura 52. Clasificación de poros alargados de acuerdo a su orientación con respecto a la intercara sustrato-recubrimiento. 89

Figura 53. Distribución de clases y número de poros alargados para muestra recién depositada. 89

Figura 54. Distribución de poros alargados. Color azul (poros *Interlamellas*), color verde y rojo (poros *intralamellas*) para muestra recién depositada. 90

Figura 55. Superficie acumulada de grietas por unidad de volumen para muestra recién depositada..... 91

Figura 56. Poros característicos en función de la profundidad. 92

Figura 57. Micrografía con reconstrucción 3D tomada con un microscopio óptico, en donde se observa la superficie de un defecto tipo III. La profundidad señalada es de 6 μm 93

Figura 58. Imágenes de electrones secundarios en MEB de muestra tratada 200 horas. a) Sección transversal. b) Selección de regiones oscuras o poros más profundos. 94

Figura 59. Evolución de la porosidad con el tiempo de tratamiento. Únicamente los poros más profundos son considerados. 95

Figura 60. Evolución de la porosidad para defectos tipo I y regiones oscuras en defectos tipo II y III..... 96

Figura 61. Evolución del porcentaje de porosidad para defecto tipo I, II y III. 97

Figura 62. Recubrimientos severamente dañados alrededor de poros o redes de poros en muestra con 600 horas de tratamiento térmico. 97

Figura 63. Grietas paralelas y perpendiculares a la intercara sustrato-recubrimiento en muestra tratada a 1100°C durante 1700 horas..... 98

Figura 64. Grietas en las intercaras *TC-BC* y *BC-BC* en muestra tratada a 1100°C durante 1700 horas..... 99

Figura 65. Porcentaje de poros con área menor a 1 μm^2 100

Figura 66. Evolución por áreas de porcentaje de porosidad. 101

Figura 67. a) Evolución por áreas agrupadas de porcentaje de porosidad. 101

Figura 68. a) Energía asociada al proceso de sinterización en ($J\text{mol}\mu\text{m}^2$) b) Cambio en el porcentaje total de poros. 102

Figura 69. Poros con elipses circunscritas. 103

Figura 70. a. Evolución de la elongación para poros menores a 10 μm^2 . b. Aspecto de poros menores a 10 μm^2 en muestra sin tratamiento térmico. 104

Figura 71. a. Evolución de la elongación para poros mayores a 10 μm^2 . b. Aspecto de poros mayores a 10 μm^2 sometidos a 1100°C durante 1700 horas..... 104

Figura 72. Grietas catastróficas en muestra sometida a 1100°C durante 1700 horas. 105

Figura 73. Evolución del número de poros menores a 10 μm^2 106

Figura 74. Evolución del porcentaje de poros menores a 10 μm^2 106

Figura 75. Evolución en poros mayores a 10 μm^2 . a) Número de poros y b) porcentaje de poros. 107

Figura 76. Muestra con 1000 horas de tratamiento térmico, se observan poros cerrados y aislados.	108
Figura 77. Equipo para ciclos térmicos. a) Panel de control.....	109
Figura 78. a) Termopar de control situado en una vecindad de la capa cerámica durante una prueba a alta temperatura. b) Error en estado estable de la temperatura sobre la superficie de la TC medida por medio en un pirómetro infrarrojo.	110
Figura 79. Orificios de refrigeración para juego de álabes un una turbina a gas	111
Figura 80. Gradiente de temperatura durante la etapa de sostenimiento en la prueba de ciclos térmicos.	112
Figura 81. Curvas de calentamiento para el sustrato y la capa externa en montaje para aplicación de ciclos térmicos a TBC's.	113
Figura 82. Enfriamiento de la muestra durante 15 segundos: a) Ciclo de enfriamiento, b) Curva detallada de enfriamiento	114
Figura 83. Evolución en el porcentaje de porosidad para muestras cicladas térmicamente.	115
Figura 84. Distribución del porcentaje de poros hasta $10 \mu\text{m}^2$	116
Figura 85. Distribución del número de poros hasta $10 \mu\text{m}^2$	116
Figura 86. Distribución del porcentaje de poros mayores a $10 \mu\text{m}^2$	117
Figura 87. Distribución del número de poros mayores a $10 \mu\text{m}^2$	118
Figura 88. Muestra con 128 ciclos en donde se evidencian grietas que no fueron removidas durante el tratamiento digital de imágenes. a) Micrografía en escala de gris, b) Imagen binarizada, c) Imagen tratada digitalmente para remover poros alargados y grietas.	118
Figura 89. Evolución de parámetros morfológicos en poros menores a $10 \mu\text{m}^2$ durante las pruebas de ciclos térmicos. a) Aspecto, b) Redondez.	119
Figura 90. Evolución de parámetros morfológicos en poros mayores a $10 \mu\text{m}^2$ durante las pruebas de ciclos térmicos. a) Aspecto, b) Redondez.	119
Figura 91. Porcentaje de porosidad inter e <i>intralamellas</i>	121
Figura 92. Número de poros inter e <i>intralamella</i>	121
Figura 93. Longitud promedio de poros inter e <i>intralamellas</i>	122
Figura 94. Microestructura de la sección transversal indicando distribución poros inter e <i>intralamellas</i> . a) Muestra recién depositada. b) Muestra con 64 ciclos.....	122
Figura 95. Micrografías de microscopio óptico indicando grietas en la intercara TC/BC y TC/BC además del crecimiento de la BC. a) Muestra recién depositada. b) Muestra con 64 ciclos.	123
Figura 96. Muestra con 128 ciclos. a) y b) Grietas cerca de la BC. c) y d) Grietas cerca de la superficie de la TC.....	124
Figura 97. Muestra con 128 ciclos. a) y b) Red de grietas cerca de la superficie.	125
Figura 98. Micrografías tomadas con microscopio óptico en muestra con 256 ciclos.....	125

Lista de Tablas

Tabla 1. Componentes y recubrimiento de una turbina estacionaria [1].	9
Tabla 2. Resumen de las principales ventajas y desventajas de materiales utilizados en la capa externa de un recubrimiento con fines térmicos [10].	16
Tabla 3. Tiempos de experimentación para ciclos térmicos	77
Tabla 4. Resumen parámetros de preparación	80
Tabla 5. Tiempos para de ciclos térmico	110

1. Introducción

Los recubrimientos de barrera térmica son utilizados para proteger sustratos metálicos de diversas partes de una turbina, estos recubrimientos cambian su microestructura al estar sometidos a condiciones normales de operación. Tales cambios pueden afectar significativamente el desempeño de la turbina.

La microestructura tipo *lamella* típica en *TBC* depositados por *APS* se caracteriza por tener poros *interlamellas* (responsables de la conductividad térmica) e *intralamellas* (responsables de las propiedades de rigidez). Un estudio meticuloso de la porosidad puede ser de gran utilidad para determinar propiedades que confieran a maquinas térmicas mayor eficiencia. La evolución en el porcentaje, tamaño y forma son bases fundamentales para estudios en modelos de predicción de vida útil de los recubrimientos, si se incrementa la porosidad se reduce la conductividad térmica, sin embargo por encima de ciertos valores este incremento puede afectar significativamente las propiedades mecánicas debido al decremento en la cohesión de las películas. Al producir recubrimientos con porosidad variable se incrementa el área superficial, siendo posible obtener recubrimientos con un contenido de porosidad más alto con igual o mejor comportamiento termomecánico. Debido a que la adherencia y los esfuerzos residuales son mantenidos en la intercara un incremento en la porosidad hacia la superficie genera una reducción tanto en el módulo elástico esperado, como en el nivel de esfuerzos residuales.

Durante la operación de turbinas para la generación de energía eléctrica los recubrimientos son sometidos a altas temperaturas durante largos periodos de tiempo, esto sumado a ciclos térmicos que experimentan durante el arranque y los paros, conduce a la densificación y sinterización de la capa externa del recubrimiento. Para

estudiar estos cambios muestras de barrera térmica fueron sometidas en laboratorio a altas temperaturas durante largos periodos de tiempo, posteriormente mediante análisis digital de imágenes se evaluó los cambios en el número, tamaño, porcentaje, área y forma de poros de la sección transversal de la capa externa del recubrimiento.

2. Objetivos

2.1 Objetivo General

Determinar la influencia de la aplicación de ciclos térmicos sobre la morfología, porcentaje y tamaño de poros en la capa exterior de un sistema de barrera térmica depositado por proyección térmica por plasma sobre una superaleación de base níquel.

2.2 Objetivos Específicos

- Implementar un experimento de laboratorio en el que sea posible someter de manera controlada al recubrimiento de barrera térmica a un perfil cíclico de variación de temperatura en el tiempo.
- Caracterizar la microestructura del recubrimiento de barrera térmica antes y después de la aplicación de los ciclos térmicos en laboratorio, con énfasis en la descripción y cuantificación de la porosidad.
- Identificar las etapas del ciclo térmico de una turbina a gas que tienen la mayor incidencia sobre la porosidad de la capa externa del recubrimiento de barrera térmica.
- Identificar posibles correlaciones entre las variaciones en los ciclos térmicos y la porosidad final de las muestras, a partir del tratamiento estadístico de los datos experimentales.
-

3. Marco teórico y estado del arte

3.1 Turbina a gas

La turbina a gas, es un dispositivo térmico rotativo con una baja relación peso/potencia, diseñado para extraer energía de un gas que fluye a través de ella y transformarla en potencia útil, ver figura 1.

La generación de energía eléctrica mediante turbinas a gas inicia con el filtrado del aire atmosférico el cual, se comprime durante varias etapas hasta alcanzar la presión necesaria. De allí pasa a un sistema de mezcla aire/combustible que ajusta la cantidad necesaria para la combustión, donde la temperatura de los gases y la descompresión del fluido se usan para generar trabajo mecánico sobre un eje acoplado a un generador eléctrico en donde se produce energía eléctrica.

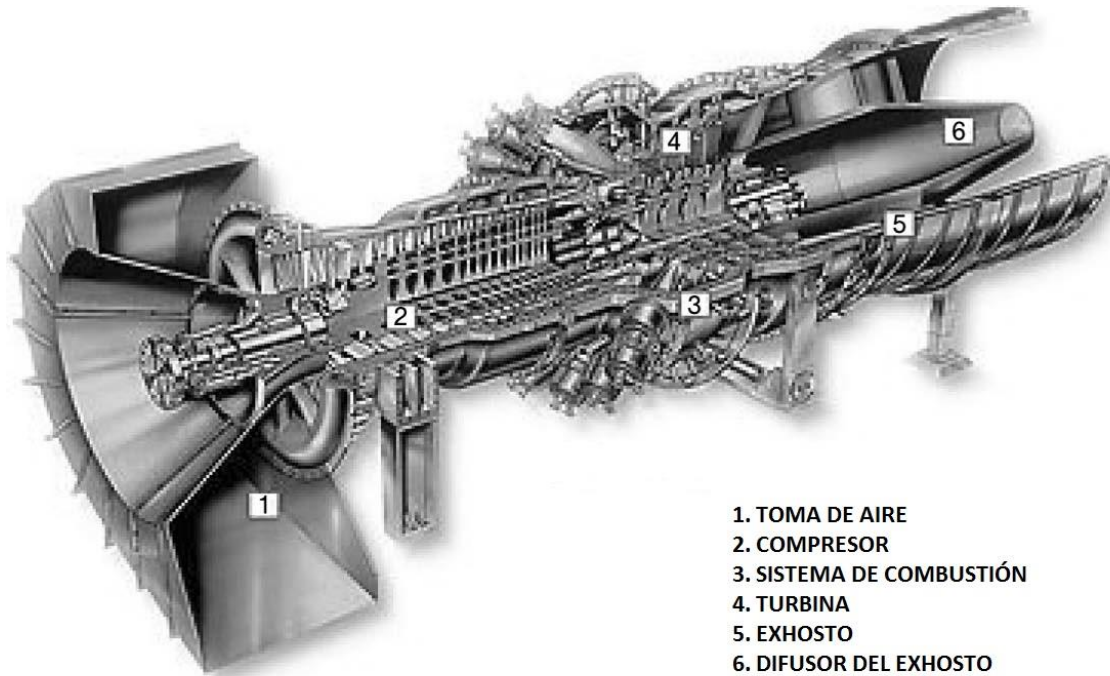


Figura 1. Corte de una turbina a gas Siemens Westinghouse [1].

3.1.1 Componentes de una turbina a gas

En una turbina a gas se tienen básicamente tres tipos de componentes:

1. Estructuras grandes de un solo cuerpo como carcasas o cubiertas.
2. Múltiples componentes de tamaño mediano con superficies de geometría plana o ligeramente curvada como partes del combustor.
3. Componentes con formas complejas como aspas y álabes.

La entrada del aire (1) en la figura 1, generalmente está construida con acero recubierto con pinturas a base de zinc. Las aspas y alabes del compresor (2) están fabricadas en aceros con alto contenido de cromo. Las partes calientes del combustor y la turbina son aleaciones de cobalto o níquel recubiertos con barreras térmicas o *TBC* (*Thermal Barrier Coatings*). El exhosto (5 y 6) son aceros pintados o recubiertos con zinc.

3.1.2 Materiales actualmente utilizados en turbinas a gas

Con el surgimiento de las superaleaciones a base de Fe, Co y Ni en la década de los cincuenta, como materiales para la fabricación de componentes en turbinas aeronáuticas, se dio un gran salto en el desarrollo de materiales capaces de soportar temperaturas más altas que mejoren la potencia y generen mayores eficiencias térmicas.

Alrededor de 25 años atrás, las ya eficientes superaleaciones empiezan a ser recubiertas con barreras térmicas, lo que origina una mejora en las temperaturas de operación de las turbinas.

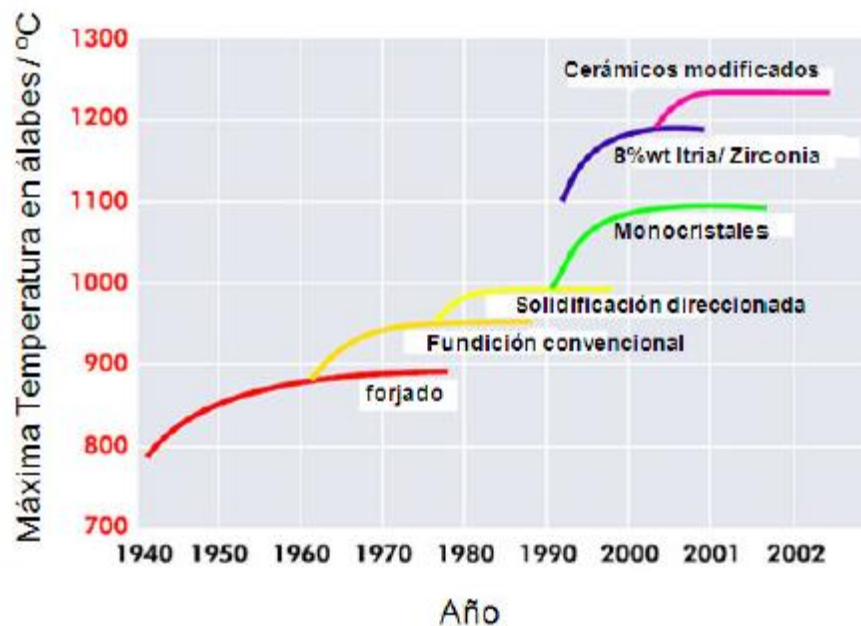


Figura 2. Evolución histórica de materiales para fabricación de álabes de una turbina [2].

En la actualidad, los componentes de la ruta de gases calientes de las turbinas están fabricados de materiales compuestos, donde se emplean superaleaciones como sustrato y recubrimientos cerámicos como barreras térmicas. Las superaleaciones ofrecen resistencia mecánica a los componentes de las turbinas, además, de ser en donde se depositan las diferentes capas del recubrimiento de barrera térmica que conceden protección al sustrato de la corrosión y las altas temperaturas.

En la tabla 1, se muestran los principales materiales y recubrimientos usados actualmente en diferentes partes de una turbina.

Componente	Metal base	Recubrimiento	Proceso de recubrimiento	Requerimiento del recubrimiento
Entrada de aire	Acero	Zinc, epoxy	Pintura	Oxidación, corrosión acuosa, erosión
Aspas de Compresor	Aceros con alto contenido de Cr, TiAl ₆ V ₄	Aluminio, cerámicos, PTFE	Pintura	Corrosión acuosa, erosión, corrosión por esfuerzos, y corrosión por fatiga
Control de compresión en compresor	Aceros con alto contenido de Cr, TiAl ₆ V ₄	Matrices metálicas, lubricantes sólidos y poliéster	Rociado térmico	Reducción de fugas
Estructuras de ensamblaje	Fundiciones de acero, fundiciones de Ni	CrC, WC+Ni, Co	Aspersión con alambre, APS, HVOF	Desgaste, soldadura por fricción
Carcasas	Low alloyed castings	NiCr _{xx} , NiAl _{xx}	HVOF	Oxidación
Partes del combustor	Ni, Co, superaleaciones,	NiAl, MCrAlY	APS, HVOF	Corrosión en caliente, oxidación, capa de anclaje
Partes del combustor refrigeradas	Ni, Co, superaleaciones,	ZrO ₂ 8Y ₂ O ₃	APS, HVOF	Barrera térmica, reducción de temperatura
Alabes y aspas	Ni, Co,	Cr, Al	CVD,	Corrosión en

de turbina a gas	superaleaciones,		<i>Aluminizing, Chromizing</i>	caliente, oxidación, capa de anclaje
		M(Ni, Co)CrAlY (+Re, Ta)	<i>LPPS, HVOF</i> (+ 2do proceso)	Corrosión en caliente, oxidación, capa de anclaje
		PtAl	<i>Galvanic Pt Aluminizing</i>	
		AlSi	<i>Slurry painting + sintering</i>	
		ZrO ₂ 8Y ₂ O ₃	<i>APS, HVOF</i>	Barrera térmica.

Tabla 1. Componentes y recubrimiento de una turbina estacionaria [1].

3.1.3 Superaleaciones base níquel

Una superaleación es una aleación metálica que puede ser usada a altas temperaturas, usualmente hasta 0.7 veces su temperatura de fusión. Los principales criterios de diseño de estas aleaciones son la resistencia a la oxidación y al *creep*. Pueden ser aleaciones basadas en hierro, cobalto o níquel. Las superaleaciones base níquel, son aleaciones con alto contenido de este metal, las cuales poseen excelente resistencia a la oxidación, termofluencia y buena estabilidad metalúrgica, están diseñadas específicamente para soportar condiciones extremas de temperatura y carga. Inicialmente las fases individuales presentes en la microestructura de las superaleaciones se encuentran en un estado metaestable, por esto cuando son sometidas a altas temperaturas durante largos periodos de tiempo, estas tienden a formar fases secundarias perjudiciales que afectan su resistencia mecánica.

Las aleaciones base de níquel tienen una ventaja sobre las de base cobalto o hierro, ya que tienen una gran tolerancia para resistir la adición de elementos de aleación, sin que se formen fases secundarias que actúen de manera perjudicial, además las aleaciones de níquel poseen la capacidad de formar capas protectoras de corrosión al ser expuestas a condiciones de agresivas.

La microestructura de las superaleaciones base níquel es la más compleja entre las superaleaciones y consiste en una matriz γ (gamma) de solución sólida FCC, carburos y una fase intermetálica coherente γ' (gamma prima) constituida principalmente por aluminio y níquel mediante la formación del compuesto Ni_3Al . En algunos casos el níquel puede ser sustituido por cobalto y el aluminio por el titanio. La alta compatibilidad entre la fase intermetálica γ' y la matriz γ de acuerdo a su estructura cristalina y su constante de red, permite la distribución homogénea de un precipitado con baja energía y una extraordinaria estabilidad superficial. La dureza media de γ' aumenta considerablemente a medida que aumenta la temperatura debido a la precipitación de carburos de mayor dureza, y por lo tanto, también aumenta la dureza media del material.

En la figura 3, se muestra el diagrama de fase ternario Ni-Al-Ti, que muestra la microestructura correspondiente a una determinada composición química. Se puede observar como al incrementar la temperatura disminuye el contenido de fase γ' , como consecuencia de la precipitación de carburos a partir de esta fase, favoreciendo el incremento en la dureza media del material a altas temperaturas.

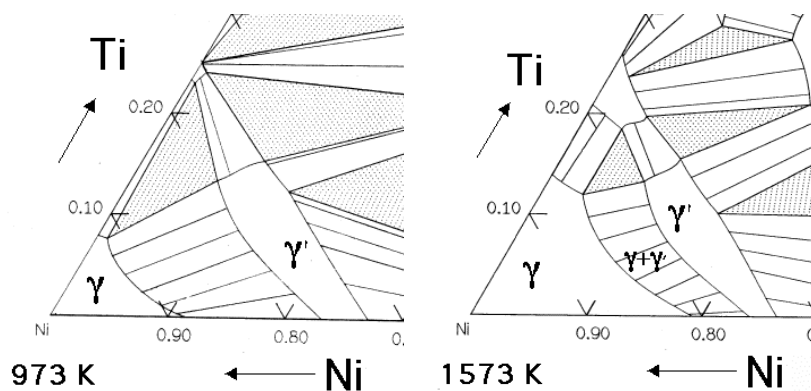


Figura 3. Diagramas de fase ternarios del sistema Ni-Al-Ti en los que se muestran las fases γ y γ' [3].

Los carburos por su parte, contribuyen eficazmente a aumentar la dureza de la matriz γ . En este tipo de superaleaciones el contenido de carbono varía entre 0,05% y 2%. Los elementos presentes en la matriz ejercen una reacción con el carbono para la formación de distintos tipos de carburos, que pueden clasificarse en carburos tipo MC, tipo M₆C y tipo M₂₃C₆, los cuales, son los más comunes, especialmente a temperaturas cercanas a los 815°C donde estas son las principales fases de equilibrio y los del tipo M₇C₃, tipo M₃C y tipo M₁₃C que son menos regulares.

Los carburos MC son compuestos de estructura FCC, altamente estables y de alta resistencia, heterogéneamente distribuidos a través de la aleación en forma de precipitados alargados. Este tipo de carburos tiende a desaparecer por completo por encima de las 5000 horas de operación y a temperaturas mayores a 800°C degradándose para formar los carburos de tipo M₂₃C₆. Este tipo de carburos normalmente precipita a lo largo de los límites de grano, como pequeñas partículas que van aumentando progresivamente de tamaño a medida que transcurre el tiempo de servicio. Los carburos M₆C precipitan en los bordes de grano cuando se alcanzan temperaturas que se encuentran entre 815°C y 980°C.

3.2 Revestimientos *TBC* (*Thermal Barrier Coatings*)

Básicamente los recubrimientos de *TBC* son materiales compuestos por tres capas claramente identificables: la capa de anclaje o *BC* (75 – 150 μm), provee resistencia a la corrosión, la *TGO* que es una capa de óxido crecida térmicamente a partir de la *BC* y la *TC* (100- 300 μm) que es la capa que está en contacto con los gases y es la responsable de la alta resistividad térmica y resistencia a los choques térmicos, figura 4.

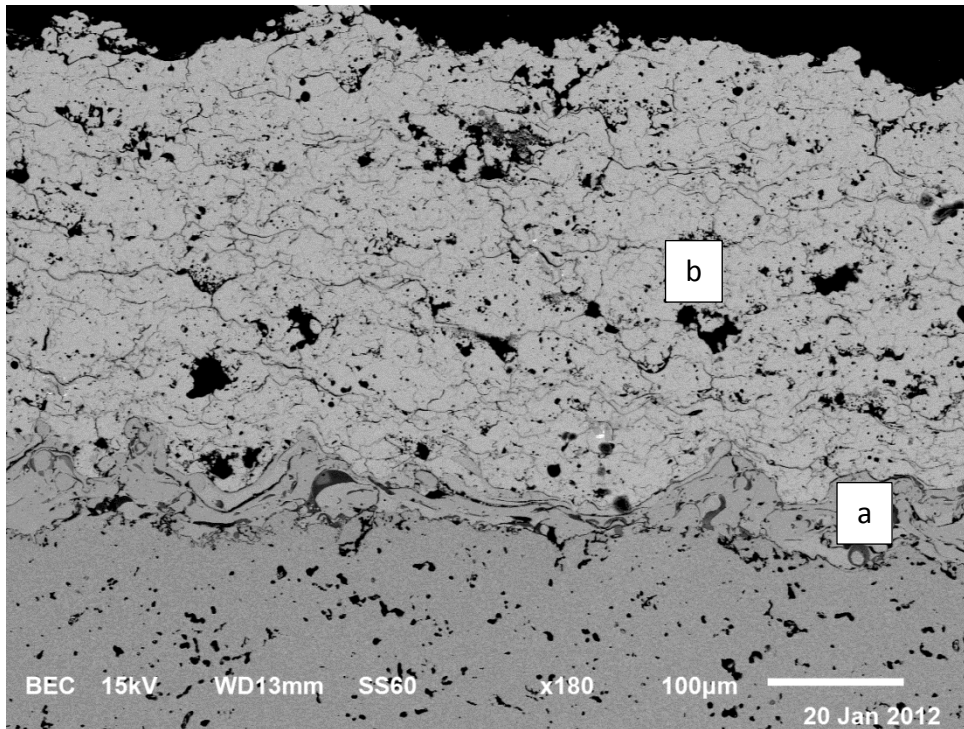


Figura 4. Micrografía tomada mediante un microscopio electrónico de barrido en donde se evidencia: a) Capa de anclaje y b) Capa externa.

3.2.1 Capa de anclaje - *BC (Bond coat)*

La capa de anclaje es llamada así debido a que durante los primeros intentos en producir un recubrimiento viable, se encontró que sobre la superaleación debía primero depositarse una capa para asegurar que el recubrimiento YSZ permaneciera adherido posterior a la oxidación. Lo que se busca con esta capa de espesor entre 75 a 150 μm es proteger al sustrato de la corrosión y que la oxidación de la misma al exponerse a altas temperaturas produzca $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ al que se le llama *TGO*, óxido que se caracteriza por tener estabilidad termodinámica con YSZ (material base de la capa depositada en *BC*) y una baja tasa de crecimiento debido a una muy baja difusividad del oxígeno.

Las dos principales clases de aleaciones de capa de anclaje que hasta ahora han sido desarrolladas son PtNiAl y MCrAlY (M hace referencia a uno o más de los elementos Co, Ni y Fe). Diferentes métodos de aplicación de estas capas han sido desarrollados. Normalmente, las capas de anclaje de PtNiAl son primero formadas por electrodeposición de Pt sobre la superaleación y posteriormente recocidas en una

atmósfera de vapor rica en aluminio. En este paso, el aluminio se difunde hacia la superficie de la aleación, mientras que el níquel se difunde hacia afuera de la superficie, donde reacciona con el aluminio y el platino para formar PtNiAl. En contraste, las capas de MCrAlY comúnmente son depositadas por medio de una variedad de técnicas de proyección por plasma. Debido a que los procesos de proyección por plasma no involucran procesos difusivos, pueden obtenerse capas de mayores espesores en comparación con las capas de PtNiAl obtenidas por procesos de aluminización.

3.2.2 Capa de óxido crecida térmicamente - TGO (*Thermally Grown Oxide*)

En condiciones de trabajo, donde la temperatura supera los 700°C la *BC* sufre un proceso de oxidación debido al oxígeno que ingresa a través de la poros interconectados de la *TC*, formándose así la *TGO*, la cual tiene un espesor de 1 a 10 μm y está comprendida entre la *BC* y la *TC*. Este proceso es inevitable, sin embargo se busca que se forme $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y que su crecimiento sea lento, uniforme y libre de defectos. Generalmente, la difusión del oxígeno hacia el interior, controla el crecimiento de la *TGO* adentro de la *BC*, pero en algunos casos el crecimiento de la *TGO* es controlado por la difusión hacia afuera del Al, conduciendo a la formación de nueva *TGO* en la intercara *TGO/TC* o en los límites de grano de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con la *TGO* [4][5][6]. La segregación de azufre de la intercara *TGO/BC* reduce la adhesión de la *TGO* [7]. Para mitigar este efecto el contenido de azufre en la *BC* es mantenido por debajo de una parte por millón, Ti y Ta también afectan significativamente la adhesión. Silicio y Hafnio son adicionados para promover la adhesión [8].

3.2.3 Capa exterior - TC (*Top coat*)

Está en contacto directo con los gases de combustión y es depositada inmediatamente después de la *BC*. Su principal función es brindar aislamiento térmico y resistencia a los choques térmicos.

Usualmente se utiliza ytria estabilizada con circonia. La circonia posee un bajo coeficiente de conducción térmica (aproximadamente de $2.3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a 1000 °C) y un

alto coeficiente de expansión térmica (aproximadamente $11 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$) que es de gran ayuda para aliviar los esfuerzos resultantes debido a la diferencia de coeficientes de expansión térmica al que se ve sometido por la influencia del sustrato (aproximadamente $14 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$).

Grietas y poros son introducidos en la TC no solamente para ayudar a aliviar los esfuerzos sino también para dar una capacidad de deformación elástica (*compliance*) alta (módulo de rigidez de aproximadamente 50GPa).

La YSZ posee una densidad relativamente baja (aproximadamente $6.4 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$) lo cual es importante si en la aplicación se tienen partes móviles como es el caso de los álabes. Al tener una dureza de aproximadamente 14 GPa su superficie es resistente a la erosión y a la pérdida de material por impacto de objetos. Su temperatura de fusión es de aproximadamente 2700°C [9].

La YSZ es un material alotrópico, a temperatura ambiente una fase estable cúbica coexiste con una fase tetragonal (metaestable a temperatura ambiente) y un pequeño porcentaje de fase monoclinica. Esta estructura produce las mejores propiedades mecánicas en términos de resistencia y tenacidad a la fractura.

La presencia de la fase monoclinica es perjudicial para el recubrimiento, ya que induce variaciones en su volumen al estar expuesto a altas temperaturas, por tal razón los polvos con un bajo contenido monoclinico son preferidos.

La OEM (*Original Equipment Manufacturer*) clasifica los cerámicos utilizados en la TC acorde a su espesor:

- TBC de capa delgada: Usualmente utilizada en álabes y partes móviles, tiene un espesor entre 200 y 800 μm con una porosidad entre el 5% y el 20%.
- TBC de capa gruesa: Utilizado para recubrir componentes estacionarios como cámaras de combustión y piezas de transición, tiene un espesor entre 1.5 mm y 2 mm y una porosidad de hasta del 28%.

En la tabla 2, se presenta un resumen de las principales ventajas y desventajas de materiales comúnmente utilizados en la capa externa de un recubrimiento con fines térmicos.

Materiales	Ventajas	Desventajas
7-8 YSZ	Alto coeficiente de expansión térmica. Baja conductividad térmica. Resistencia alta a choques térmicos.	Sinteriza por encima de 1473K. Transformación de fase a 1443K. Corrosivo. Permeable al oxígeno.
Mullita	Resistencia alta a la corrosión. Baja conductividad térmica. Resistencia a choques térmicos por debajo de 1273K. No permeable al oxígeno.	Cristaliza entre 1023-1273K. Bajo coeficiente de expansión térmica.
Alumina	Resistencia alta a la corrosión. Dureza alta. No permeable al oxígeno.	Transformación de fase a 1273K. Alta conductividad térmica. Coeficiente de expansión térmica muy bajo.
YSZ + CeO ₂	Coeficiente alto de expansión térmica. Baja conductividad térmica. Resistencia alta a la corrosión. Resistencia alta a choques térmicos.	Tasa alta de sinterización. Precipitación de CeO ₂ (>1373). Pérdida de CeO ₂ durante la deposición.
La ₂ Zr ₂ O ₇	Estabilidad térmica muy alta. Conductividad térmica muy baja. Baja sinterización. No permeable a oxígeno.	Coeficiente de expansión térmica bajo.
Silicatos	Bajo costo y de fácil adquisición. Resistencia alta a la corrosión.	Durante la aplicación hay descomposición en ZrO ₂ y SiO ₂ . Bajo coeficiente de expansión térmica.

Tabla 2. Resumen de las principales ventajas y desventajas de materiales utilizados en la capa externa de un recubrimiento con fines térmicos [10].

3.3 Procesos de fabricación de revestimientos TBC mediante rociado térmico

La *ASM* define el rociado térmico como: Un grupo de procesos en los que partículas finas metálicas y no metálicas son depositadas sobre un sustrato, esas partículas están en un estado fundido o semifundido. El material depositado puede ser en forma de polvo, barras, cuerda o alambre [11].

Debido a la gran cantidad de equipos existentes para el rociado térmico, se hace necesaria una clasificación acorde a la energía necesaria para calentar y acelerar las partículas. El estándar europeo EN 657 [12] y el estándar internacional ISO 14917 [13] describen diferentes sistemas de acuerdo a esta clasificación. La figura 5, muestra un cuadro sinóptico para diferentes clases de aspersion térmica.

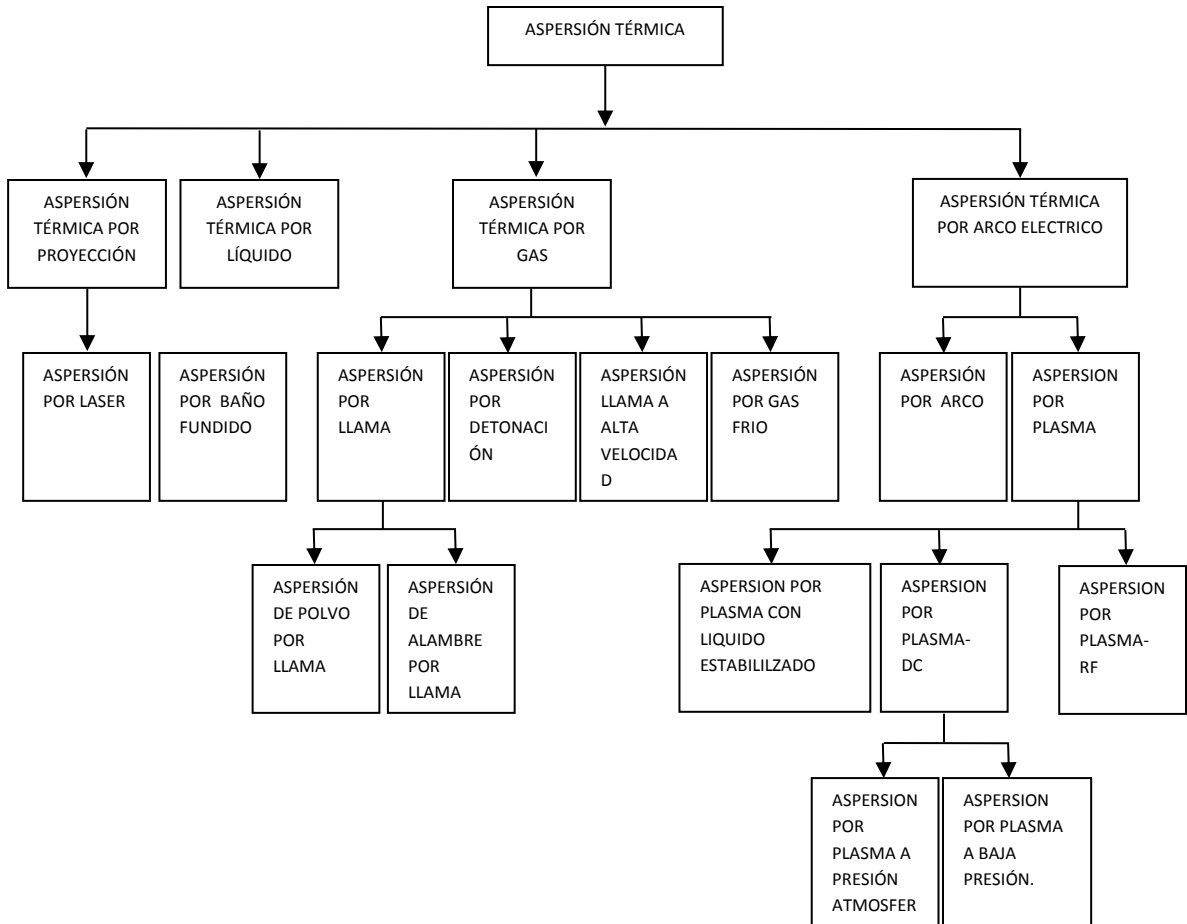


Figura 5. Clasificación resumida para diferentes procesos de aspersión térmica.

Ahora, independiente del método por el cual se quiera recubrir, todos los procesos de rociado térmico requieren de:

1. Preparación de la superficie
2. Aplicación del recubrimiento
3. Acabados finales y pos-tratamiento

La preparación de la superficie del sustrato juega un papel muy importante en la adherencia del recubrimiento, métodos como tratamiento con chorro de agua, ablación con láser, arenado o granallado (sand blasting - grit blasting) son aplicados con un material abrasivo (carburo de silicio o corindón) o con esferas metálicas para preparar el sustrato antes de la deposición. Los principales aspectos a tener en cuenta son el tipo de

máquina empleada para generar el chorro y las propiedades de las partículas (tipo, distribución de tamaño de grano, forma y dureza).

Durante la aplicación del recubrimiento los parámetros del equipo de deposición definen el espesor y la microestructura. El recubrimiento se forma luego de que partículas aceleradas en un chorro impactan una superficie. La aceleración de las partículas se obtiene por medio de un dispositivo llamado pistola o antorcha, ver figura 6.

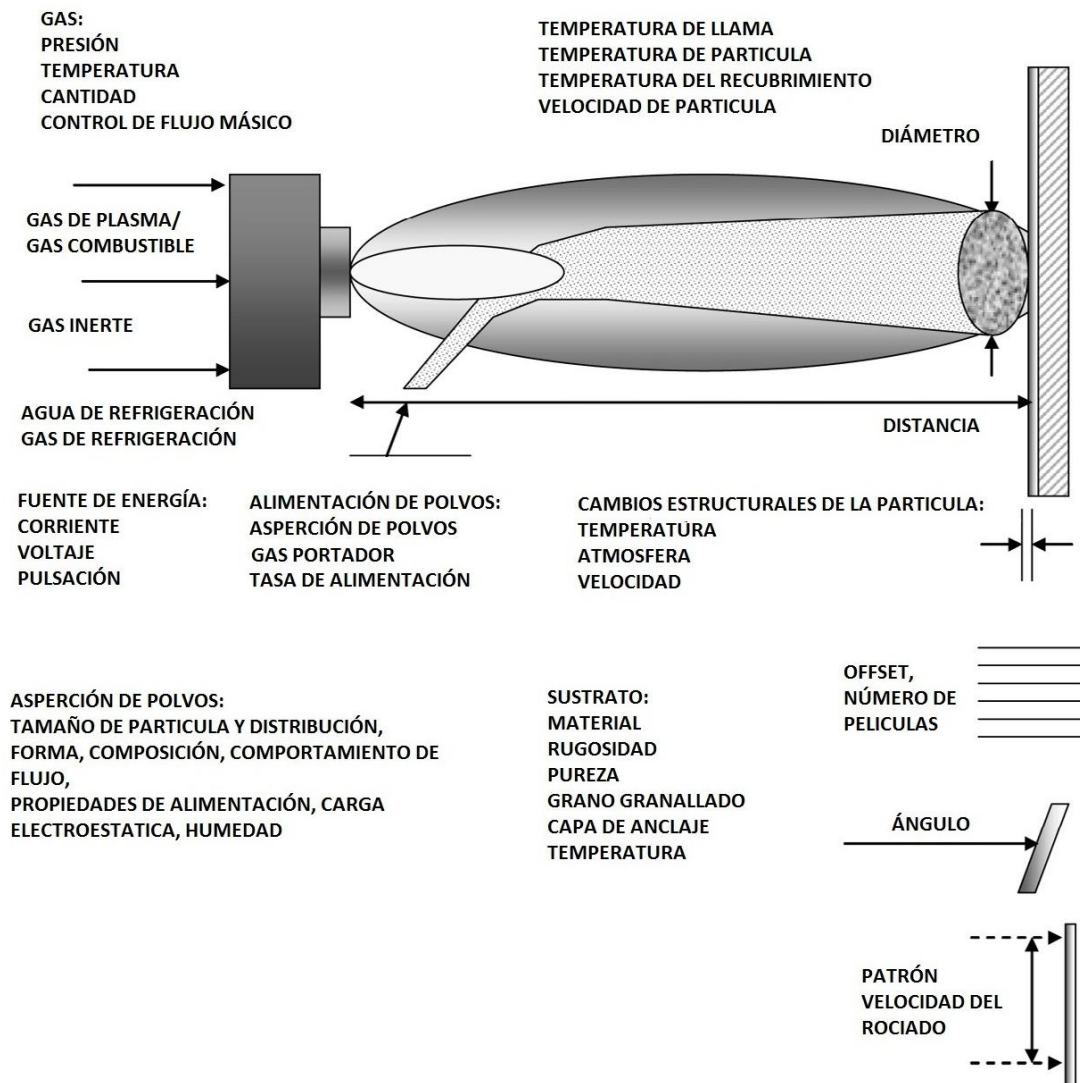


Figura 6. Dispositivo para la aceleración de partículas y factores que influyen el rociado térmico [1].

Durante el proceso de deposición las partículas son fundidas o semifundidas si esto no sucede el proceso es llamado “*cold gas spraying*”, lo cual, no es deseado debido a que grandes poros nacen alrededor de estas partículas.

Luego de la deposición, en algunos casos, se utilizan tratamientos térmicos con láser y antorchas para sinterizar y resolidificar el recubrimiento, lo cual concede resistencia adicional al desgaste.

3.3.1 APS (*Atmospheric Plasma Spray*)

La pistola para plasma fue basada en el generador de plasma de Gerdiere [14] y el proceso de aspersión con el uso de plasma fue patentado en 1960 por Giannini y Ducaty [15] y en 1962 por Gage y colaboradores [16].

En los procesos de deposición por plasma un arco eléctrico se forma al tener un potencial eléctrico entre un ánodo y un cátodo, la temperatura del arco aumenta con la presión del gas hasta que el gas se ioniza y se forma el plasma, ver figura 7.

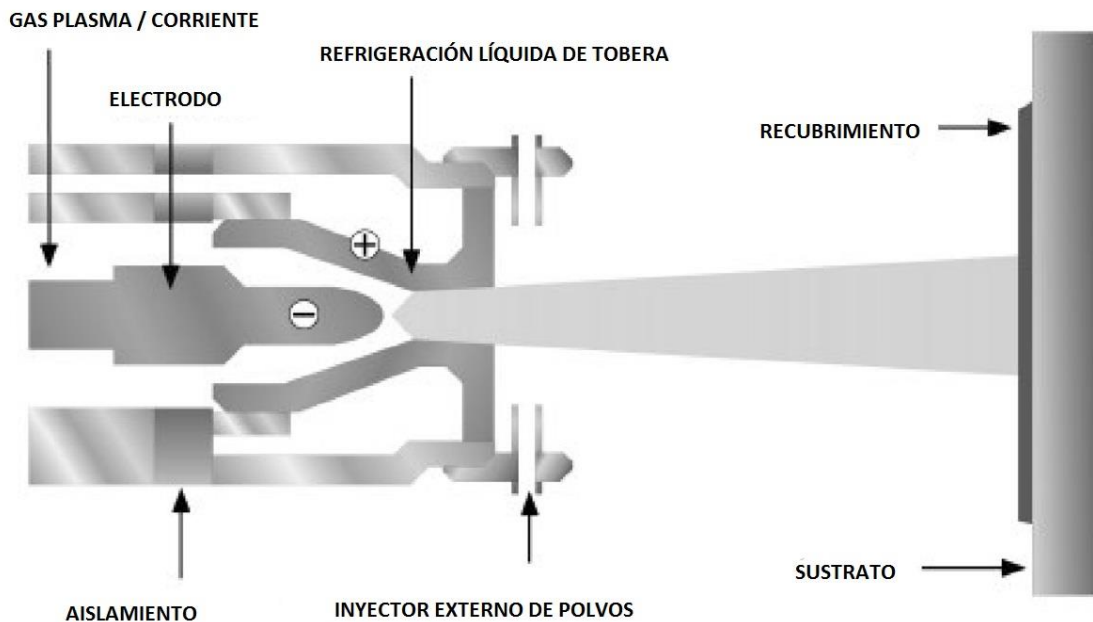


Figura 7. Esquema general de una pistola de rociado térmico por APS [1].

Al mismo tiempo las partículas son inyectadas al chorro de plasma, en donde se aceleran y se funde para luego arribar al sustrato metálico a recubrir. Al momento del impacto las partículas pueden estar fundidas o parcialmente fundidas y además, algunas de estas pueden rebotar o quedar débilmente unidas, ver figura 8.

Las principales características de la microestructura de los recubrimientos obtenidos mediante este proceso son:

- I. Morfología de grano tipo *lamella*, con un diámetro promedio entre 100 y 150 μm y un espesor de película entre 1 y 5 μm . Posee grietas paralelas a la intercara metal/cerámica, que le brindan una conductividad térmica baja.
- II. Tiene una porosidad del 15 al 25%, la cual le concede un módulo de elasticidad bajo (tolerancia alta a la deformación) y baja conductividad térmica.

Un recubrimiento típico de *TC* aplicado por *APS* tiene un espesor de 300 μm , sin embargo, en algunas turbinas a gas puede alcanzar hasta 600 μm . Las grietas y poros normales al flujo de calor reducen la conductividad térmica en la *TC* en aproximadamente $2.3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ para un material muy denso y para un material más típico en 0.8 a $1.7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [17]. Los *TBC*'s depositados por *APS* son preferidos debido a su bajo costo de producción, sin embargo su defectos los hacen más susceptibles a fallos por ciclos térmicos que los *TBC* aplicados por *EB-PVD*.

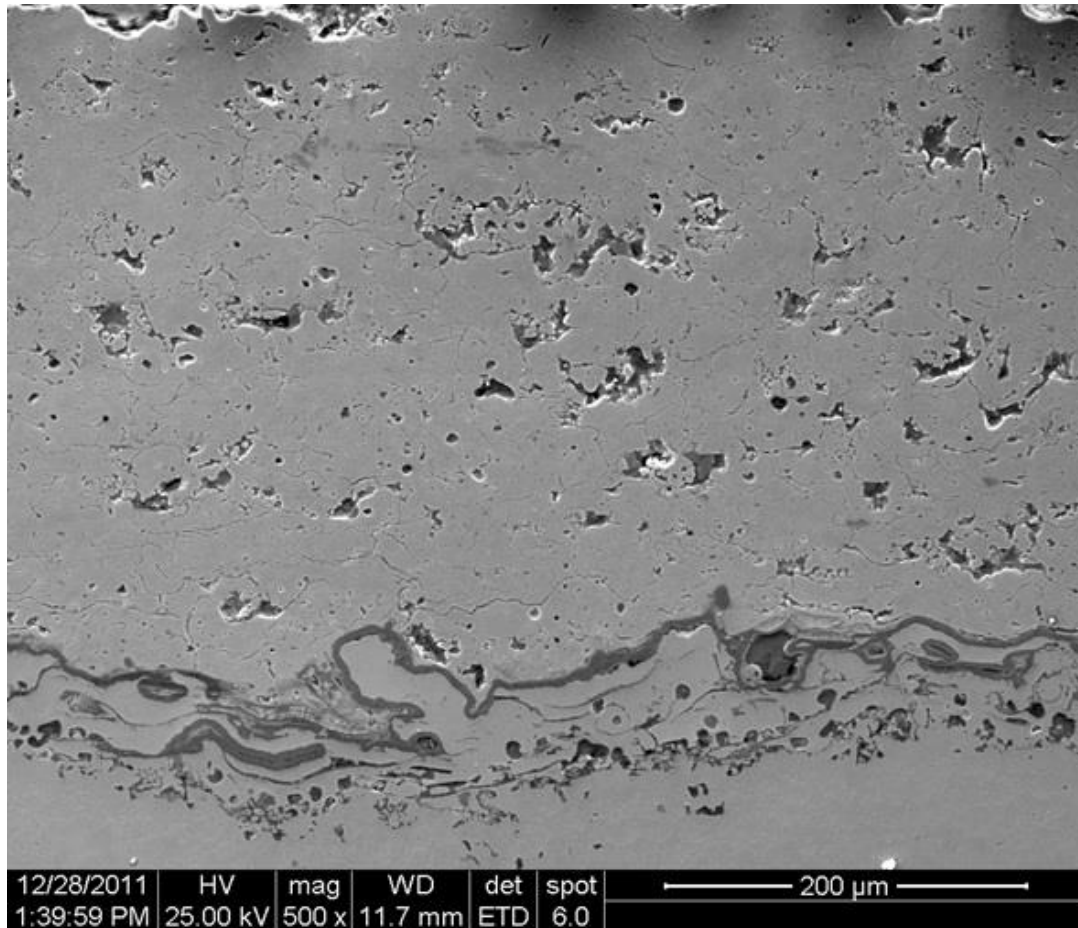


Figura 8. Micrografía tomada mediante electrones secundarios en TBC depositado por APS.

La porosidad de un cerámico depositado por APS y la rugosidad de superficie son características estrechamente relacionadas. Para partículas de deposición con gran tamaño, el recubrimiento presenta mayor rugosidad y porosidad, y al mejorar la fusión de los polvos de aspersión se disminuyen estas dos características.

3.4 Porosidad

Flame spraying (FS), *plasma spraying (PS)* y *high velocity oxy fuel (HVOF)* son ejemplos de técnicas utilizadas en la deposición de recubrimientos de barrera térmica (TBC). Como se mencionó anteriormente, el proceso comienza con una pistola en donde se tiene una fuente de calor que funde las partículas, que a su vez son aceleradas hasta llegar a depositarse en un sustrato metálico, para APS el calentamiento se da gracias a

la energía suministrada por el plasma y las velocidades en vuelo de las partículas puede oscilar entre 200 a 400 m/s. En el proceso, el crecimiento del recubrimiento se da por la solidificación de las gotas en la superficie (*interlamellas*), apilándose una sobre otra y generando espacios vacíos cuando gotas semifundidas entran en contacto con el recubrimiento.

Las partículas que arriban en estado fundido para luego solidificarse llenan la mayoría de los espacios. Caso contrario sucede con las partículas sólidas, de estas una parte rebotan al impactar la superficie y el resto quedan atrapadas en el recubrimiento sin ser fundidas, presentando una escasa adhesión con la capa de *lamellas* inmediatamente inferior, esto genera espacios o lugares que no están en la línea de visión de las partículas venideras, por tanto no son llenados. Partículas parcialmente fundidas interactúan de la misma forma, la aparición de poros se da en las regiones adyacentes de las partículas sin fundir, ver figura 9.

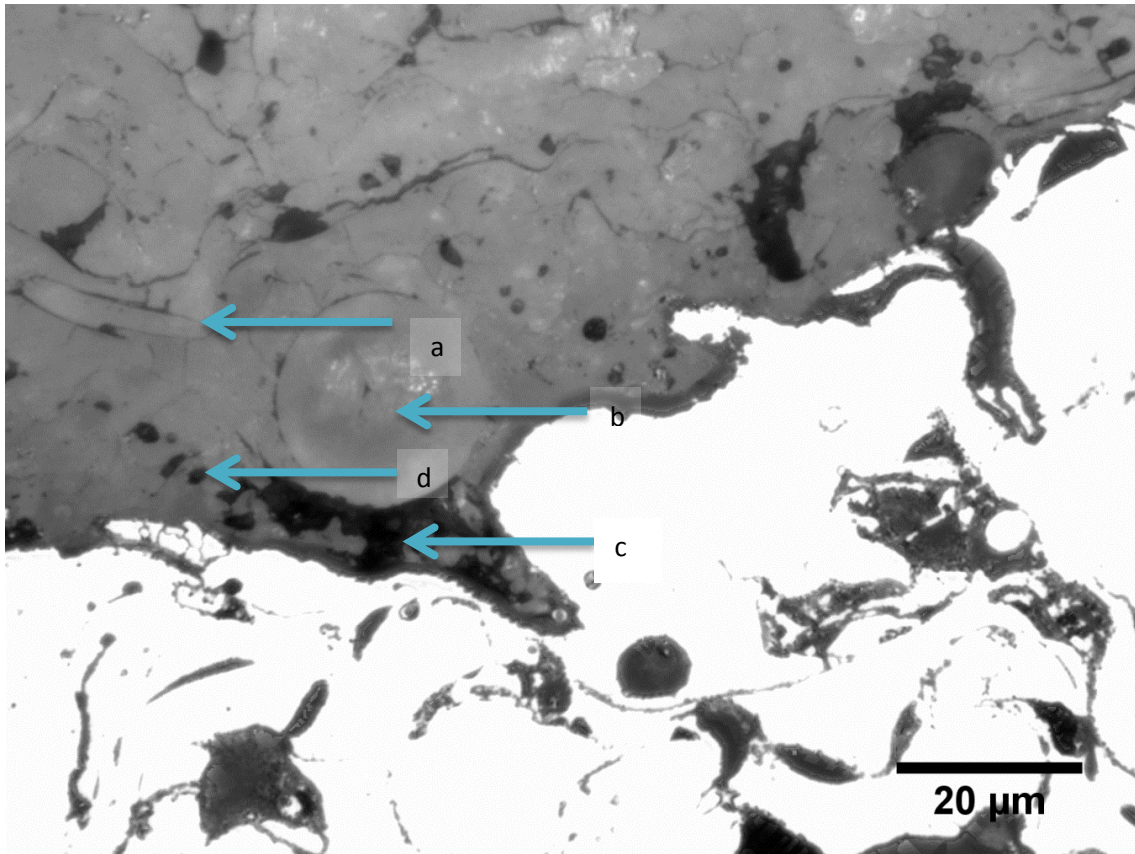


Figura 9. Micrografía tomada mediante microscopio óptico, en donde se observa la sección transversal para muestra tratada durante 64 ciclos térmicos donde se observa: a) *Lamella*, b) Partícula sin fundir y c) Poro generado por la partícula sin fundir, d) Poro globular

Durante el proceso de deposición las partículas adquieren diferentes temperaturas, lo cual puede afectar el número de poros. Durante la aplicación del recubrimiento, cuando las partículas cerámicas llegan a la superficie del sustrato se solidifican a bajas temperaturas debido al enfriamiento que se produce por la extracción de calor a través del volumen del sustrato; simultáneamente, con el crecimiento del recubrimiento la temperatura se incrementa debido al calor que entregan las partículas, lo que genera una estructura más densa (menos porosa) en la superficie del recubrimiento, esta densidad genera propiedades elásticas diferentes para cada *lamella*. De esta manera se generan macrogrietas o grietas *interlamellas*.

Además de esto, la oxidación que se dan entre las *lamellas* durante el enfriamiento separa las capas, generando poros, esto se debe a que durante la disminución de la

temperatura en las *lamellas* están son sometidas a esfuerzos que desplazan o mueven las aristas, esto es más notorio cuando el esparcimiento de la *lamella* presenta un baja mojabilidad.

El ángulo de impacto del rociado respecto al sustrato es otro mecanismo para generar porosidad, en aplicaciones por *APS* la porosidad aumenta en la medida en que el ángulo de incidencia se aleja de la perpendicularidad, dándose lo que se conoce como el efecto *shadowing*. La figura 10 ilustra tal efecto.

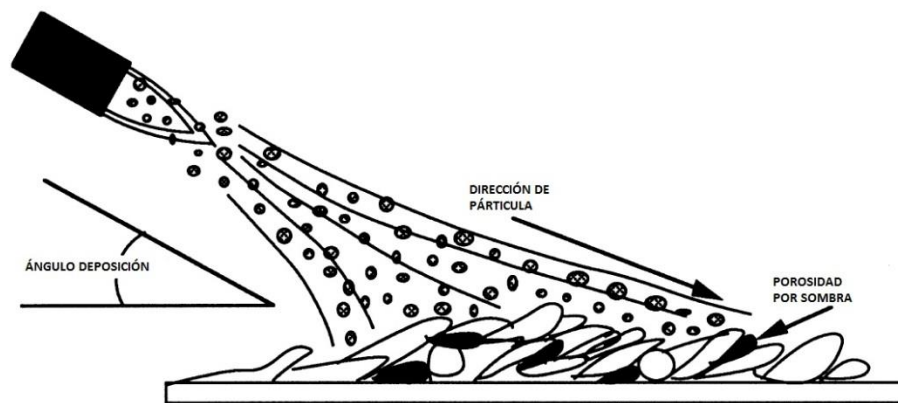


Figura 10. Porosidad creada por el efecto *shadowing* [18].

La configuración en los parámetros de aplicación del equipo (temperatura de vuelo y distribución de entalpia, transferencia de calor de la partícula en el vuelo, etc.), y propiedades en los polvos (tamaño de partículas y distribución de tamaño, propiedades térmicas, etc.) también determinan la porosidad final del recubrimiento. Funke y colaboradores, han investigado desde el año 1997 la influencia de la variación de parámetros en el rociado térmico sobre la porosidad y el módulo elástico de un recubrimiento de $ZrO_2-7 \text{ wt\% } Y_2O_3$ depositado por *APS*. Analizaron muestras donde se modificaron parámetros del equipo de deposición como la potencia eléctrica, la composición del gas, la distancia de aplicación, flujo del gas portador, el tipo de partículas y la distribución de partículas. Los resultados del tratamiento digital de imágenes y porosimetría de mercurio evidencian las diferencias en los tamaños de los poros y el porcentaje para cada una de las muestras, ver figura 11 [18],[19]. La medición de porosidad la realizaron en un porosímetro de mercurio, cambiando la presiones de

trabajo midieron poros con tamaño de hasta 1.8 nm de radio (0.1-400MPa) y poros de hasta 58 μm con presiones más bajas (0.1,-400 KPa). Complementario a esto, utilizaron tratamiento digital de imágenes.

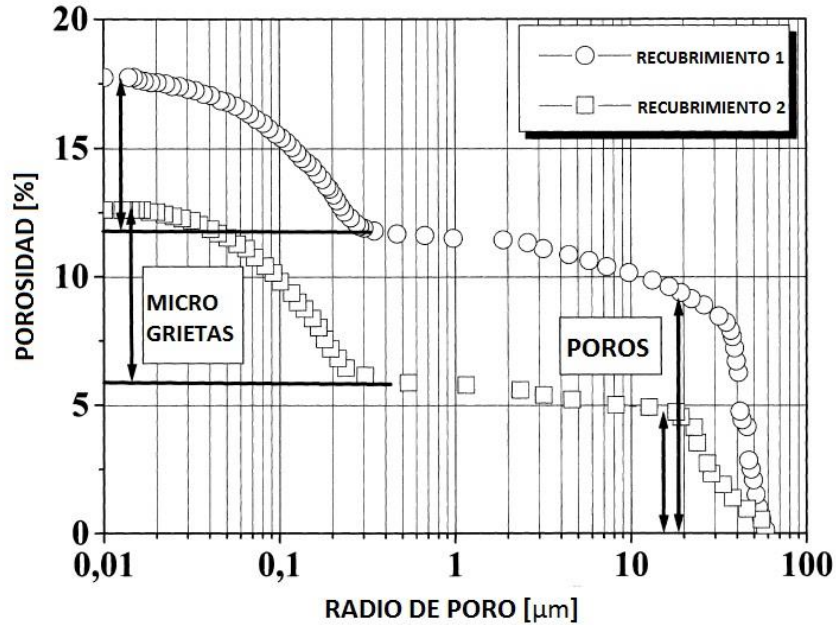


Figura 11. Acumulación de poros para dos tipos de recubrimientos [19].

En año 2001, R. VaBen coautor de Funke [19], [20] y perteneciente al *Institut Für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik*, del cual también es miembro Funke, investigó la influencia de las impurezas (principalmente sílice) en polvos sobre la porosidad final del recubrimiento. Las mediciones las realizó con un porosímetro de mercurio. Encontró una diferencia en la porosidad para los dos tipos de polvos con un comportamiento bimodal, donde los poros pequeños se atribuyen principalmente a grietas, la porosidad total hallada estaba entre el 11.5 y el 13.5%, ver figura 12 [21].

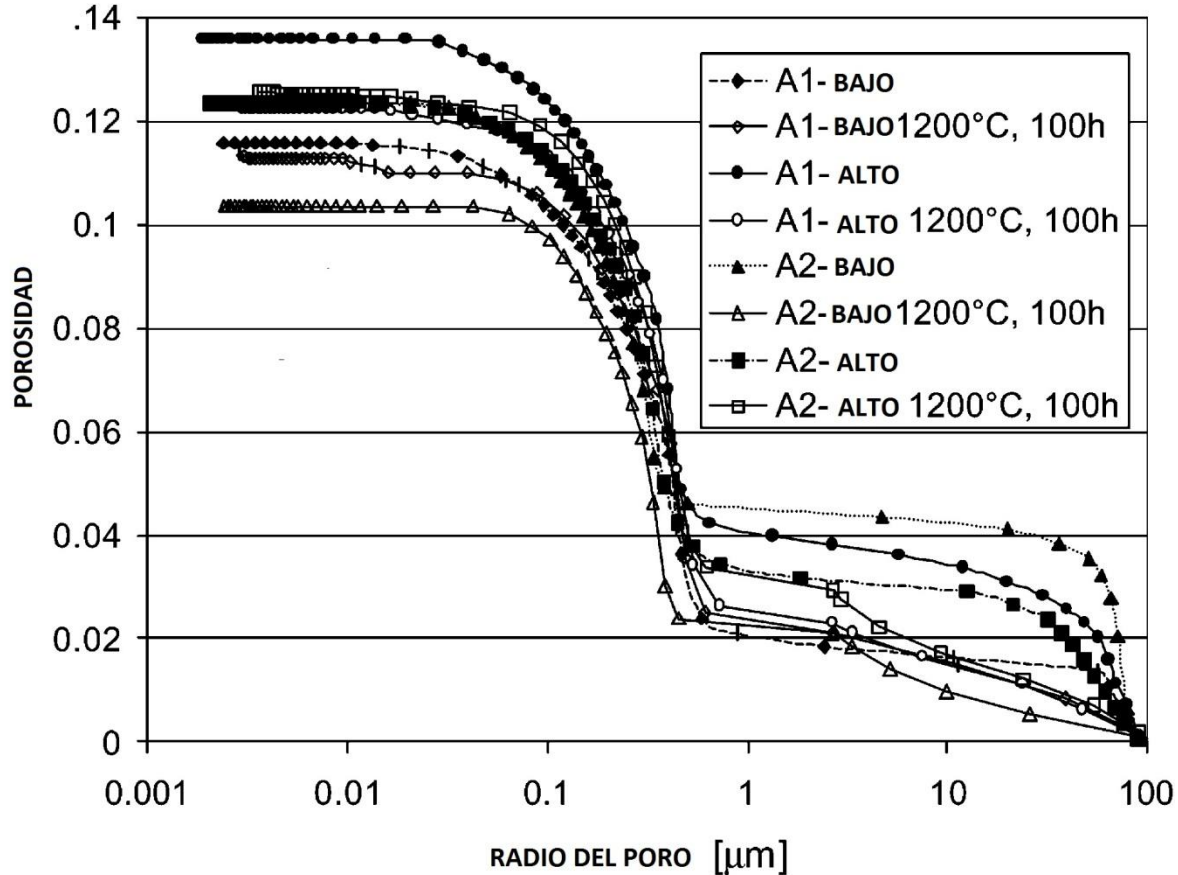


Figura 12. Distribución de poros producidos por dos tipos de polvos y sinterizados durante 100 horas a 1200°C [21].

3.4.1 Preparación metalográfica en muestras de TBC y su influencia en la porosidad

Desde la aparición de estos recubrimientos, la preparación metalográfica de la circonia estabilizada con itria es uno de los temas más controversiales, la controversia se centra en la cantidad de poros aparente estimada por diferentes laboratorios, parte de la razón se debe a la dificultad de pulir un muestra que está compuesta por dos materiales (metal y cerámico), además de que, defectos como poros y grietas pueden ser introducidas en la preparación revelando una falsa microestructura. Y adicional a esto, muchos autores [21],[23],[24],[25],[26] no reportan detalles de la preparación metalográfica para secciones transversales, lo cual conduce a la no reproducibilidad de la microestructura exhibida.

En la adecuación de muestras para su posterior análisis, los procedimientos a utilizar se deben desarrollar con máquinas automatizadas, al realizar cortes o pulimientos de forma manual no se garantiza que las cargas y/o velocidades sean replicadas en cada una de las muestras y por tanto pueden existir variaciones en la porosidad final.

Corte

El corte comienza por la capa más externa del recubrimiento cerámico, para luego seguir a la capa interna (sustrato) y se procura tener la menor área de contacto entre el disco y la muestra. Cuando el corte comienza por la capa externa, se produce un esfuerzo a compresión sobre el recubrimiento, este es deseado, ya que la capacidad del recubrimiento a esfuerzos de compresión es mucho mayor que a los esfuerzos de tensión, los cuales estarían presentes si el corte comienza en el sustrato y termina en el recubrimiento. Poros, grietas y desprendimiento de las capas pueden presentarse si se somete el recubrimiento a esfuerzos de tensión.

Un disco abrasivo con incrustaciones de diamante puede mejorar considerablemente posibles daños en la sección transversal de la muestra. Una alta velocidad en el disco de corte produce un daño menor en el recubrimiento, la norma ASTM E1920-03 recomienda velocidades de 1675m/min en la superficie del disco [27].

Limpieza

En la limpieza no se recomienda el uso de ultrasonido, debido a que las ondas generadas pueden debilitar los bordes de grano causando separación de los mismos y de esa manera la aparición de poros *interlamellas* o grietas [28].

Pulido

La principal función del pulido es remover el daño causado en el desbastado. Los papeles abrasivos pueden causar daños significativos en la circonia, tales como, impresiones o cavidades generadas por los granos abrasivos. Ver figura 13.

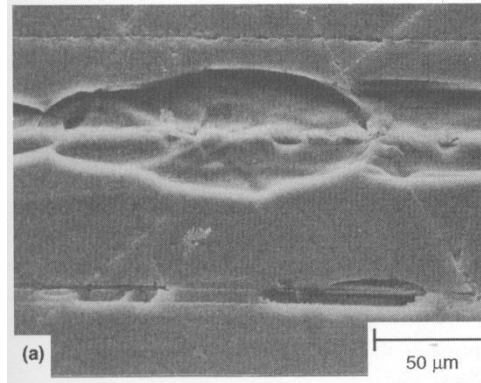


Figura 13. Abrasión a dos cuerpos, marca debida a una partícula abrasiva cortante [18].

Davis y colaboradores [18] encontraron que la microestructura resultante del pulido es influenciada por el tiempo de la siguiente manera:

- **Si se pule por poco tiempo**, las áreas de las cavidades o grietas generadas permanecen sin pulir.
- **Si se continúa puliendo**, se remueve más material y las cavidades (las cuales pueden parecerse a poros al ser observadas en un microscopio), disminuyen y se cierran gradualmente.
- **Después de un tiempo considerable de pulido**, la porosidad aparente del recubrimiento se acerca asintóticamente a la porosidad verdadera como se muestra en la figura 14.

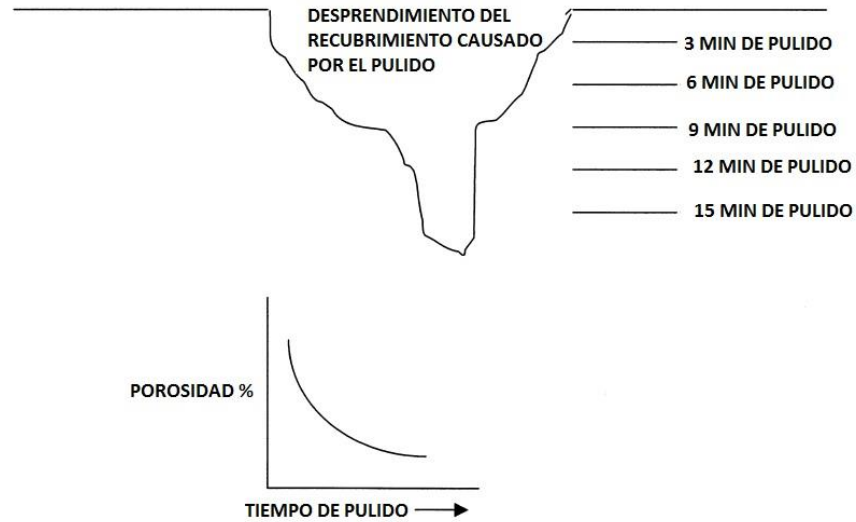


Figura 14. Cavidad generada por pulido y la porosidad función del tiempo de pulido [18].

Este mecanismo es soportado mediante las gráficas 15 y 16 donde se puede observar la evolución de la porosidad en función del tiempo de pulido.

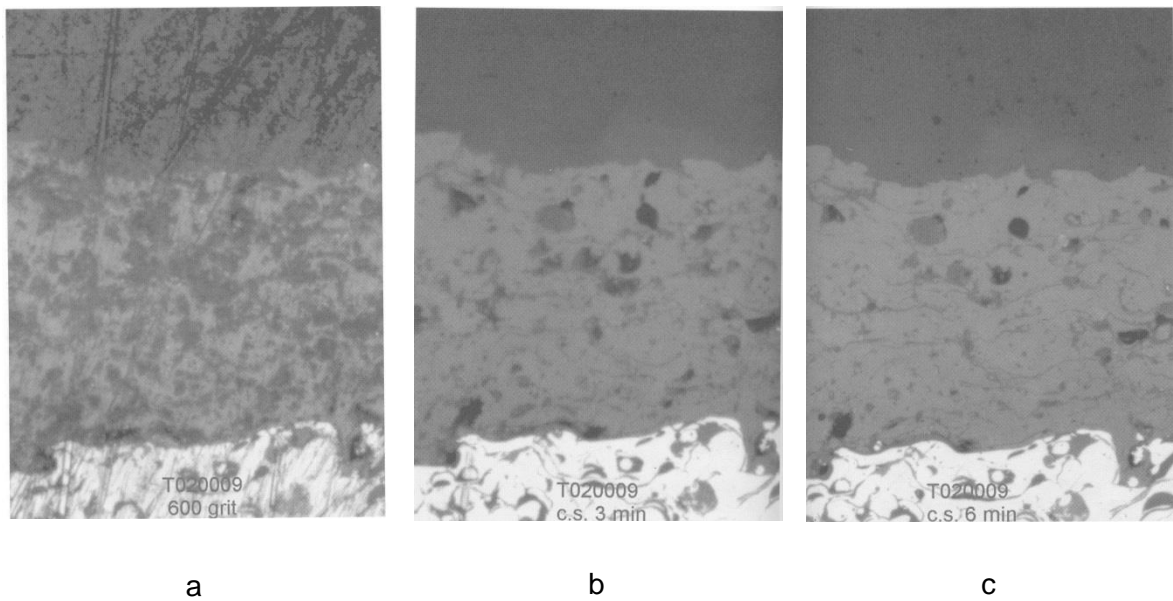


Figura 15. Circonia estabilizada con Itria. a) Después de desbastar. b) Pulida por 3 minutos a 150 rpm y 5 psi. c) Pulida por 6 minutos a 150 rpm y 5 psi [18].

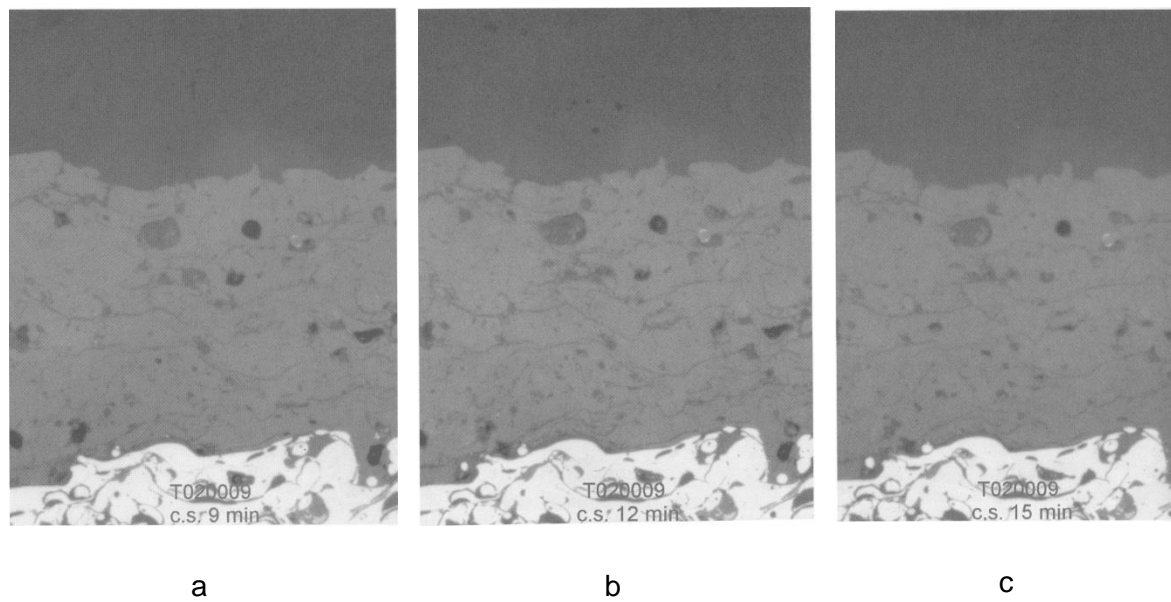


Figura 16. Circonia estabilizada con Itria. a) Pulida por 9 minutos a 150 rpm y 5 psi. b) Pulida por 12 minutos a 150 rpm y 5 psi. c) Pulida por 15 minutos a 150 rpm y 5 psi [18].

3.4.2 Clasificación de poros y grietas

The International Union of Pure and Applied Chemistry, clasifica los poros acorde a sus características de adsorción en una isoterma, para esto propone tres tamaños acordes al ancho del poro: Microporos: <2 nm son vacancias de la estructura cristalina, para observarlos es necesario utilizar un microscopio de transmisión, Mesoporos: entre 2 nm y 50 nm, Macroporos: >50 nm [20],[29]. Debido a que el ancho de los poros en un recubrimiento tipo *TBC* en su mayoría superan los 50nm y la caracterización de esto se realiza por medio de técnicas de microscopía, surge la necesidad de realizar otras clasificaciones.

Luego de la deposición, la microestructura resultante es axialmente simétrica cuando la superficie es vista normalmente, la cual coincide con la dirección de aplicación, cuando se tiene una vista de un plano perpendicular al sustrato la microestructura es anisotrópica.

La microestructura tipo *lamella* típica en *TBC* depositados por APS se caracteriza por tener poros redondeados y poros alargados inter, intra y grietas *translamellas*. Las figuras

17 y 18 muestran la interacción entre *lamellas*, y el típico crecimiento columnar al interior de cada *lamella*. Alrededor de las ondulaciones aparecen espacios sin llenar que dan lugar a poros.

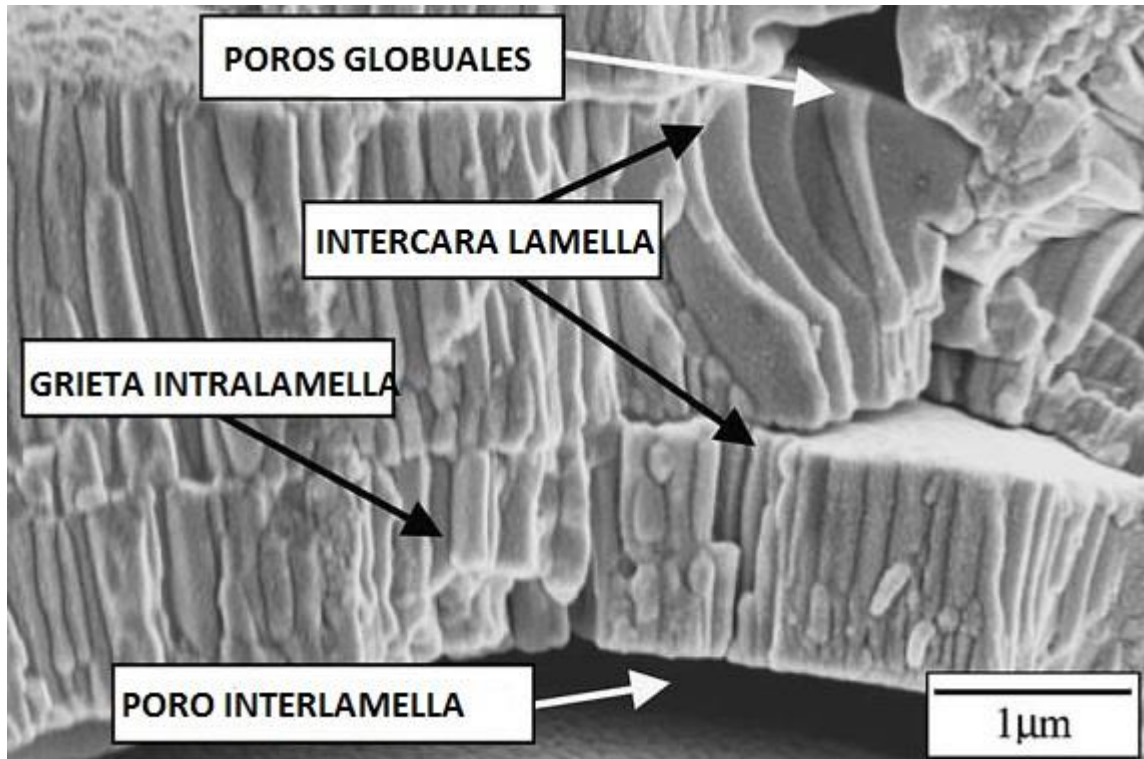


Figura 17. Defectos microestructurales de un recubrimiento aplicado por APS [30].

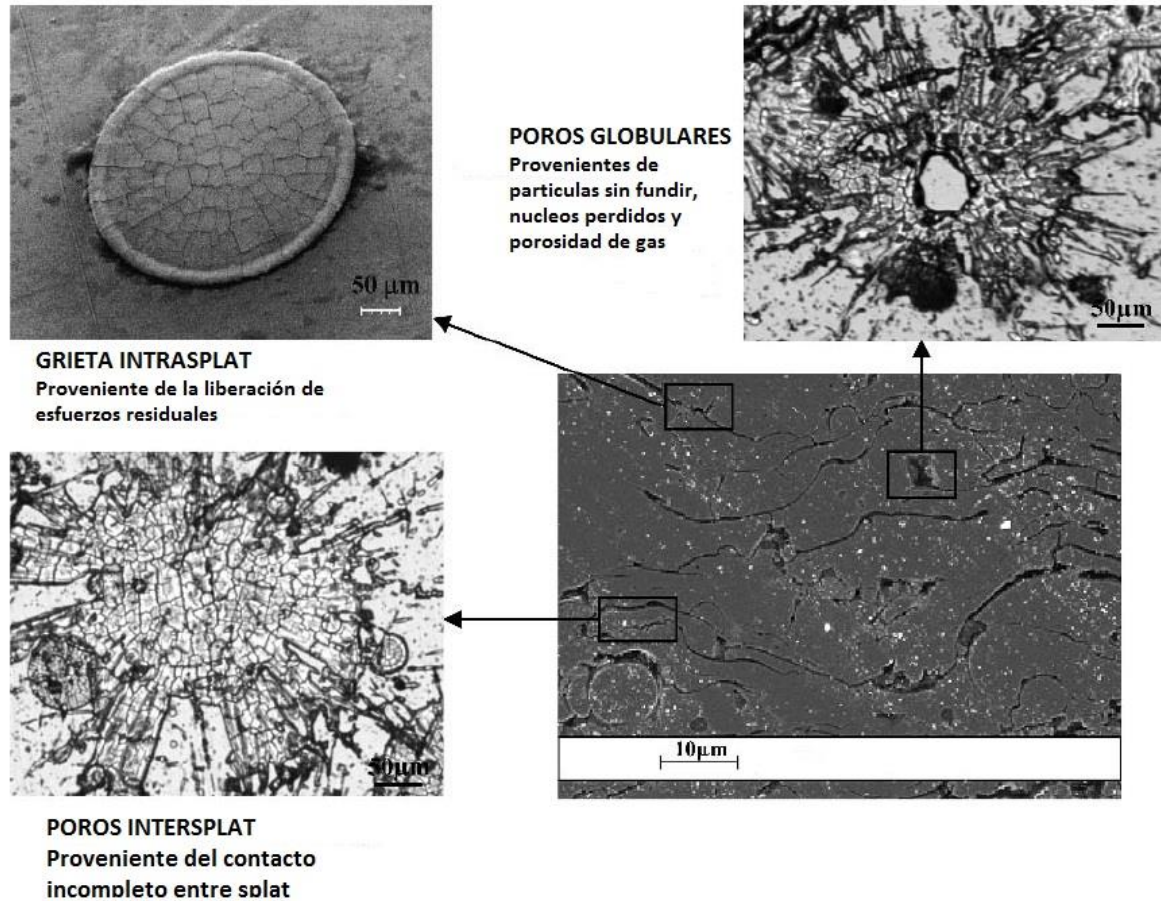


Figura 18. Diferentes tipos de morfología para *interlamellas* y su vista superior [23].

Según su morfología

- Poros *intralamellas*: Nacen de la liberación de los esfuerzos residuales que fueron adquiridos durante el encogimiento debido a la solidificación de la *lamella*.
- Poros *interlamellas*: Resultan de la fragmentación de partículas que causa una baja mojabilidad y adhesión de las lamellas.
- Poros redondeados: Resultan del no llenado de un espacio alrededor de la *lamella*. También se dan por la fusión incompleta de las partículas durante el vuelo.

Según su orientación

La orientación de los poros respecto sustrato es también una referencia para clasificar. Básicamente se tiene dos tipos, perpendiculares y paralelos al sustrato, esta ubicación concede al material propiedades térmicas y mecánicas. El aislamiento térmico se debe principalmente a la ubicación de poros y grietas perpendicular el flujo del calor, en cambio, grietas perpendiculares al sustrato conceden resistencia a la fatiga térmica.

Según su conexión respecto a la superficie

Poros y grietas pueden o no estar comunicados con la superficie del sólido. Cavidades o túneles que comunican la superficie con el sólido se denominan poros abiertos, estos aceleran el crecimiento de óxidos al interior debido a la entrada del oxígeno, los poros cerrados son cavidades no comunicadas con la superficie.

La medición de porosidad es una medida relativa, en el caso de los recubrimientos los poros pueden ser analizados en términos de la superficie y las grietas en términos de la longitud acumulada.

Ahora, ya que la muestras en *TBC* son estructuras tridimensionales, para poder analizarlas se tendría que realizar varios cortes para tener estadísticamente una representación del volumen total, para solucionar esto se puede aplicar el principio de Delesse [31], este investigador francés demostró que la fracción volumétrica de una fase que está contenida en una estructura, es igual a la fracción de área calculada sobre una sección aleatoria de la estructura, lo cual se define en la siguiente ecuación:

$$A_A = V_V$$

Donde, A_A es la relación de área de una sección plana y V_V es la razón de volúmenes.

3.4.3 Cambios de porosidad durante servicio.

Durante el servicio las turbinas son sometidas constantemente a arranques y paros, esto expone al recubrimiento a ciclos térmicos que conduce entre otras, a cambios de fase y

sinterización de la *TC*. En plantas de producción de energía eléctrica, la sinterización es un fenómeno ampliamente estudiado por sus consecuencias, como el encogimiento y pérdida de tolerancia a esfuerzos que puede conducir a fallos en el material y por otro lado la reducción en la porosidad puede incrementar la conductividad térmica hasta en un factor de 2^{10} [32].

Buscando modificar la evolución de la porosidad en la capa externa de los recubrimientos, investigadores someten muestras a tratamientos térmicos. Las muestras con o sin el sustrato son calentadas a altas temperaturas por largos periodos de tiempo. Otra técnica muy utilizada es aplicar ciclos térmicos a todo al conjunto sustrato-recubrimiento, con esto se busca simular las condiciones de desgaste semejantes a las de operación.

B. Siebert y colaboradores, cambiaron la porosidad y el módulo de Young en muestras de *TBC* sometiéndolas a 1100°C durante 2, 50 y 100 horas. Una observación cualitativa por medio de un microscopio óptico muestra la formación de cuellos entre grietas debida a la sinterización. Para otros tipos de *TBC* (polvos ricos en aluminio) la reducción en la porosidad fue casi imperceptible, debido a que el aluminio no es soluble en ZrO_2 [20]. Como resultados se tienen, que la sinterización de la *TC* muestra un incremento en el módulo de Young que va acompañado con la disminución de grietas y poros con una mayor afectación en poros menores de 20 μm , este resultado coincide con investigación realizada por J.A. Thompson y colaboradores, donde también encontraron que la sinterización en la *TC* a 1100°C sólo afecta a defectos con una pequeña separación. Con temperaturas mayores a 1200°C la difusión comienza a ocurrir más rápidamente y grietas de mayor tamaño comienzan a sanar, ver figura 19 [33],[34],[35]. De igual forma, encontraron que con temperaturas por debajo de 900°C hay cerramiento en las grietas acompañado con cambios de forma y los poros solo se ven afectados por la sinterización a temperaturas por encima de 1200°C -1300°C.

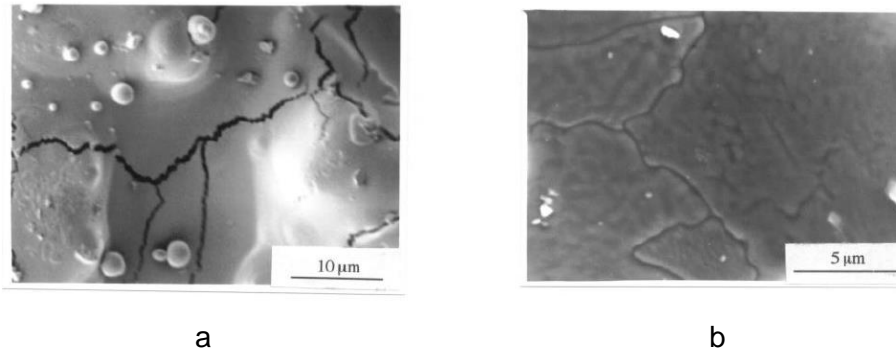


Figura 19. Micrografías de *SEM*. a) No hay evidencia de cerramiento de grieta. b) Se aprecia el cerrado de una grieta [33].

Para entender la influencia que tiene la dilatación del sustrato y la capa de anclaje sobre las cinéticas de sinterización, J.A. Thompson y colaboradores, realizaron los mismos tratamientos a probetas sin sustrato, las cuales presentaron un aumento en el endurecimiento. Esto conduce a pensar que las cinéticas de sinterización dependen de:

- Las temperaturas y tiempo de mantenimiento
- La microestructura
- El estado de esfuerzos debido a los altos coeficientes de expansión térmica del sustrato y la *BC* [30].

La sinterización de la *TC* se da en dos etapas: La primera para tiempos muy cortos, generalmente menores a 10 horas de exposición a altas temperaturas, se caracteriza por mostrar una mejora en la adherencia inter-lamella mediante el cerramiento de microgrietas, y al interior de las lamellas (*intra-lamellas*) se da un crecimiento de grano. La fase posterior promueve principalmente el cambio en la forma de los poros haciendo que los poros ovalados cambien a una forma más esférica. También se presenta una reducción en el volumen de los macro-poros [34],[35],[36].

La evolución en la porosidad puede ser controlada, desde la deposición del recubrimiento mediante el manejo de los parámetros del proceso, por ejemplo N. Markocsan y colaboradores descubrieron que recubrimientos depositados por *APS* presentan una gran porosidad cuando la energía del plasma es baja y/o una tasa alta de alimentación en los

polvos es configurada en el equipo, sin embargo la fusión de las partículas no es buena [37]. En cambio, alta energía en el plasma y/o una baja alimentación de polvos presenta una mejor fusión y una distribución uniforme de grietas y poros. Esto se evidencia en la figura 20 donde la porosidad para varios recubrimientos se obtuvo variando la energía suministrada al plasma y la tasa de alimentación de los polvos. Estas a su vez, fueron sometidas a un tratamiento térmico en donde los cambios más significativos en defectos estructurales se debieron a los poros, los cuales representan un gran rango de variación (5 al 15.9%), mientras que las grietas no presentan una gran sensibilidad a los parámetros de deposición (4.2-7.2%). La porosidad fue obtenida por medio análisis digital de imágenes, y como era de esperarse hay una disminución en la porosidad total debido a la sinterización.

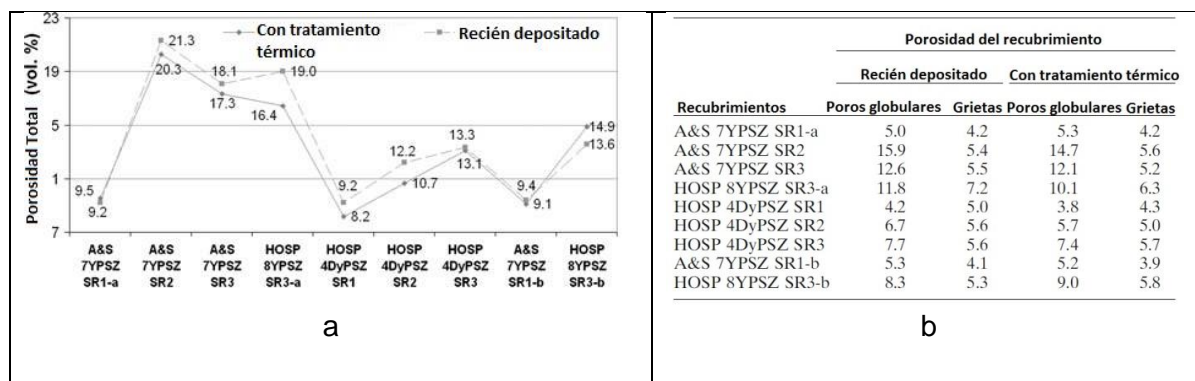


Figura 20. Evolución de la porosidad medida mediante de análisis de imágenes para diferentes recubrimientos tratados térmicamente. Para SR1 se utilizó alta energía de la antorcha con una alimentación media de polvos, SR2 se configuró con alta energía de antorcha con una alimentación alta de polvos y SR3 se dispuso de una baja energía para la pistola y alimentación de polvos A) Porosidad total, B) Clasificación de la poros [37].

El contenido de polvo utilizado (estabilizador e impurezas) es otro parámetro importante en el proceso de sinterización del recubrimiento que puede acelerarse con la presencia de elementos que aporten un bajo punto de fusión como la sílice, calcio, magnesio, alúmina [32]. La itria ha sido uno de los estabilizadores más utilizados para este tipo de recubrimientos, sin embargo existe un interés por reemplazar este elemento por otros (ytterbia y ceria) para reducir la conductividad térmica [38].

Nuevas técnicas de deposición que buscan mejorar la evolución de recubrimientos por APS progresan acorde a las necesidades. *SPPS (Solution Precursor Plasma Spray)*, en este proceso las partículas de tamaño nanométrico o submicrométrico son alimentadas a

la fuente de calor en forma de una suspensión acuosa. Antes de llegar al sustrato las partículas fundidas experimentan reacciones físico-químicas que al solidificarse conceden al recubrimiento una microestructura con grietas verticales en una matriz porosa. Esta matriz se caracteriza por la ausencia de grandes *lamellas*, y se compone principalmente de *lamellas* muy finas con grietas verticales. Ver figura 21.

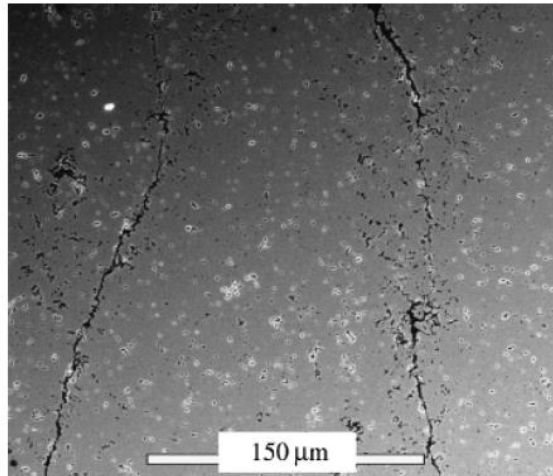


Figura 21. Micrografía de SEM que revela la microestructura de un SPPS sometido a 1500°C durante 100 horas [32].

Muestras de APS y SPPS fueron sometidas a 1500°C durante 100 horas, ambas probetas mostraron un decremento en su porosidad total la cual fue medida mediante tratamiento digital de imágenes. Las muestras de APS pasaron de una porosidad del 21.1% a 9.3% y las muestras de SPPS pasaron del 25% al 8.9%. La distribución de poros fue medida mediante un porosímetro de mercurio. Para ambas muestras antes y después del tratamiento térmico se encontró una distribución bimodal, con tamaños medios de entre 0.45 μm y 42.6 μm para APS y 0.38 μm y 34.6 μm en SPPS. Luego de la sinterización la fracción relativa de poros más pequeños disminuye y para los poros más grandes aumenta en ambos recubrimientos, sin embargo la porosidad total disminuye [32]. Ver figura 22.

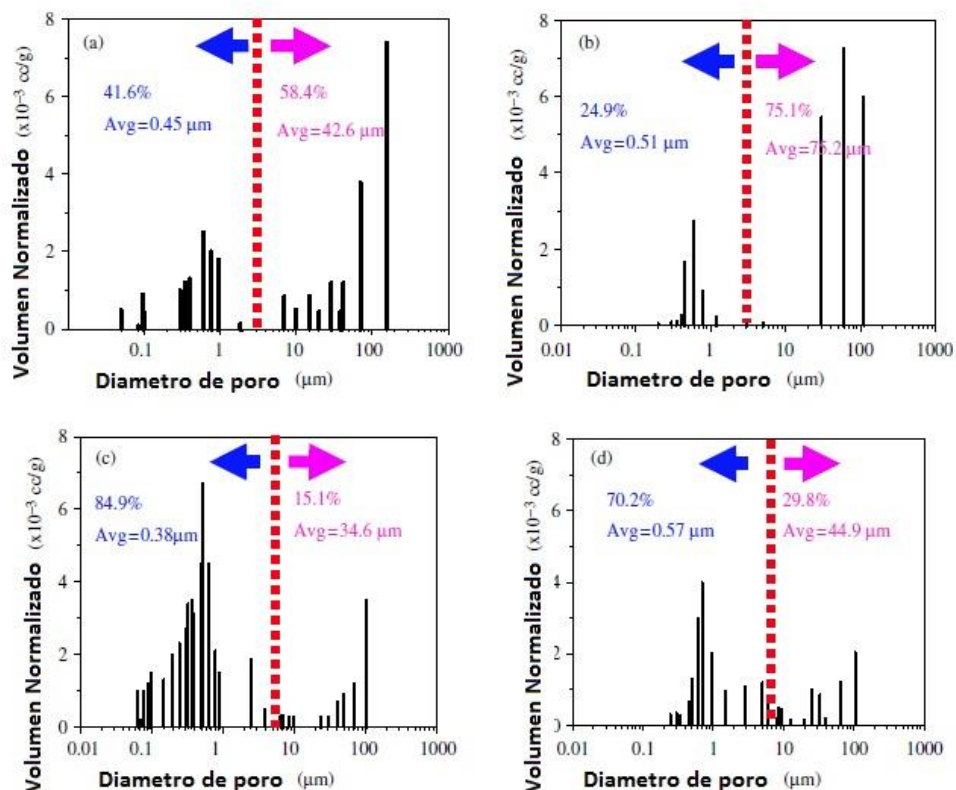


Figura 22. Distribución de poros bimodal en recubrimientos por APS y SPPS. a) APS recién depositado, b) APS a 1400°C durante 100 horas, c) SPPS recién depositado, d) SPPS durante 1400°C durante 100 horas [32].

3.5 Sinterización

La norma ISO define la sinterización como: Tratamiento térmico de un polvo o compacto a temperatura inferior a la de fusión del principal constituyente, con el propósito de aumentar su resistencia a través de la unión de las partículas.

La clave en el entendimiento al proceso de la sinterización es conectar el comportamiento durante la sinterización a variables controlables. En la actualidad, se tiene un suficiente conocimiento en el entendimiento cualitativo de la sinterización en términos de: fuerzas motrices, mecanismos y la participación de las principales variables del proceso. Algunos parámetros como la temperatura de sinterización, la presión aplicada, y la atmósfera pueden ser controlados con precisión durante el proceso, lo cual sumado a un conocimiento en parámetros de los materiales ha permitido el desarrollo de modelos experimentales y estudios teóricos.

La sinterización busca minimizar la energía libre del sistema, mediante la reducción de área en superficies libres. La curvatura de estas superficies y la presión aplicada también contribuyen a acelerar el proceso, ahora si se quiere que el proceso ocurra en un tiempo más razonable se debe tener en cuenta la cinética del transporte de materia que es activada por energía térmica. En cerámicas cristalinas la materia se transporta principalmente por la difusión de átomos, iones u otras especies cargadas, y se rige por la primera ley de Fick de difusión que se define como la cantidad de átomos que difunden perpendicularmente a través de una área por unidad de tiempo. Para la primera ley de Fick el flujo no cambia en el tiempo y se representa por las siguientes ecuaciones:

$$J = \frac{M}{At} \quad (1)$$

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (2)$$

1. Flujo de difusión (J expresado en Kilogramos o átomos por metro cuadrado por segundo).
2. Flujo de difusión (J) de las sustancias que difunden por unidad de volumen del sólido.

La segunda ley de Fick se da cuando el flujo de difusión y el gradiente de difusión varían con el tiempo, generando acumulación o agotamiento de las sustancias que difunden.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (3)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4)$$

Si el coeficiente de difusión es independiente de la composición, lo cual deberá comprobarse para cada situación particular de difusión, la ecuación (3) se simplifica a (4).

Las principales variables que determinan la capacidad de sinterización y la microestructura sinterizada, pueden dividirse en dos categorías: variables del material y variables del proceso.

Dentro de las variables geométricas del material se tienen el tamaño de las partículas, forma, distribución, aglomeración y por otro lado están las propiedades químicas del

material como lo es la composición, impurezas y homogeneidad. Las otras variables implicadas en el proceso son: temperatura, tiempo, tasas de calentamiento y enfriamiento que en su mayoría son termodinámicas.

La sinterización puede ocurrir en presencia o ausencia de una fase líquida. En presencia de la fase líquida la temperatura del material deben de ser la necesaria para generar un fase líquida durante la sinterización, en ausencia de la fase líquida el proceso se denomina sinterización en estado sólido y esta es la que gobierna la densificación de los recubrimientos durante la operación de las turbinas. Además de la sinterización en estado sólido y líquida existen otras clases tal como lo son: sinterización en fase líquida transitoria y sinterización de flujo viscoso.

La sinterización de flujo viscoso ocurre cuando se tiene una mezcla de material fundido y granos. Cuando la fracción volumétrica del material fundido es muy alta durante la densificación los granos no cambian de forma. La sinterización en fase líquida transitoria es una combinación de la sinterización en estado sólido y la sinterización de flujo viscoso, en esta técnica inicialmente se forma una fase líquida en el compacto, la cual desaparece para completar la densificación en estado sólido.

3.5.1 Etapas de la sinterización

Al someter dos partículas sólidas al contacto y calentamiento, se pueden esquematizar tres etapas idealizadas del proceso de sinterización: Inicial (formación de cuellos), Intermedia (Densificación y crecimiento de granos) y final (cerramiento de la porosidad abierta).

Etapas inicial: En esta etapa las partículas comienzan a unirse entre sí mediante la formación de cuellos en los puntos de contacto. Los granos no aumentan considerablemente su tamaño y la contracción macroscópica de la muestra es inapreciable, ver figura 23. Los siguientes mecanismos pueden llevarse a cabo durante esta primera etapa de sinterización:

- Reordenamiento
- Formación de cuellos o puentes entre partículas.

- Se presentan enlaces en los contactos entre las partículas.
- Formación de los límites de grano
- Suavizado de la superficie de las partículas
- Redondeo de los poros abiertos interconectados
- Difusión de dopantes segregados
- Disminución de la porosidad (< 12 %)

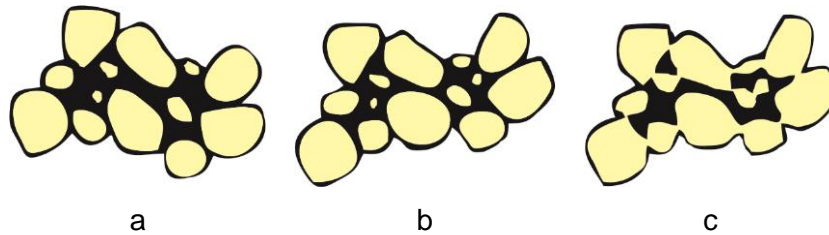


Figura 23. Cambios durante la etapa inicial de la sinterización. a) Aglomerado de partida. b) Reordenamiento. c) Formación de cuellos.

Etapa intermedia: Se observa un crecimiento de los granos del material, los cuellos se engrosan redondeando los espacios vacíos. Los efectos macroscópicos más visibles son la contracción de la muestra y una reducción significativa de la porosidad abierta con aumento en la densidad aparente del material, ver figura 24. Produciéndose los siguientes mecanismos:

- Se produce una contracción de los poros abiertos por intersección con los límites de grano.
- Crecimiento de cuellos.
- Crecimiento lento de granos.
- Alta contracción (Densificación). La porosidad decrece significativamente.
- Los poros comienzan a tener forma esférica y aislarse

- Fase continúa de poros.

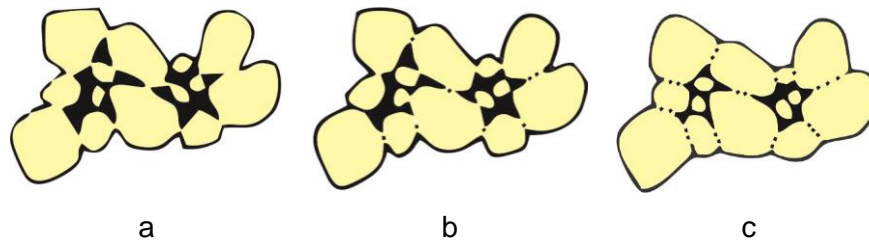


Figura 24. Cambios durante la segunda etapa de la sinterización. a) Crecimiento de cuellos. b) alargamiento de bordes grano. c) Crecimiento de grano y contracción del volumen.

Etapa final: Los poros adquieren una forma esférica y se aíslan de la masa de la pieza. La velocidad de sinterización disminuye. En este punto si el crecimiento del grano es muy rápido, las fronteras de grano pueden moverse más rápido que los poros dejando así los poros aislados dentro de un grano. Como el grano sigue creciendo y el poro está cada vez más lejos del borde se disminuye la posibilidad de eliminación del poro. Ver figura 25.

Las fronteras curvas de los granos se mueven de tal modo que posean un radio de curvatura más grande, es decir, se enderezan. Esto sólo puede lograrse por el crecimiento de los granos. Los granos más pequeños tienen un radio de curvatura más pequeño y, por tanto, más energía motriz para moverse, cambiar de forma, y hasta ser consumido por los granos más grandes. La etapa final se puede dividir en 2:

Final 1. En las que se pueden apreciar las siguientes características:

- La densidad es aproximadamente el 92 % de la teórica
- Intenso crecimiento de granos.
- Fase discontinua de poros (Formación de porosidad cerrada).
- Se produce una contracción de los poros a un tamaño limitado o incluso desaparecen.
- Eliminación de poros en las juntas de grano.

- En general hay movilidad de poros y borde de grano.

Final 2

- Aparecen rápidamente granos mucho mayores.
- Contracción lenta de los poros que se encuentran en el interior de los granos grandes.

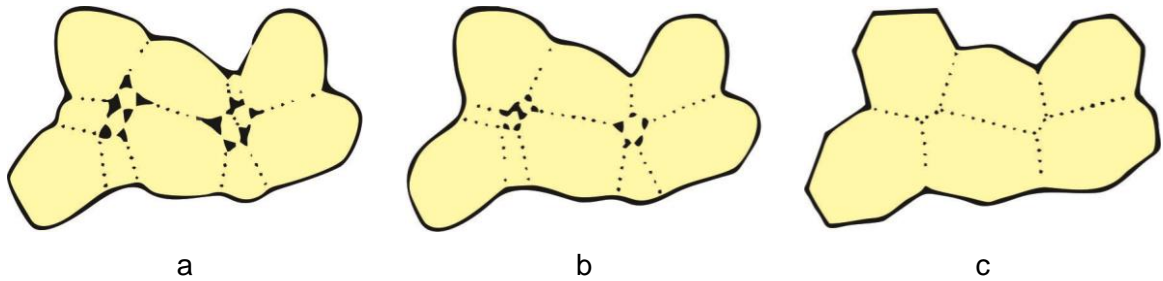


Figura 25. Cambios durante la etapa final de la sinterización. a) Crecimiento de granos y porosidad cerrada. b) Se reduce aún más la porosidad y los granos continúan creciendo. c) Se elimina la porosidad.

3.5.2 Energías motrices en la sinterización

La sinterización conlleva a la disminución de la energía libre de un sistema, las fuerzas motrices que llevan a esto pueden clasificarse en tres:

1. Energía libre de superficie,
2. Presión aplicada externamente,
3. Reacción química.

3.5.2.1 Energía libre de superficie (γ):

Es la energía necesaria para aumentar la superficie de un sólido por unidad de área. Al interior las moléculas están en el mínimo estado de energía debido a que las fuerzas de

atracción se cancelan entre ellas, en la superficie las moléculas están con un desbalance energético debido a que se tiene más moléculas ejerciendo una fuerza al interior del sólido lo que les brinda un mayor estado energético. Si se quiere llevar una molécula desde el interior del sólido hasta la superficie será necesario realizar un trabajo, por consiguiente las moléculas ubicadas en la superficie poseen una mayor energía potencial. La energía debida a las fuerzas atractivas de todas las moléculas que se encuentran en la superficie recibe el nombre de energía superficial. Se define la energía superficial específica como:

$$\gamma = \frac{dE_T}{dA} \quad (5)$$

Donde:

E_T = Energía superficial de todo el cuerpo

A = Superficie total del cuerpo

Ahora, si el sólido es homogéneo se tiene que:

$$E_T = \gamma \int dA \quad (6)$$

De donde se puede deducir que al pasar de un sólido de grandes dimensiones a uno de menor dimensión la energía superficial aumenta. Podemos citar el ejemplo de tener una roca grande que es partida en pedazos pequeños, los cuales resultan tener más energía total en conjunto ya que poseen más área superficial.

Ahora, cómo la fuerza motora macroscópica de la sinterización es la reducción del exceso de energía existente en las superficies, se plantean dos caminos para que esto suceda:

1. Eliminación de intercaras sólido/gas seguido por un crecimiento de grano y/o
2. Incremento del tamaño medio de las partículas

Esto puede representarse mediante la siguiente expresión:

$$\Delta(\gamma A) = A\Delta\gamma + \gamma\Delta A \quad (7)$$

Donde:

γA = Energía interfacial total de un polvo

γ = Energía de superficie específica

A = Área total de la superficie

$\Delta\gamma$ = Cambio de la energía de superficie debida a la densificación

El primer término de esta ecuación se interpreta como la densificación de los granos, en donde los granos se acercan unos a otros y el área de cada uno permanece constante (cambio en la energía superficial). El segundo término es llamado engrosamiento y se asocia al aumento del tamaño de grano (su área superficial cambia), figura 26.

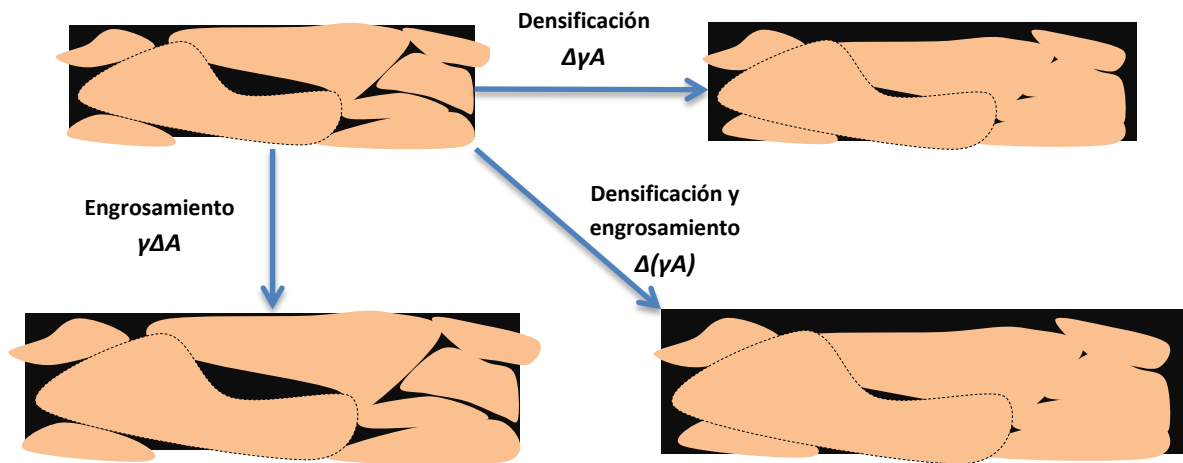


Figura 26. Fenómeno básico que ocurre en la sinterización.

Las cinéticas para cada uno de estos mecanismos determinan la microestructura al final de la sinterización: si se tiene que la densificación predomina, se tendrá una porosidad más reducida, con poros más pequeños y aislados, ahora si el engrosamiento tiene lugar antes de la densificación poros y granos tienden a ser más grandes.

Este comportamiento se ilustra mejor en graficas llamadas curvas de tamaño de grano en función de la densidad, ver figura 27. En la mayoría de los casos los materiales siguen el camino asociado a la curva (engrosamiento + densificación), en donde la densificación y el engrosamiento ocurren simultáneamente.

Ahora si se quiere obtener densidades cercanas a las teóricas, el engrosamiento tendría lugar solo cuando la mayor parte de la contracción haya ocurrido, esto se dá en la curva (Densificación → Engrosamiento).

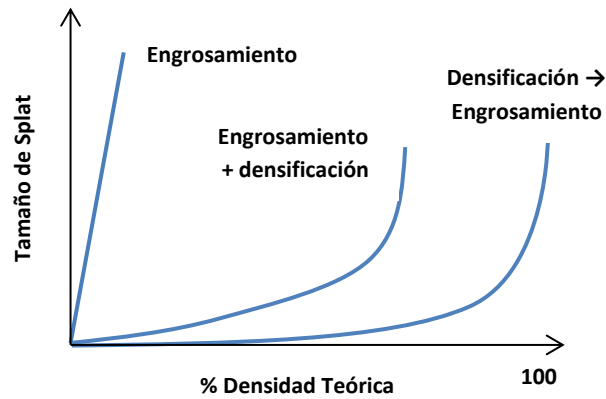


Figura 27. Trayectoria de tamaño de grano vs densidad [39].

El estado final de energía del material está determinado por la suma de energías de las juntas de grano (de idéntica naturaleza), de las juntas de fase (granos de diferente naturaleza) y de la porosidad residual.

3.5.2.2 Tensión Superficial (σ):

Es la componente perpendicular de la fuerza por unidad de longitud ejercida tangencialmente a una línea cualquiera de la superficie. La tensión superficial disminuye con la temperatura ya que las fuerzas de cohesión también disminuyen. No depende del área de la superficie, si de la presencia de impurezas, de la forma y del espesor de la superficie.

Presión debida a la curvatura de la superficie

Consideremos una lamella en forma esférica en donde cada uno de los hemisferios está en equilibrio, ahora aislamos uno de los hemisferios. La fuerza que actúa sobre el

perímetro de la sección de corte debido la tensión superficial será $2\pi R\sigma$ que es equilibrada por un diferencial de presión $\Delta P = P - P_0$ que actúa sobre el área del hemisferio, ver figura 28. Esto se representa en las siguientes ecuaciones:

$$2\pi R\sigma = (p - p_0)\pi R^2 \quad (8)$$

$$p - p_0 = \frac{2\sigma}{R} \quad (9)$$

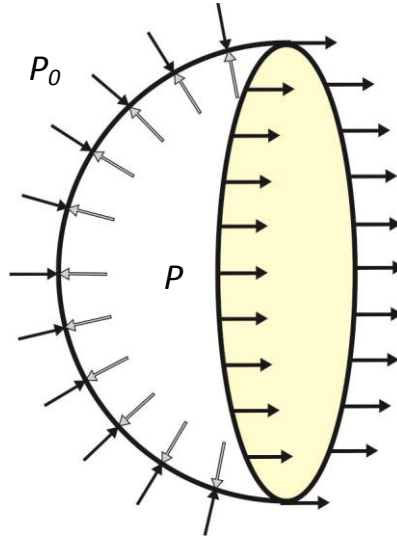


Figura 28. Esfuerzos para un hemisferio esférico

Debido a que la presión la presión P al interior de la gota es mayor que la presión P_0 ejercida por el medio circundante. De este resultado (9) podemos concluir que si la tensión superficial permanece constante (temperatura constante) y se tienen dos gotas de diferente radio en contacto, la de mayor radio (menor presión P) absorbe a la de menor radio (mayor presión P) a este fenómeno se le llama coalescencia. Esto se debe a que la presión interna es mayor cuanto menor sea el radio.

Ahora, si la superficie curva no es esférica como es el caso de la mayoría de las lamellas ver figura 29, la relación del diferencial de presión respecto a los radios se demuestra de la siguiente forma:

$$L_1 = 2r_1\alpha \quad (10) \quad L_2 = 2r_2\beta \quad (11)$$

$$\gamma = \frac{F_1}{L_2} \quad (12) \quad \gamma = \frac{F_2}{L_1} \quad (13)$$

$$F_{A1} = 2F_1 \sin \alpha \quad (14) \quad F_{A2} = 2F_2 \sin \beta \quad (15)$$

$\sin \alpha \approx \alpha$ para $\alpha \ll$

$$F_T = F_{A1} + F_{A2} = 2\gamma L_2 \alpha + 2\gamma L_1 \beta = 2\gamma(L_1 \beta + L_2 \alpha) \quad (16)$$

Remplazando (10) y (11) en (16), tenemos:

$$F_T = \gamma \left(\frac{L_2 L_1}{r_1} + \frac{L_2 L_1}{r_2} \right) = \gamma L_1 L_2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (17)$$

La fuerza en el punto p de la superficie τ debida a la tensión superficial es:

$$F_T = \gamma ds \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (18)$$

Con, $ds=L_1 L_2$

El diferencial de presión en el punto P en cada una de las caras de la superficie, se representa así:

$$\Delta P = \frac{dF}{ds} \quad (19)$$

Remplazando (18) en (19), tenemos:

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (20)$$

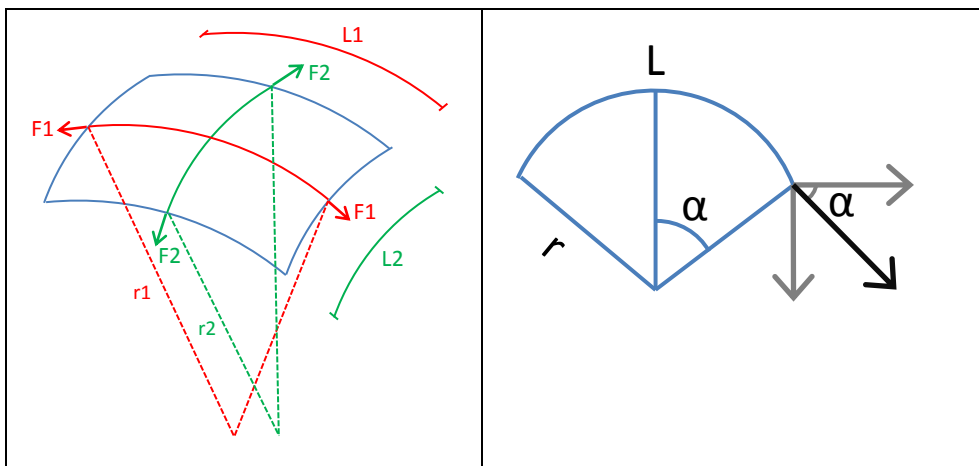


Figura 29. Diagrama de fuerzas para superficies curvas

La ecuación (20) es la presión capilar en el punto p, ahora si $r_1=r_2=\infty$ la superficie es plana y la presión en cada lado de la superficie es igual, la presión en el lado cóncavo siempre será mayor que en el lado convexo.

Efecto de la curvatura sobre las vacancias

Las vacantes son defectos de la estructura contenidos en una red cristalina, tales defectos pueden ser el resultado de un empaquetamiento imperfecto durante la cristalización primaria (solidificación) o puede originarse al desplazar átomos en posiciones de baja energía a alta energía debido al aumento de vibraciones térmicas que se dan a altas temperaturas.

En equilibrio el número de vacantes está determinado por la temperatura de forma exponencial, así:

$$N_V = N \exp\left(-\frac{Q_V}{kT}\right) \quad (21)$$

En donde:

N_V = Número de vacantes

N = Número total de lugares ocupados por el átomo

Q_V = Energía de activación (energía vibracional requerido para la formación de una vacante)

K = Constante de Boltzman

T = Temperatura absoluta en grados kelvin

Esta ecuación solo es válida para cualquier punto de un sólido cristalino limitado por una superficie plana, además, el volumen elemental del sólido debe de estar lejos de la superficie. Ahora, si por el contrario la superficie no es plana, el volumen se encuentra situado cerca de la superficie y la relación ΔC (concentración en equilibrio - Concentración de vacantes) será función de los radios de curvatura, ver figura 30.

El valor de ΔC esta expresado por la ecuación de Kevin Thompson:

$$\ln \frac{C}{C_V} = -\frac{\gamma V_m}{RT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (22)$$

En donde:

Y = Energía superficial específica

r_1, r_2 = Radios de curvatura en el punto considerado de la superficie.

$R = kN_A$ = Constante de los gases perfectos (8.3144J/mol.K)

V_m = Volumen ocupado por un mol de materia (volumen molar, $V_m = N_A V_a$ siendo N_A el número de avogadro y V_a es el volumen atómico).

C_V = Constante de vacantes

Si aplicamos la formula anterior a dos partículas con forma de elipsoide en proceso de sinterización se tiene:

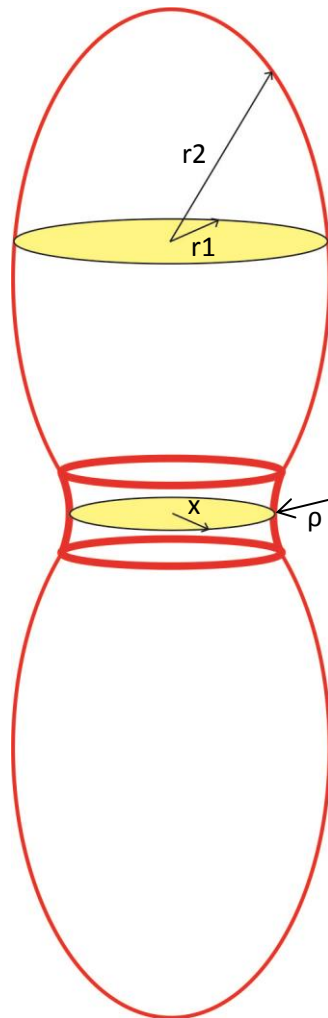


Figura 30. Modelo de sinterización para dos elipsoides.

1. En la proximidad de la zona de unión o puente:

$$\ln \frac{C}{C_V} = -\frac{\gamma V_m}{RT} \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{\rho} \right) \quad (23)$$

Como $C = C_V + \Delta C$ y suponiendo que $x \gg \rho$ se tiene que:

$$\ln \left(\frac{C_V + \Delta C}{C_V} \right) = \ln \left(1 + \frac{\Delta C}{C_V} \right) = \frac{\gamma V_m}{RT} \left(\frac{1}{\rho} \right) \quad (24)$$

Suponiendo $C_V \gg \Delta C$ se tiene que:

$$\ln \left(1 + \frac{\Delta C}{C_V} \right) \cong \frac{\Delta C}{C_V} \quad (25)$$

$$\frac{\Delta C}{C_V} = \frac{\gamma V_m}{RT\rho} = \frac{\gamma V_a}{kT\rho} \quad (26)$$

2. En un punto cualquiera de las superficies de los elipsoides:

$$\ln \frac{C}{C_V} = -\frac{\gamma V_m}{RT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (27)$$

Como $C = C_V + \Delta C$

$$\ln \left(\frac{C_V + \Delta C}{C_V} \right) = \ln \left(1 + \frac{\Delta C}{C_V} \right) \quad (28)$$

Suponiendo $C_V \gg \Delta C$ se tiene que:

$$\ln \left(1 + \frac{\Delta C}{C_V} \right) \cong \frac{\Delta C}{C_V} \quad (29)$$

Se obtiene:

$$\frac{\Delta C}{C_V} = -\frac{\gamma V_m}{RT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (30)$$

Despejando C_V

$$C_V = -\frac{\Delta C k T r}{2\gamma V_a} \quad (31)$$

Se concluye que en la proximidad de superficies cóncavas ($r < 0$) existe un exceso de vacantes y para la superficies convexas un déficit, este gradiente de vacantes entre las superficies cóncavas y convexas genera un flujo de vacantes desde los cuellos a las partículas (Difusión de estado sólido), ver figura 31.

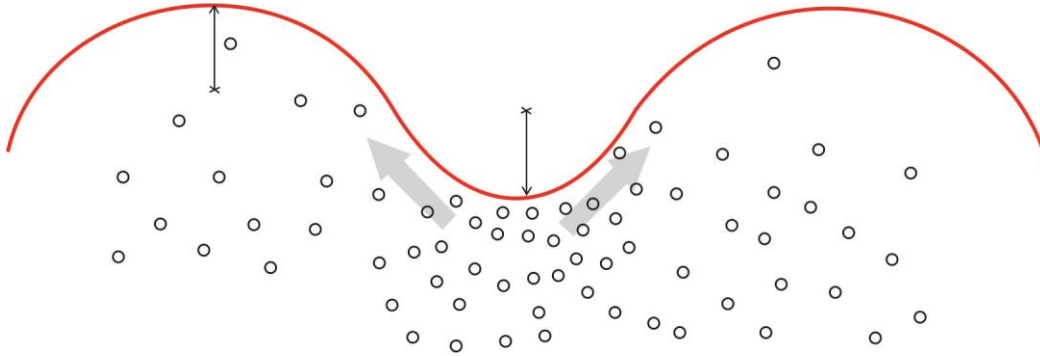


Figura 31. Distribución de vacancias en superficies cóncavas y convexas

3.5.2.3 Energía asociada a la existencia de una fase en estado vapor.

En un sistema de *TBC*, la capa externa comprende una fase sólida (matriz) y una fase vapor (poros). Ya que la superficie de los *lamellas* no es plana, la presión de vapor en equilibrio con el sólido cambia en función de la curvatura y toma el valor de P_1 establecido por la fórmula de Gibbs-Thompson:

Si $P_1 = P_0 + \Delta P$ se tiene que,

$$\ln \frac{P_1}{P_0} = \frac{\gamma V_m}{RT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (32)$$

En donde:

γ = Energía superficial específica

r_1, r_2 = Radios de curvatura en el punto considerado de la superficie.

$R = kN_A$ = Constante de los gases perfectos (8.3144 J/mol.K)

V_m = Volumen ocupado por un mol de materia (volumen molar, $V_m = N_A V_a$ siendo N_A el número de Avogadro y V_a es el volumen atómico).

Si aplicamos la fórmula anterior a dos partículas elípticas en proceso de sinterización se tiene:

1. En la proximidad de la zona de unión (Puente)

$$\ln \frac{P_1}{P_0} = \frac{\gamma V_m}{RT} \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{\rho} \right) \quad (33)$$

Como $P_1 = P_0 + \Delta p$ y suponiendo que $x \gg \rho$ se tiene que:

$$\ln\left(\frac{P_0+\Delta P}{P_0}\right) = \ln\left(1 + \frac{\Delta P}{P_0}\right) = \frac{\gamma V_m}{RT} \left(\frac{1}{\rho}\right) \quad (34)$$

Suponiendo $P_0 \gg \Delta P$ se tiene que:

$$\ln\left(1 + \frac{\Delta P}{P_0}\right) \cong \frac{\Delta P}{P_0} \quad (35)$$

$$\frac{\Delta P}{P_0} = -\frac{\gamma V_m}{RT\rho} = -\frac{\gamma V_a}{kT\rho} \quad (36)$$

Despejando ΔP

$$\Delta P = -\frac{P_0 \gamma V_m}{RT\rho} \quad (37)$$

$$\text{Y como } \frac{P_0 \gamma V_m}{RT\rho} = 1$$

$$\Delta P = -\frac{\gamma}{\rho} \quad (38)$$

2. En un punto cualquiera (N) de las superficies de los elipsoides:

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{\gamma V_m}{RT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \quad (39)$$

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \quad (40)$$

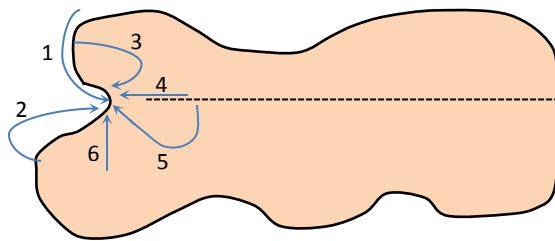
Se concluye que para las regiones cercanas al cuello ($r < 0$) la presión de equilibrio es menor que en las proximidades de la partícula ($r > 0$), por lo tanto, energéticamente es favorable el transporte de materia desde la superficie de las partículas a la superficie del cuello, mecanismo que se conoce con el nombre de evaporación-condensación.

3.5.3 Mecanismos de sinterización

Se establecen 6 mecanismos de transporte de materia para estado sólido por difusión, la distinción principal se da al tener o no una densificación. Si el mecanismo tiene como fuente de materia la superficie y el sumidero el cuello, este no puede conducir a la densificación debido a que no permite que los centros de las partículas se acerquen.

Evaporación-condensación, difusión superficial y difusión a través de la red cristalina desde la superficie a los cuellos son ejemplos de mecanismos que no conducen a la densificación, sin embargo, estos mecanismos conllevan a la formación de cuellos de partículas y cambios en la morfología de los poros, mas no en el porcentaje de poros. Por esta razón, la difusión superficial es el mecanismo predominante en las etapas iniciales de la sinterización, difusión en volumen y difusión intergranular se van haciendo más importantes conforme avanza la sinterización y es la responsable de la disminución de la porosidad y del cambio en la morfología de los poros. La difusión del borde grano es el mecanismo predominante en la densificación. Estos dos mecanismos pueden operar en serie o en paralelo.

El proceso difusional entre el cuello y una partícula puede ser analizado cómo el flujo de átomos debido al gradiente existente o a él contraflujo de vacantes. La materia puede difundirse desde la superficie de una partícula, del interior de la partícula y del límite de grano, por difusión superficial, difusión volumétrica o difusión intergranular, ver figura 32.



	CAMINO DIFUSIONAL	FUENTE DE MATERIA
1	Difusión superficial	Superficie
2	Transporte vapor	Superficie
3	Difusión a través de red cristalina	Superficie
4	Difusión de frontera	Límite de grano
5	Difusión a través de red cristalina	Límite de grano
6	Difusión a través de red cristalina	Dislocaciones

Figura 32. Mecanismos de transporte de materia durante la sinterización

3.5.3.1 Difusión a través de la red cristalina

La difusión de red se da por el movimiento de defectos (vacantes o intersticiales) a través de ella. Un átomo ocupando un sitio de red normal puede cambiar su lugar con una vacante. El movimiento del átomo es opuesto al de la vacante, sin embargo, los coeficientes de difusión de los átomos y de las vacantes aunque están relacionados no son iguales. Un átomo solo puede saltar si la vacante está localizada en sitio de red adyacente, ahora la vacante puede moverse a cualquiera de los sitios adyacentes más cercanos. El coeficiente de difusión atómica y el coeficiente de difusión de vacantes están relacionados por la siguiente expresión:

$$D_a = C_v D_v \quad (41)$$

Donde:

D_a = Difusión de átomos

C_v = Concentración de vacantes

D_v = Difusión de vacantes

La concentración de vacantes está determinada por la temperatura, el soluto y la atmósfera.

Ahora, si los átomos son lo suficientemente pequeños pueden moverse a sitios intersticiales vecinos, la relación para éste es análoga a la anterior:

$$D_a = C_i D_i \quad (42)$$

Donde:

D_a = Difusión de átomos

C_i = concentración de sitios intersticiales

D_i =Coeficiente de difusión intersticial.

3.5.3.2 Difusión Superficial

En el mecanismo de difusión superficial se puede suponer que las vacantes se difunden superficialmente desde el cuello a la superficie de la esfera, lo que genera un contra flujo de átomos con igual magnitud que el flujo de vacantes. La cinética del proceso en el cuello se determina mediante la siguiente expresión:

$$\frac{dV}{dt} = J_e A \quad (43)$$

Donde:

dV/dt : Variación de volumen en el cuello por unidad de tiempo

J_e = flujo de vacantes que abandonan el cuello por unidad de superficie y de tiempo.

A: superficie atravesada por el flujo de vacantes, por simplicidad se toma una corona circular de radio x y espesor δ_s .

El flujo de vacantes puede ser expresado mediante la primera ley de Fick, con el supuesto que las vacantes se distribuyen por mitades para cada una de las esferas, así:

$$\frac{J_e}{2} = -D \frac{\Delta C}{X_1} \quad (44)$$

Donde:

D: Coeficiente de difusión de las vacantes

$\Delta C/X_1$: Coeficiente de difusión de vacantes

3.5.3.3 Difusión en volumen

Al igual que el anterior se basa en el gradiente de vacantes, la única diferencia es que la difusión se da al interior del volumen del grano. La ecuación que rige el proceso es análoga a la anterior.

3.5.3.4 Difusión en volumen desde borde de grano al cuello

La materia es transportada desde el límite de grano o frontera de grano al cuello por difusión por volumen. La velocidad con que se difunde la materia desde el grano es igual a la velocidad de acumulación de materia en el cuello. Para obtener una ecuación cinemática que represente las dinámicas, se asume un modelo de dos esferas secantes, ver figura 33. En donde se supone una superficie de contacto de radio X resultado de la sinterización de las dos esferas de radio r . Para este caso se tiene que el cuello formado tiene las siguientes relaciones:

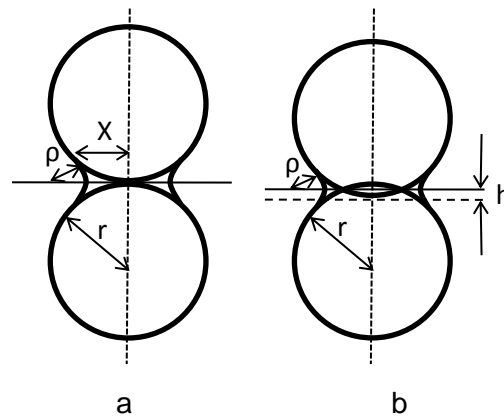


Figura 33. Parámetros geométricos para el modelo de dos esferas. a) Mecanismos que no densifican. B). Mecanismos que densifican

$$\rho = \frac{X^2}{4r} \quad A = \frac{\pi^2 X^3}{2r} \quad V = \frac{\pi X^4}{4r} \quad (45)$$

ρ = Radio del cuello

A = Área superficial del cuello

V = Volumen del cuello

El flujo de vacancias (j) está dado por la ley de Fick:

$$J_a = \frac{D_V}{\Omega} \frac{dC_V}{dx} \quad (46)$$

En donde:

D_V : Coeficiente de difusión de vacantes

Ω : Volumen de un átomo o vacante

dC_V/dx : gradiente de concentración de vacantes (En una dimensión)

C_V : Fracción de lugares de red ocupados por vacantes

El gradiente de concentración de vacantes entre el cuello y la partícula se define como:

$$\Delta C_V = C_V \frac{\gamma \Omega}{kT\rho} = C_V \frac{\gamma a^3}{kT\rho} \quad (47)$$

Siendo $\Omega=a^3$ el volumen atómico de la vacante que difunde.

Por otro lado la cantidad de volumen de materia que entra al cuello por unidad de tiempo está determinado por:

$$\frac{dV}{dt} = J_a A_{gb} \Omega \quad (48)$$

Donde:

A_{gb} = Área de sección transversal en donde tiene lugar la difusión. Se asume que el espesor δ_{gb} en el límite de grano es constante, y se tiene que $A_{gb}= 2\pi X\delta_{gb}$ en donde X es el radio de cuello.

Operando matemáticamente se obtiene la ecuación cinemática:

$$\frac{X}{a} = \left(\frac{96D_{gb}\delta_{gb}\gamma_{sv}\Omega}{kTa^4} \right)^{\frac{1}{6}} t^{\frac{1}{6}} \quad (49)$$

En donde:

D_{gb} = Difusión de límite de grano.

γ_{sv} : Energía específica superficial de grano

La resistencia mecánica, conductividad térmica y eléctrica, y otras propiedades del sistema están relacionadas con la relación X/a.

Al ser un mecanismo que densifica, se puede expresar una contracción lineal como el cociente entre cambio de la longitud y la longitud inicial. De la figura 33 podemos deducir:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = -\frac{h}{a} = -\frac{r}{a} = \frac{X^2}{4a^2} \quad (50)$$

Donde h es la mitad de la distancia de interpenetración de las esferas.

Y usando la ecuación para la dinámica se obtiene:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \left(\frac{3D_{gb}\delta_{gb}Y_{sv}\Omega}{2kT a^4} \right)^{\frac{1}{3}} t^{\frac{1}{3}} \quad (51)$$

De las dos ecuaciones anteriores se puede concluir, que el crecimiento del cuello aumenta en un factor de 1/6 con el tiempo y la contracción a la 1/3 en la potencia del tiempo. Graficando la ecuación de la contracción y tomando como parámetro la temperatura se puede determinar que el factor dominante en la sinterización es, la temperatura.

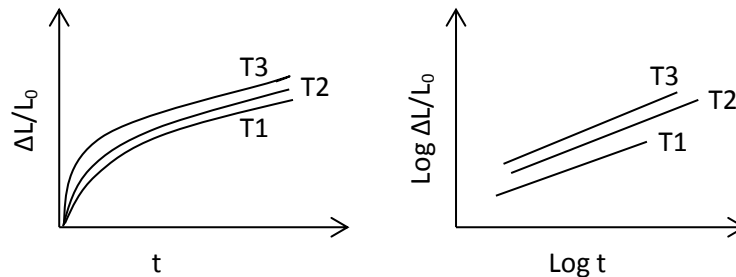


Figura 34. Leyes de contracción de un aglomerado para un mecanismo de sinterización por difusión. $T_3 > T_2 > T_1$

Aunque el tamaño de partícula no está incluido en las ecuaciones anteriores, este factor afecta la cinética de sinterización. Partículas más finas pueden sinterizarse más rápidamente y a menor temperatura se generan aglomerados de partículas más gruesas. La forma de las partículas también puede afectar la sinterización; partículas planas o alargadas generan poros anchos o de geometría irregular.

Otra variable importante que afecta el proceso de sinterización es el coeficiente de difusión, este varía exponencialmente además de ser dependiente de la temperatura y la composición del material, así:

$$D = D_0 e^{\frac{-Q}{kT}} \quad (50)$$

Donde:

Q: es la energía de activación

De donde se puede concluir al aumentar la temperatura aumenta el coeficiente de difusión y por tanto la velocidad de difusión.

3.6 Caracterización microestructural de poros en recubrimientos de barrera térmica.

Porosimetría por intrusión mercurio (*MIP, Mercury Intrusion porosimetry*), adsorción de agua (*WA Water Adsorption*) y picnómetro de helio (*HP, Helium Pycnometry*) son algunas de las principales técnicas que se utilizan en la caracterización de patrones geométricos para poros, lamellas, grietas, fases, intercaras y demás. Las principales ventajas y desventajas de estas técnicas se presentan a continuación:

Porosimetría por intrusión de mercurio: Entrega información volumétrica de la porosidad. Se pueden identificar tamaño de poros, forma de poros, conectividad, y área superficial, sin embargo, debido a que no puede penetrar poros cerrados la porosidad total no puede ser medida con esta técnica. En numerosas investigaciones se ha utilizado satisfactoriamente esta técnica [23],[40],[41],[42].

Picnómetro de helio: Detecta porosidad abierta y cerrada, pero no cuantifica tamaño de poros o distribución.

Microtomografía computarizada: Es una técnica en donde se obtiene imágenes en tres dimensiones con la gran ventaja de ser no destructiva. Se puede cuantificar porcentaje de porosidad, tamaño de poro, área superficial y conectividad en los poros.

Small Angle Neutron Scattering (SANS): Esta avanzada técnica revela poros *interlamellas*, *intralamellas*, y globulares además de su orientación y distribución [43]. Durante la operación del SANS, neutrones monocromáticos se hacen pasar a través de la muestra y los electrones dispersados son adquiridos con un detector. Sin embargo, esta técnica no cuantifica poros mayores a 2 μm .

Análisis digital de imágenes: El tratamiento digital de imágenes permite medir poros cerrados y abiertos, sin embargo no distingue entre los dos. Permite cuantificar el número de poros, tamaño, morfología y ubicación, pero estos resultados pueden ser significativamente influenciados por el tipo de segmentación.

En la década de los años noventa aprovechando el gran auge que los computadores tuvieron debido a un gran salto en el desarrollo de la electrónica, Fowler y colaboradores, demostraron que mediante el análisis digital de imágenes se puede detectar y medir poros y grietas en recubrimientos de barrera térmica con un nivel de confianza del 95% [44].

En 1987 Funke y colaboradores, examinaron recubrimientos de barrera térmica con análisis de imágenes y porosimetría de mercurio encontrando grandes diferencias en el porcentaje total de la porosidad. Aunque para poros pequeños y microgrietas el porosímetro de mercurio es confiable, este falla en poros con un radio mayor a 60 μm . Caso contrario sucede con el análisis de imágenes en donde los poros grandes son fácilmente cuantificados, pero defectos muy pequeños no son tenidos en cuenta [20].

Un año después (1988) Mailhot y colaboradores, estudiaron películas aplicadas por plasma con micrografías tomadas mediante un microscopio electrónico de barrido. Aprovechando las diferencias en contraste propias del detector de electrones retroproyectados obtuvieron micrografías a 500X que fueron segmentadas con algoritmos automáticos para detectar poros, adicional a esto utilizaron factores de forma como criterio para filtrar mejor la información obtenida. Ahora no solo defectos son medidos con esta técnica, óxidos, intercaras, espesor del recubrimiento y tamaño de grano *interlamellas* han sido caracterizados mediante la segmentación en escala de gris y parámetros morfológicos [45].

Imágenes a color también se utilizan para obtener información de los recubrimientos, en el 2003 Zhu y colaboradores, obtuvieron información del porcentaje de área y distribución de óxidos, cobre, acero y poros con imágenes en RGB de un recubrimiento aplicado por *Arc Sprayed Coating* [46]. Leigh y Berndt asumieron poros elípticos y determinaron la distribución en forma y tamaño usando análisis cuantitativo estereológico en recubrimientos formados con *Water-Stabilized Plasma-Spray Al₂O₃-13 wt%TiO₂*.

3.7 Banco de pruebas para recubrimientos tipo TBC

Trabajos experimentales se han realizado con el fin de evaluar las propiedades morfológicas y microestructurales de los materiales utilizados en los recubrimientos de una turbina a gas, además su modificación durante el servicio, plantea las bases para el desarrollo de nuevos materiales y cambios en las técnicas de deposición.

Pruebas de laboratorio se realizan buscando modificar los recubrimientos de manera controlada, el principal interés se centra en someter a tratamientos térmicos, desgaste erosivo por el impacto de partículas y la transmisión de momentum con flujos de aire supersónicos y altas temperaturas.

Cuando un material es sometido a un gradiente de temperatura o cuando un material compuesto por dos o más materiales es sometido a altas temperaturas, las diferencias en los coeficientes de expansión y los calentamientos no uniformes conceden características especiales, las cuales han sido objeto de estudio en aeronaves de alta velocidad, motores DIESEL y sistemas de generación de energía eléctrica.

Una de las primeras investigaciones en laboratorio sobre componentes de turbinas en aviones se publicó en 1938 en la literatura alemana y luego fue descrita por Bentele y colaboradores [47], la prueba consistió en ciclos de 1 minuto de calentamiento por combustión de gas a alta presión y 3 minutos de enfriamiento a temperatura ambiente. Otro estudio de ciclos térmicos, se realizó en laboratorio para materiales aeronáuticos en 1950 por Whitman et al, las pruebas buscaban evaluar la deformación y agrietamiento en aleaciones utilizadas en una tobera, para lo cual construyeron un equipo que sometiera las muestras a choque térmico [48]. Con la necesidad de validar teorías en la predicción de vida en materiales sometidos a fatiga térmica Kamiya et al, investigadores de los laboratorios de TOYOTA construyeron en 1979, una máquina para probar muestras cilíndricas de varios materiales, entre los cuales se encuentra barras de zircona estabilizada con itria, el calentamiento se realizó mediante resistencias eléctricas y el enfriamiento por inmersión de la muestra en agua [49], si bien el proceso cuenta con un sistema automatizado por medio de un actuador hidráulico, no es posible controlar su calentamiento y enfriamiento los cuales quedan sujetos a condiciones fijas, además de no reportar las temperaturas en las muestras.

Dentro de los métodos más utilizados para el sometimiento de muestras a altas temperaturas inclusive con gradiente térmico entre la capa cerámica y el sustrato es el de someter calentamiento mediante un láser de CO₂. En 1995 C.Y. Jian et al investigaron el daño producido en la capa externa de un recubrimiento compuesto de circonita estabilizada con itria al 8%, al ser calentado hasta 1250°C por 5 minutos y refrigerado por convección forzada hasta temperatura ambiente. Al igual que en la mayoría de las investigaciones la lectura de la temperatura en el cerámico se obtuvo por medio de un pirómetro infrarrojo y la temperatura del sustrato mediante un termopar de contacto [50]. El calentamiento por láser también ha sido utilizado por otros investigadores para correlacionar el crecimiento de grietas, el desprendimiento de la capa externa, cambios en la conductividad térmica etc. [50],[51],[52],[53],[54]. Si bien la temperatura de calentamiento por láser puede ser controlada por la potencia de equipo, la temperatura máxima o de mantenimiento durante el ciclo se alcanza en tan solo un par de segundos lo cual no reproduce el calentamiento de la capa externa de un recubrimiento de una turbina a gas para la generación de energía eléctrica donde se tiene un orden de magnitud de horas. Para la homogenización de la temperatura sobre la muestra se hace necesario lentes, si estas no están incluidas en el experimento, se pueden dar gradientes térmicos sobre la superficie de la capa externa con una distribución gaussiana lo cual no es deseado. Un método tradicional para el tratamiento térmico es el de calentar por medio de resistencias eléctricas en el hogar de una mufla, para luego ser retiradas y enfriadas por convección forzada o natural en fluidos como aire o agua. A. Nusair Khan et al sometieron muestras de *TBC* a ciclos térmicos mediante este método buscando acelerar el proceso de delaminación de la capa externa [55], a diferencia del láser la temperatura se distribuye uniformemente, este tipo de enfriamiento también ha sido utilizado por otros investigadores [56]. Buscando mejorar las pruebas de fatiga térmica N. Mesrati et al realizaron ensayo en un equipo diseñado para tal fin, donde la transferencia de la muestra de la zona caliente a la zona fría se hace por medio de un actuador neumático, en el enfriamiento se realizó una caracterización del recubrimiento mediante emisión acústica y ultrasonido. Para este equipo el proceso ya es automático, esto es deseado ya que las variables involucradas no dependen de un operario. Dentro de los equipos robustos construidos para la simulación de desgaste en recubrimientos cerámicos, la Universidad Cranfield desarrolló una maquina donde además de poder variar la temperatura, se incluye el desgaste erosivo por impacto de partículas a alta

velocidad, estas condiciones se acercan a las condiciones de operación de un turbina real [57].

En una turbina la temperatura de los gases es uno de los parámetros más importantes, temperaturas muy altas deterioran rápidamente la vida de la turbina o puede ocasionar una falla catastrófica. La temperatura medida en el exhosto se utiliza para estimar la temperatura de entrada y de partes intermedias. Con un gran número de sensores se puede representar de manera más precisa la temperatura media de los gases y su perfil, además también es posible localizar con precisión daños o perturbaciones mediante cambios en los perfiles de temperaturas.

Al aumentar la temperatura del metal se propicia la deformación progresiva o *creep*, la temperatura de gases de escape aumenta cuando la temperatura ambiente es alta, para mantener la temperatura en niveles seguros cuando la temperatura exterior es muy elevada, se disminuye la potencia.

Un ciclo o corrida normal para que una turbina generadora de electricidad pueda interconectarse eléctricamente, se puede tardar alrededor de 11 horas. En la figura 35 se puede observar el perfil de temperatura medido en el exhosto de una turbina GE 7FA. El tiempo empleado para alcanzar una temperatura estable debe ser alrededor de 6 horas, debido a restricciones de la turbina GE 7FA la tasa de calentamiento mostrada en la figura 35 no es constante y la presencia de escalones se hace necesaria. Una vez alcanzada la temperatura de sostenimiento, la potencia generada resulta ser la adecuada para interconectar la turbina al sistema eléctrico.

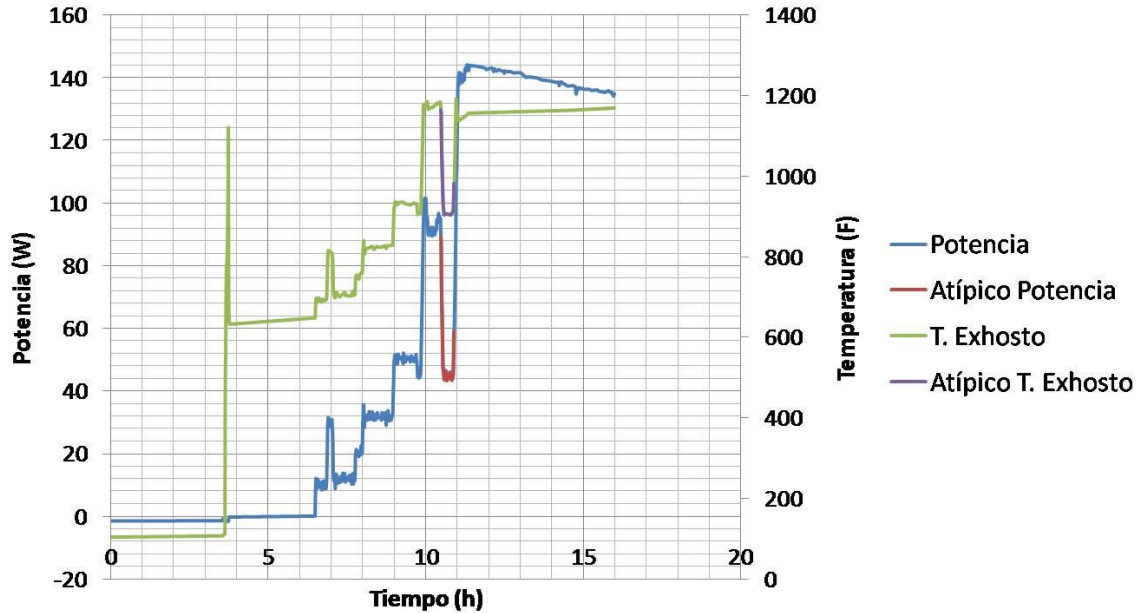


Figura 35. Potencia y temperatura para un arranque normal de una turbina GE 7FA

En situaciones especiales o de emergencia donde se solicita que la turbina entre en su punto de operación rápidamente, se tiene que el tiempo para alcanzar la temperatura estacionaria se reduce en una sexta parte, es decir la turbina debería de estar preparada para entregar energía eléctrica en una hora.

Si bien esta temperatura fue medida directamente mediante un juego termopares distribuidos equi-radialmente en el exhosto de la turbina, no es una de la zonas con mayor temperatura, la cámara de combustión es buen candidato para encontrar estas condiciones. Las medidas realizadas en la cámara de combustión generalmente se realizan de forma indirecta mediante un modelo que es alimentado por las temperaturas medidas con termopares.

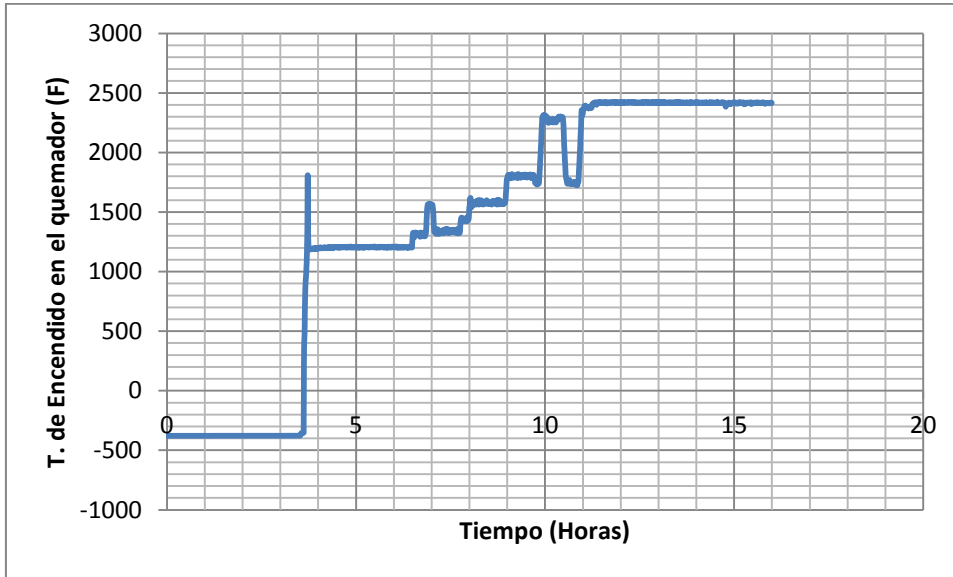


Figura 36. Temperatura estimada al arranque de quemador en un turbina GE 7FA

La figura 36 estima las temperaturas máximas en un combustor, estas corresponden al arranque en modo normal, al apagar la turbina la temperatura cae rápidamente ver figura 37.

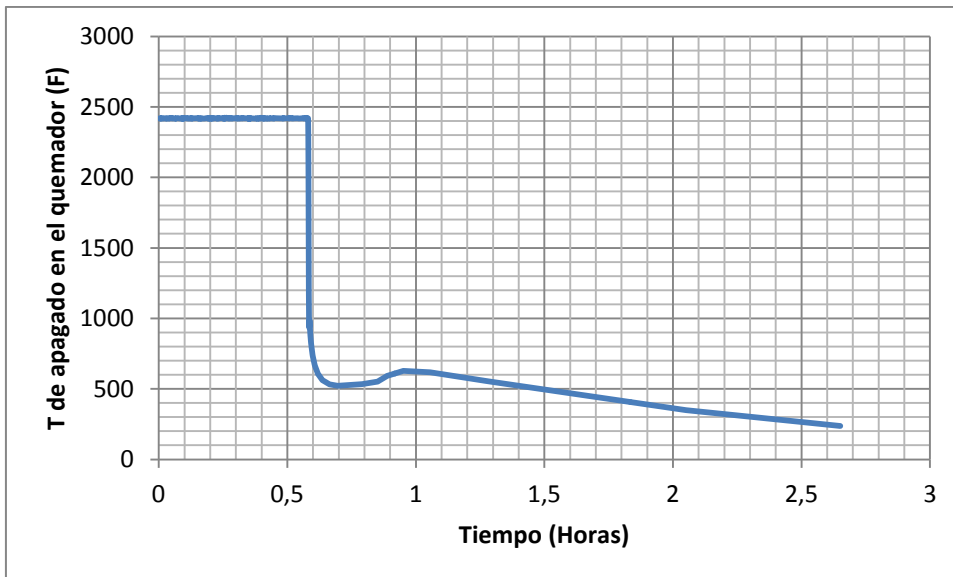


Figura 37. Temperatura estimada al apagado del quemador en un turbina GE 7FA

Para una turbina aeronáutica las temperaturas se elevan muy rápidamente esto en el orden de segundos, figura 38.

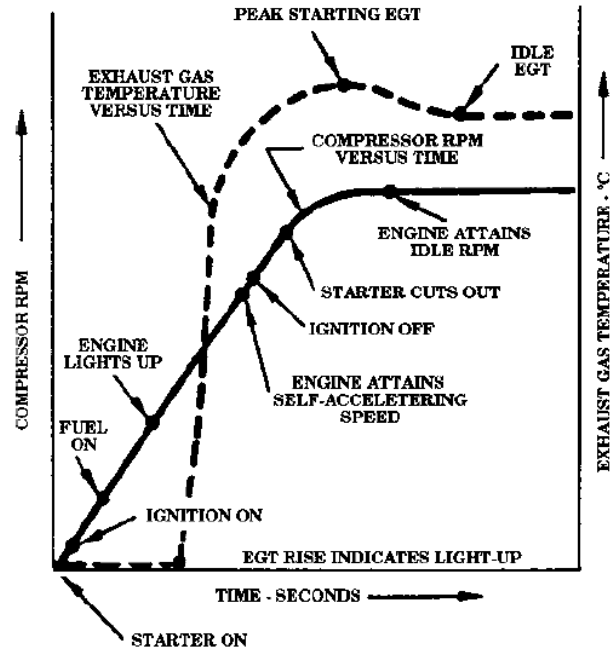


Figura 38. Inicio clásico de una turbina de un avión. El tiempo de estabilización de la temperatura puede ser alrededor de 10 segundos [47].

4. Metodología

Dos de los elementos claves en la ejecución de este trabajo fueron la realización de ciclos térmicos en probetas de *TBC* y el análisis de los cambios de la porosidad debido a tales tratamientos. En este capítulo se explican detalladamente los materiales y métodos utilizados para llevar a cabo estas actividades.

4.1 Material estudiado

Las muestras de recubrimientos de barrera térmica fueron placas de 2" x 2" suministradas por el grupo empresarial *WoodGroup*, el cual se especializa en la fabricación de recubrimientos para turbinas a gas. El sustrato es una superaleación Inconel 625 en la cual se depositaron la capa de anclaje de tipo MCrAlY mediante la técnica *HVOF* y la capa externa de circonia estabilizada con itria al 7% mediante la técnica *APS*.

4.2 Equipo para ciclos térmicos

Se diseñó y construyó un equipo para la realización de ciclos térmicos en probetas recubiertas, donde se permite variar la tasa de calentamiento, la temperatura de sostenimiento y la tasa de enfriamiento, además de mantener una temperatura específica sobre el sustrato.

El equipo está compuesto por un horno de resistencias eléctricas al que se sujeta una tapa deslizante accionada neumáticamente. La probeta va montada en un porta-probetas

el cual a su vez está montado en la tapa deslizante. El porta-probetas comunica el hogar del horno con el exterior.

Las resistencias del horno disipan un total de 2400W de potencia eléctrica con lo que se puede alcanzar una tasa de calentamiento de 0.8°C/s y la temperatura máxima de operación de las resistencias es de 1200°C, para controlar la temperatura se dispuso de un control PID con un termopar tipo K en lazo cerrado con las resistencias, pudiéndose obtener un error en estado estable del 1%. El porta-probetas está dispuesto a sostener la probeta para ser calentada en la cara cerámica mediante la radiación emitida por el hogar del horno, a la vez expone el sustrato de la muestra a intemperie donde es refrigerado por medio de un flujo de aire hasta alcanzar una temperatura de 700°C. El control del enfriamiento se obtiene al desplazar el porta-probetas por fuera del horno por medio de un actuador neumático, donde ambas caras de la probeta quedan expuestas a un sistema de boquillas que retiran el calor hasta obtener la temperatura deseada, completando un ciclo térmico. Además se diseñó un automatismo donde en una interfaz con el usuario se establecen los tiempos de residencia de la probeta en cada una de las dos posiciones y el número de ciclos a ejecutar, replicando así cada ciclo térmico, ver figura 39.

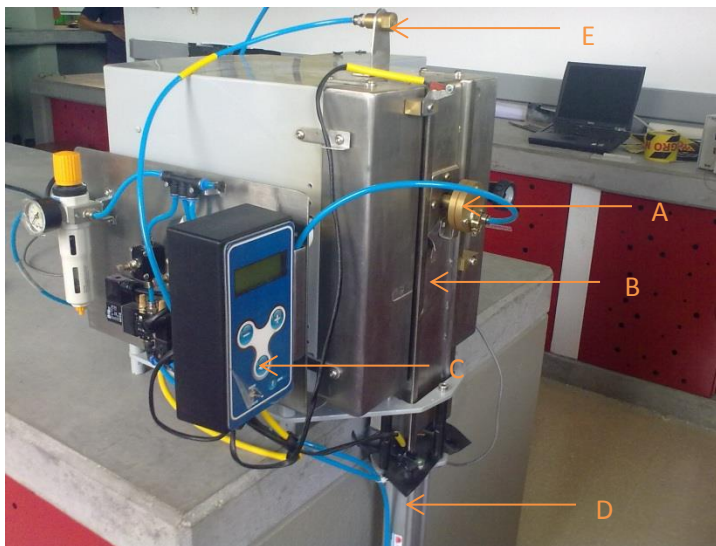


Figura 39. Aspecto general del equipo para ciclos térmicos. A Porta-Probetas, B. Cara Central, C. Sistema de control, D. Actuador, E. Boquilla de refrigeración

4.2.1 Diseño Mecánico

La estructura principal de equipo es un horno donde se tiene una coraza metálica que da soporte a los demás componentes estructurales y a su vez contiene al aislamiento cerámico compuesto por adobe aislante, en la cara frontal se encuentra una tapa compuesta por tres caras fabricadas en láminas de acero inoxidable AISI 304, al interior de cada una de las caras se tiene un aislante compuesto por adobe aislante y manta térmica. Las dos caras de los extremos están fijas a la estructura del horno y sirven como soporte para las guías utilizadas en el desplazamiento de la cara central. La cara central aloja al porta-probetas el cual está fabricado en *hastelloy* para soportar temperaturas altas en tiempos prolongados. El porta-probetas se ubica en la parte central del plano frontal del hogar del horno. La cara frontal puede desplazar el porta-probetas hacia una posición por fuera del horno por medio de un pistón neumático cuyo émbolo se sujeta en el extremo inferior donde se tiene la zona con menor temperatura lo cual es deseado para no deteriorar prematuramente el pistón. Al tener el pistón accionado el porta probetas queda enfrente a una boquilla de refrigeración y el hogar del horno continúa hermético a la pérdida de calor por radiación, ver figura 40. El horno con sus tapas frontales y el pistón son soportados por un chasis, que además cumple con la función de evitar el contacto directo de las partes calientes con la mesa donde reposa el equipo.



Figura 40. Probeta a alta temperatura justo antes de pasar el ciclo de enfriamiento.

4.2.2 Diseño electrónico y control

Para automatizar el proceso y replicar cada uno de los ciclos, se diseñó y construyó un automatismo que permitiera la programación de cada uno de los tiempos y el número de ciclos a ejecutar. Básicamente el automatismo consiste en ingresar por medio de un teclado de membrana los valores de tiempo para el calentamiento, sostenimiento y enfriamiento; para su visualización se dispuso de una pantalla de cristal líquido alfanumérica donde además se pueden visualizar alarmas debidas a fallos en el actuador.

Hardware

Todos los circuitos integrados necesarios se ensamblaron en una tarjeta madre compuesta de tres regiones acordes a sus características: Alimentación, ejecución de decisiones y fase de potencia.

Alimentación (fuente de voltaje)

Esta se encarga de suministrar un voltaje regulado de 5V DC y la corriente necesaria a todos los dispositivos que se encuentran en la tarjeta madre. Comprende varios elementos como lo son el transformador, puente rectificador, capacitores y regulador de voltaje.

Transformador: Debido a que sólo se utilizó una línea de voltaje a la salida se instaló un transformador separador de dos devanados separados galvánicamente. La entrada del voltaje para el primario es de 110 VAC y la salida para el secundario es de 12 VAC a 2 amperios.

Puente Rectificador: Compuesto por cuatro diodos. Los cuales están colocados de tal forma, que dependiendo del semi-ciclo de la corriente alterna en que se encuentre, se polariza directamente, y por lo tanto, conducirán pares de diodos distintos, consiguiendo que a la salida del puente exista una señal de voltaje con todos los semi-ciclos de un mismo signo (de la misma frecuencia que la de entrada) acercándose a las características de una corriente continua.

Capacitor C1: Su misión es amortiguar los voltajes, es decir, a partir de la señal con semi-ciclos del mismo signo se obtiene una señal que se aproxima bastante a la de

corriente continua. Este efecto se consigue debido a que cuando el voltaje alcanza su valor máximo dentro de semiperiodo (tensión de pico), el condensador se carga, y cuando el voltaje va disminuyendo rápidamente a un valor mínimo (final del semiperiodo), el condensador, que estaba cargado, se va descargando lentamente, manteniendo una diferencia de potencial entre sus extremos que poco disminuye, ya que enseguida se encuentra con la llegada del nuevo aumento de voltaje correspondiente al siguiente semiperiodo que existe en extremos del puente rectificador. Entonces el condensador se vuelve cargar y se repite el proceso.

Regulador de Voltaje: Una vez obtenida una tensión continua, se aplica a la entrada de un estabilizador *LM7805*, que es un componente electrónico que actúa de manera tal que aplicándole de 6 a 25 V en la entrada, a la salida se obtienen continuamente 5 V. En la entrada y la salida de este regulador están conectados en paralelo los condensadores, C2 y C3 respectivamente, que son los encargados de protegerlo de picos de voltaje que se puedan producir tanto a la entrada como a la salida. Estos condensadores evitan que el estabilizador pueda estropearse. Al recibir subidas o bajadas bruscas en la tensión, actúa cargándose o descargándose para amortiguar esos picos de voltaje. Ver figura 41

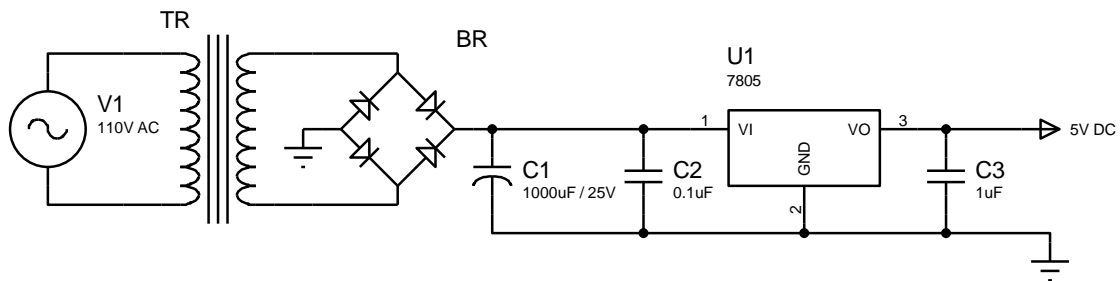


Figura 41. Diagrama eléctrico para fuente de alimentación

Ejecución de decisiones (microcontrolador)

Se utilizó un *PIC 16F877A*, el cual se encarga de recibir todas las señales digitales o análogas, procesar toda la información y ejecutar las señales de control.

Entradas Digitales: El panel de control cuenta con cuatro pulsadores para el manejo de firmware. En cada mando o pulsador existe una resistencia *Pull-down* la cual tiene la función de mantener un cero lógico cuando el pulsador permanece abierto. Cuando el

pulsador es presionado se posiciona en uno lógico de la entrada del pin correspondiente del microcontrolador.

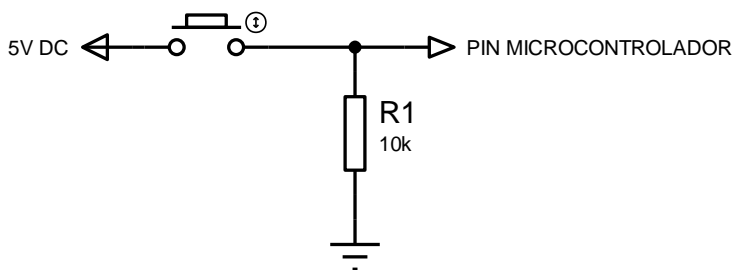


Figura 42. Configuración mandos de control

Además se instalaron dos sensores ópticos para notificar un fallo en el desplazamiento del cilindro.

Salidas digitales: Las salidas digitales sirven como señales de control para el desempeño de las electroválvulas, debido a que estas tienen un voltaje de operación de 110 voltios AC se necesitó una fase de potencia acoplada al microcontrolador el cual solo entrega una señal de 5V DC.

Fase de potencia

Un optoacoplador y un triac son necesarios para poder accionar las válvulas solenoides que a su vez permiten el control sobre la refrigeración del sustrato y el cerámico

Optoacoplador: Se utilizó un *MOC3010*, este combina un diodo emisor de luz, con un *foto-triac* dentro de un mismo encapsulado. Al no existir conexión eléctrica entre la entrada y la salida el acople es unidireccional (*led* al *foto-triac*) y permite un aislamiento eléctrico entre ambos dispositivos de 7500 V. cuando el *led* está apagado el *foto-triac* está bloqueado, conduciendo una pequeña corriente de fuga llamada I_{DRM} . Cuando el diodo conduce, dispara el *foto-triac* pudiendo circular una corriente entre 100mA y 1A. Al no ser un dispositivo que soporte grandes niveles de potencia, este se utiliza como señal de control para un triac el cual soporta una mayor potencia.

Triac (BT134): Tiene la ventaja no realizar rebotes mecánicos, no existen arcos entre contactos parcialmente abiertos y opera con mucha mayor rapidez que los interruptores mecánicos. Este se utilizó para controlar el flujo de corriente sobre la válvula solenoide. Este difiere al SCR ya que al encenderse puede conducir corriente en cualquier

dirección. Cuando este es apagado no puede fluir corriente en ninguna dirección, proporcionando por tanto un control de las válvulas más preciso. Para poder disparar el triac y operar la válvula es necesario tener un voltaje V_{GT} de 0.7V y una corriente I_{GT} de 5mA en la compuerta (G) del triac, ver figura 43.

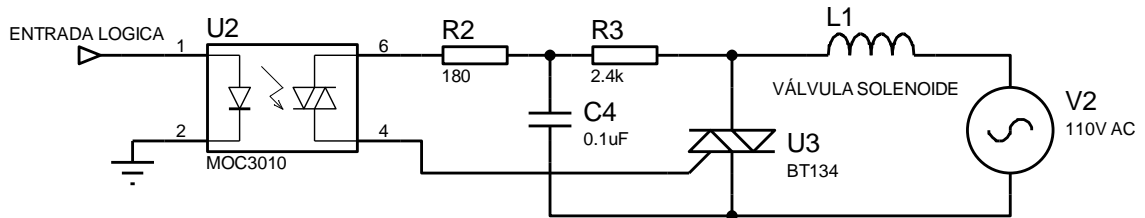


Figura 43. Fase de potencia

4.3 Tratamientos térmicos

4.3.1 Pruebas isotérmicas

Buscando modificar la microestructura de los *TBCs* se sometieron muestras con una dimensión de 16.9 mm x 16.9 mm a tratamientos térmicos que propiciaran cambios en la porosidad. En estado de entrega las probetas se encontraban en placas de 2" x 2" y para el experimento se seccionaron en 9 placas de 2/3" x 2/3". Los ensayos se realizaron en un horno de resistencias eléctricas controlado por un control PID con un valor temperatura del proceso de 1100°C y un error en estado estable +/- 1°C. Para garantizar que la temperatura reportada por el controlador fuese la correcta se introdujo un termopar al hogar del horno y con un *display* complementario se corroboró la medida. Para cada tiempo final de residencia se trataron dos probetas, es decir el primer lote de dos probetas fue retirado a las 200 horas, el segundo lote a las 400 horas y sucesivamente a las 600, 800, 1000 y 1700 horas.

4.3.2. Pruebas de ciclos térmicos

Los ciclos recreados en el experimento corresponden a una sexta parte del tiempo empleado en un arranque rápido de una turbina para la generación de energía eléctrica, donde se tiene 15 minutos de calentamiento, 30 minutos de sostenimiento a 1100°C y 15 segundos de enfriamiento hasta 700°C. Para el experimento la temperatura de sostenimiento en la capa externa del cerámico fue 1100°C y se mantuvo un gradiente térmico de 400°C respecto a la superficie del sustrato, es decir la temperatura del sustrato se mantuvo a 700°C, además se hizo caso omiso a los escalones que se presentan en el calentamiento y en su defecto se realizaron rampas de temperatura, ver figura 44.

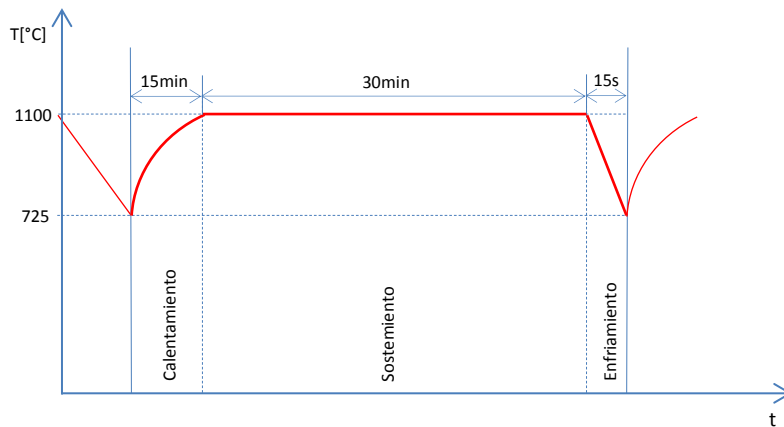


Figura 44. Perfil de temperatura en la capa cerámica para ciclo usado en la experimentación.

Debido a la relación existente entre los arranques rápidos y los arranques normales, la investigación realizada con las dinámicas asociadas a una sexta parte de los arranques rápidos también es concluyente para los arranques normales, con la ventaja de tener tiempos de experimentación más cortos. En campo, 900 ciclos normales equivalen a 112 arranques rápidos. Cuando la turbina ha alcanzado los 64 arranques rápidos se realiza una inspección en las piezas de la cámara de combustión y a los 112 arranques la inspección es para los álabes y toberas de la tercera etapa de la turbina.

El número de repeticiones para cada ciclo al que es sometido una probeta se determinó con base en las rutinas de inspección de la turbina, es decir a las 64 repeticiones del

ciclo rápido y extra-rápido se retiró la probeta, de manera simultánea el resto de las probetas se retiraron a las 128, y 256 repeticiones. Ver tabla 3

Repeticiones	Ciclos (horas)
64	32
128	64
256	128

Tabla 3. Tiempos de experimentación para ciclos térmicos

4.4 Preparación de Muestras

La preparación metalográfica de la muestras se realizó por lotes, en el primer lote están comprendidas todas las muestra tratadas a temperatura constante (0h, 200h, 400h, 600h, 800h, 1000h y 1700h). El segundo lote comprende las muestras cicladas térmicamente con ciclos extra-rápidos (64, 128, 256).

5.4.1 Corte

Para poder encapsular la muestra se redujo de tamaño de 2"x2" a 2/3"x2/3". El corte se realizó en una cortadora de precisión marca *Buehler* referencia *ISOMET 5000* y el disco utilizado es *Buehler series 15 HC* de 13 mm de diámetro, el cual contiene una alta concentración de diamante. Los parámetros de configuración del equipo son: velocidad de giro del disco 3000 RPM y velocidad de avance del 1.2 mm/min. Los cortes se realizaron de manera que el recubrimiento siempre permaneciera a compresión durante el seccionamiento, ver figura 45.

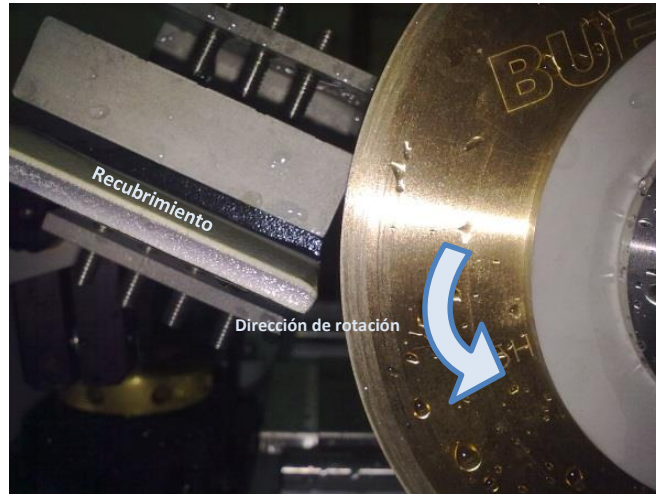


Figura 45. Montaje para corte en Isomet 5000

Para la limpieza no se utilizó ultrasonido, debido a que a que las ondas generadas podrían debilitar los bordes de grano causando separación [28]. Después del corte se limpió con jabón neutro y para el secado se utilizó un secador de aire a 90°C.

5.4.2 Montaje, desbastado y pulido

Para el pulido de las muestras se utilizó papel abrasivo con partículas de carburo de silicio y presiones del orden de 35kPa (5psi), siguiendo indicaciones de la literatura [3]. Para lubricar y evacuar las partículas desprendidas se utilizó alcohol. Las muestras del lote 1 fueron pulidas en una pulidora automática marca *Buehler BETA*. Para el lote 2 la carga se aplicó manualmente al igual que la rotación de las probetas respecto al paño. A continuación se presenta un resumen del protocolo utilizado para la preparación metalográfica de los lotes 1 y 2.

Parámetro	Factor	Nivel	
		Lote 1	Lote 2
Corte	Velocidad	4200 rpm	4200 rpm
	Disco	<i>Buehler 15HC</i>	<i>Buehler 15HC</i>
	Velocidad de	1.2 mm/min	1.2 mm/min

	avance		
Limpieza	Enjuague	Agua y jabón neutro	Agua y jabón neutro
	Secado	Aire 90°C	Aire 90°C
Montaje	Tipo	Caliente	Caliente
	Material	Resina acrílica autopolimerizable, phenolic resin poder marca <i>Buehler</i> montada en <i>Simplemet 1000</i> , con tiempo de calentamiento de 2 min, 11 de enfriamiento y una presión de 4000 psi	Resina acrílica autopolimerizable, marca <i>New Stetic</i> el montaje se realizó en una montadora marca <i>Buehler</i> , referencia <i>Simplimet 3000</i> con tiempo de calentamiento 1min, tiempo de enfriamiento 5 min y una presión de 290 bar
Desbastado	Papel de silicio de carburo	400 y 600, 10 min para cada referencia	320, 400, 600, 5 min para cada referencia
	Lubricante	Alcohol	Alcohol
	Carga	35 kPa	35 kPa
Pulido	Paño Ultrapath, suspensión diamante 9µm	25 min	30 min
	Paño Texmet, abrasivo suspensión diamante 6µm	40 min	30 min
	Paño Texmet, abrasivo suspensión diamante de 3µm	25 min	30 min
	Paño Microcloth, abrasivo suspensión diamante de 1µm	140 min	30 min

	Paño Microcloth Abrasivo Silica coloidal de 0.06 μ m	8 min	10 min
	Carga	35 KPa	35 KPa

Tabla 4. Resumen parámetros de preparación

4.5. Caracterización de Recubrimientos

4.5.1 Adquisición de imágenes mediante microscopio óptico

Una vez terminada la preparación de las muestras se caracterizó la microestructura de la sección transversal en términos del porcentaje de porosidad, para esto se determinó que el número mínimo de micrografías donde se minimiza la varianza es de 20 por muestra. Para realizar la cuantificación de poros se emplearon métodos de tratamiento digital de imágenes, así: Se capturan imágenes a color en formato .tiff por medio un microscopio óptico *Nikon Eclipse LV100* equipado con una cámara *Nikon* de 1600x1200píxeles, garantizando que la capa cerámica abarque toda el área de trabajo, esto se da a partir de 400 aumentos. Debido a que los poros más profundos aparecen fuera de foco, se realiza una secuencia de fotos donde se abarque las diferentes alturas de la muestra, para luego obtener una micrografía con todas las regiones en foco usando el software NIS ELEMENTS.

Las micrografías fueron tomadas teniendo en cuenta que su distribución ocupara en lo posible, toda la escala en el histograma y con prelación a tener valores muy cercanos a cero que es donde aparecen los poros de mayor profundidad. Posteriormente se binarizó a 8bits para transformar las micrografías a escala de grises. Debido a la desigualdad que presentan las imágenes en el menor valor asignado en el histograma se normalizaron todas las imágenes. El normalizado se hace tomando el 0.01% de píxeles de la imagen a ser saturados, debido a la homogeneidad del histograma (regiones oscuras cercanas a

cero y regiones brillantes cercanas a 255), ver figura 46. Si se elige este porcentaje alto de píxeles a saturar se aumenta el contraste y se pierde información.

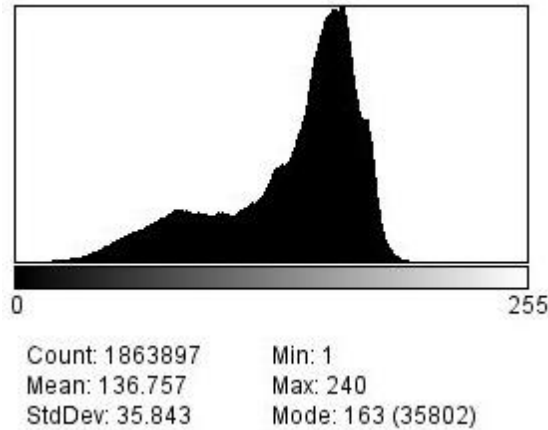


Figura 45. Histograma en escala de grises para la sección transversal del recubrimiento. Valor mínimo 1 y valor máximo 240.

Obtener micrografías con las mismas condiciones de luz mediante un microscopio óptico de luz reflejada es una tarea dispendiosa y más aún obtener una distribución de luz homogénea sobre la región. Para tener una idea de la distribución de luz sobre la muestra se mide el nivel de gris en una línea horizontal, en la figura 47 puede notarse el efecto sombreado, donde se tiene más iluminación en el centro de la muestra en comparación con los extremos, esto afecta particularmente la segmentación por nivel de gris manual y/o global. La heterogeneidad en los niveles de iluminación puede inducir poros en regiones oscuras y descartar poros en las regiones más iluminadas. Además de esto, el efecto sombreado introduce una imparcialidad en la medida, ya que el nivel a identificar puede variar subjetivamente debido al nivel del gris de las regiones aledañas, es decir el umbral a seleccionar puede ser severamente alterado si en la región aledaña contiene niveles diferentes de gris cambiando así su contraste. Para reducir el efecto que tiene la iluminación no homogénea sobre la segmentación, se aplica una segmentación local y semi-automática con el algoritmo de *Sauvola* en donde la segmentación actúa localmente en subregiones de una imagen y a la salida se obtiene un umbral que separa un conjunto de píxeles teniendo en cuenta algunas propiedades de la vecindad. Bajo este método lo ideal sería tomar ventanas pequeñas, pero se tiene una restricción debido al tamaño de los objetos contenidos en la imagen esto es; si se tiene un objeto cuyo diámetro mayor supere el tamaño de la ventana, este podría no ser separado

adecuadamente ya que el método de *Sauvola* disminuye su eficiencia en regiones de bajo contraste y/o mucho ruido.

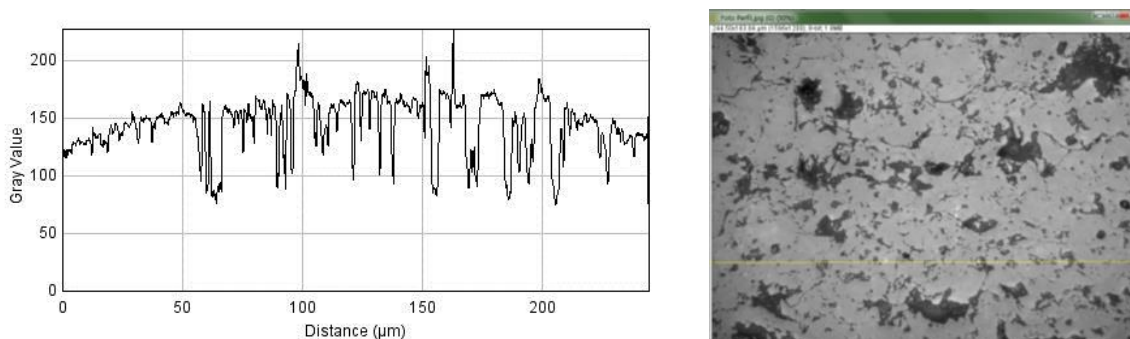


Figura 46. Perfil horizontal de nivel de gris.

Para los umbrales locales se utilizó ventanas de radio de $24.4 \mu\text{m}$ y de la ecuación de *Sauvola* se varía el parámetro K hasta separar el nivel de gris deseado. Una vez encontrado el parámetro K , éste se utiliza como una constante para las otras mediciones. Debido a que el parámetro K es una variable de entrada al algoritmo de *Sauvola*, la dependencia de la segmentación final está sujeta a un criterio subjetivo del humano. Ahora, ya que en el microscopio es difícil obtener un valor estándar de la apertura focal para la adquisición de imágenes, pequeñas variaciones en la luminosidad de las micrografías pueden ser encontradas en diferentes secciones de toma de micrografías. Para solucionar esto asigna un valor de K para cada una de las secciones de toma en el microscopio y/o para diferentes muestras.

Para la muestra de 1700H se hizo necesario reducir el tamaño de la ventana a 30 píxeles. Si se reduce mucho la ventana se altera la morfología del objeto a seleccionar. Si se tienen defectos grandes con nivel de gris medio y en el interior se tiene poros profundos con nivel de gris oscuros la segmentación puede descartar (no seleccionar) el poro profundo si se tiene una ventana al interior del defecto. De igual forma también se puede errar la medida si se tiene una ventana muy grande, con poros pequeños al interior de defectos pequeños. Se toma como criterio tener una ventana de al menos del doble del diámetro mayor del defecto contenido en la misma.

Para las muestras con ciclos térmicos se utilizó el parámetro K de 0.1 y la función *abrir* (*open*) con 5 iteraciones con dos píxeles de vecindad, tener pocos píxeles de vecindad, permite conservar la morfología de los poros medianos al abrir la imagen.

5. Resultados

5.1 Caracterización del recubrimiento antes de aplicar ciclos térmicos

La figura 47 muestra la sección transversal de una muestra recién depositada sobre un sustrato (S). El recubrimiento está compuesto por dos capas, la capa externa (*TC*), la capa de anclaje (*BC*). La capa externa del recubrimiento mide alrededor de $320\ \mu\text{m} \pm 20\ \mu\text{m}$ y está formada por ZrO_2 estabilizada con YO_2 con una composición de 70.9% Zr – 23.0% O – 6.1% Y medida por microanálisis químico EDXS. La itria inhibe la transformación de la circonia desde una fase tetragonal a una monoclinica que en caso de presentarse produciría grietas y defectos en operación. También se encontraron pequeñas cantidades de hafnio (Hf) de alrededor de 1%, el cual también se utiliza para estabilizar la fase tetragonal y concede a la *TC* una menor conductividad térmica [58]. Entre el sustrato y la *TC* se encuentra la capa de anclaje, la cual mide alrededor de $90\ \mu\text{m} \pm 10\ \mu\text{m}$ de espesor y mediante microanálisis químico EDXS se encontró que es de tipo NiCoCrAlY, compuesta por 51.9% Ni, 21.6% Co, 14.6% Cr, 11.9% Al. El sustrato, por su parte, es una superaleación base níquel con altos contenidos de cromo, hierro y molibdeno clasificada bajo designación INCONEL 625.

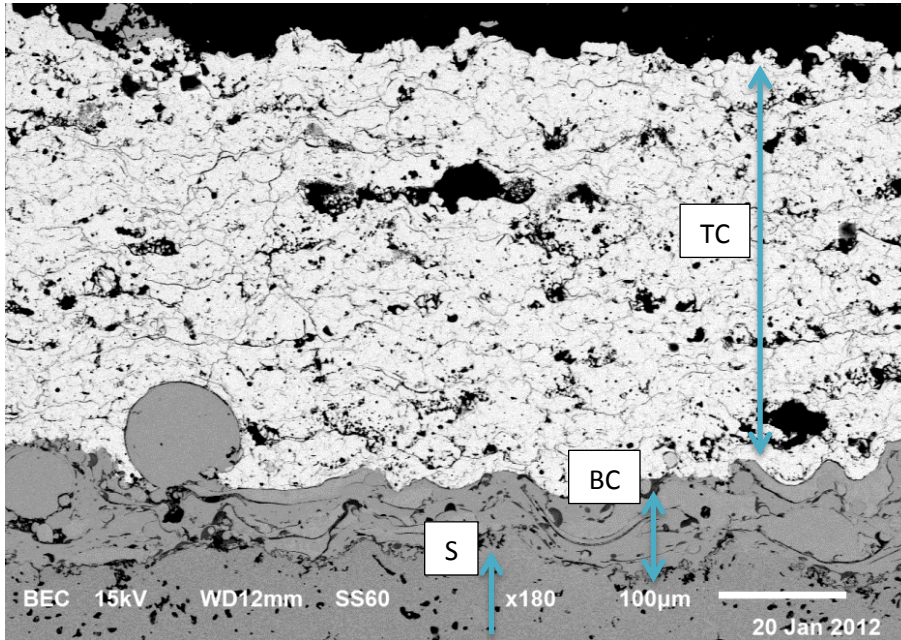


Figura 47. Imagen de electrones secundarios en MEB de la sección transversal de una muestra recién depositada. *TC*: Capa externa, *BC*: Capa de anclaje, y *S*: Sustrato.

5.1.1 Microestructura

Las altas temperaturas obtenidas en la deposición por plasma permiten fundir casi cualquier material y al ser en intervalos de tiempo muy cortos no hay evaporación excesiva de los polvos. En los procesos de deposición por plasma las partículas de polvo fundidas y aceleradas arriban al sustrato en forma de gotas, en donde se esparcen y se apilan formando el recubrimiento tipo *lamella*. El resultado de la microestructura básicamente está determinado por dos factores: la interacción entre *lamellas* en sus intercaras y la estructura interna de la *lamella*, ver figura 48.

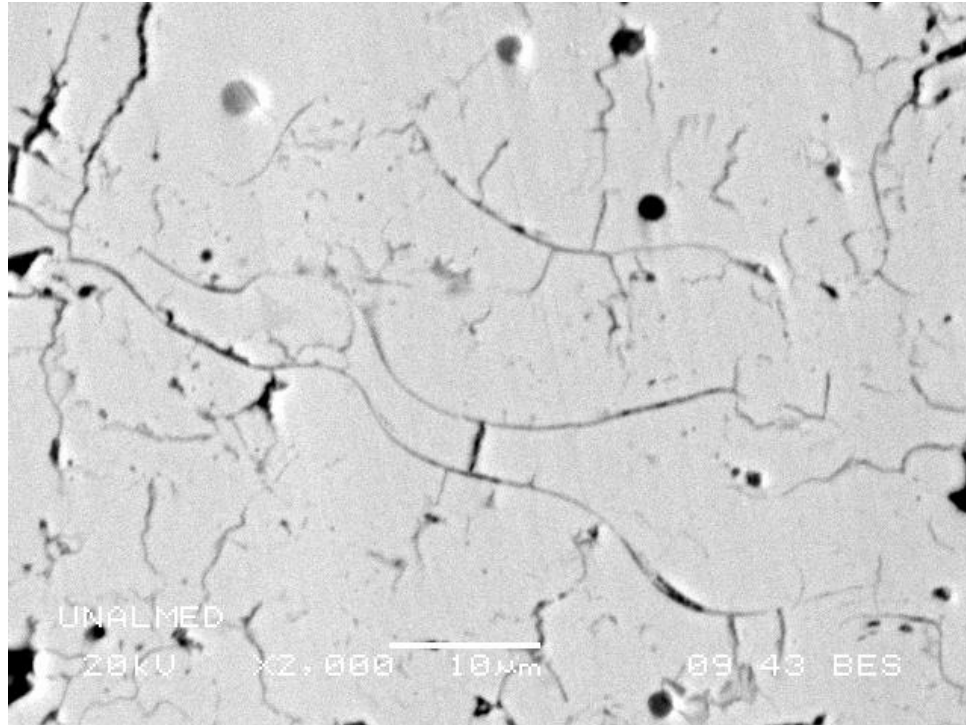


Figura 48. Microestructura típica de un recubrimiento tipo *TBC* conformada por *lamella* para una muestra recién depositada. Imagen tomada en microscopio electrónico de barrido.

La figura 49 muestra una micrografía de la sección transversal de la *TC* luego de ser preparada metalográficamente, se puede observar la microestructura resultado de la interacción *lamella-lamella* para una muestra recién depositada mediante la técnica *APS*, los defectos encontrados se clasifican en 3 tipos principales: poros globulares, y poros intra e *interlamellas*.

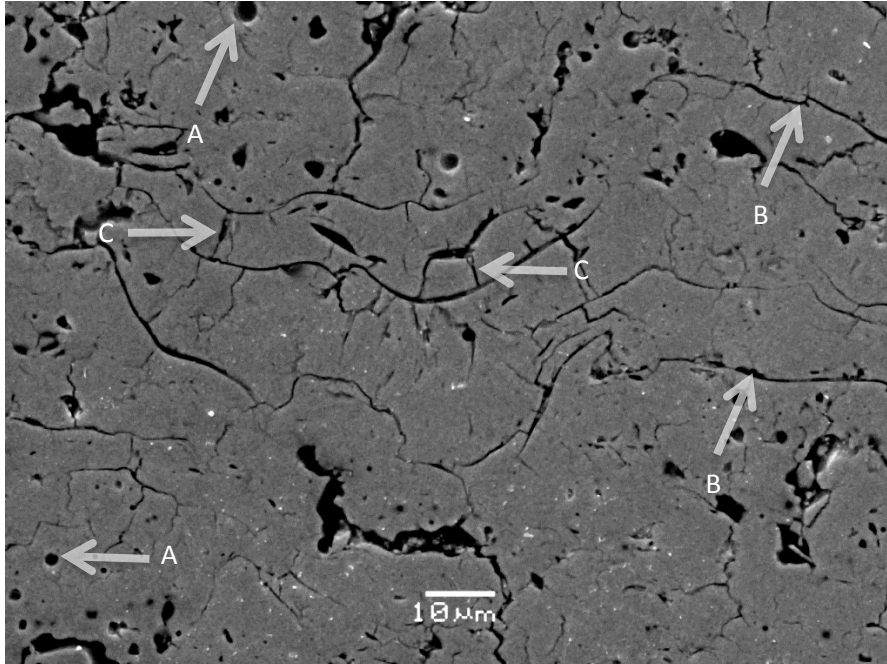


Figura 49. Imagen de electrones secundarios en MEB de muestra recién depositada. A) Poro Globular, B) Poro *Interlamellas*, C) Poros *Intralamellas*.

5.1.2 Distribución de poros

Se aplicaron técnicas de tratamiento digital de imágenes en la sección transversal de la TC en 20 micrografías y se clasificó la porosidad en dos tipos de poros: poros globulares y poros alargados (*inter* e *intralamella*), encontrándose que la porosidad total encontrada es de 21.13% de donde el 19.14% corresponde a poros globulares y el 1.99% a poros *inter* e *intralamella*.

La figura 50 muestra la distribución de poros globulares clasificados en diferentes intervalos de acuerdo a su longitud. El tamaño de los poros entre otros factores se debe al espesor de la *lamella*, las cuales para la configuración y material utilizado son de 2 a 5 μm de espesor.

Los resultados muestran que de 1 a 6 μm se tiene la mayor frecuencia para el número de poros y la mayor representación sobre la porosidad total. A partir de este intervalo que puede ser visto como la moda, se tiene un decrecimiento con una tendencia similar para el número de poros y el porcentaje que aporta sobre la porosidad cada uno de los

intervalos. En resultados expuestos por otros autores con la técnica de porosimetría de mercurio con la que se pueden medir poros a partir de $0.01 \mu\text{m}$ se exhibe un comportamiento similar para poros mayores a $2 \mu\text{m}$ de longitud [19],[21],[59]. Es importante notar que debido a limitaciones de resolución óptica y digital en la obtención de las imágenes por medio de microscopio óptico solo objetos con diámetro de *feret* mayor a $1 \mu\text{m}$ fueron cuantificados en este trabajo.

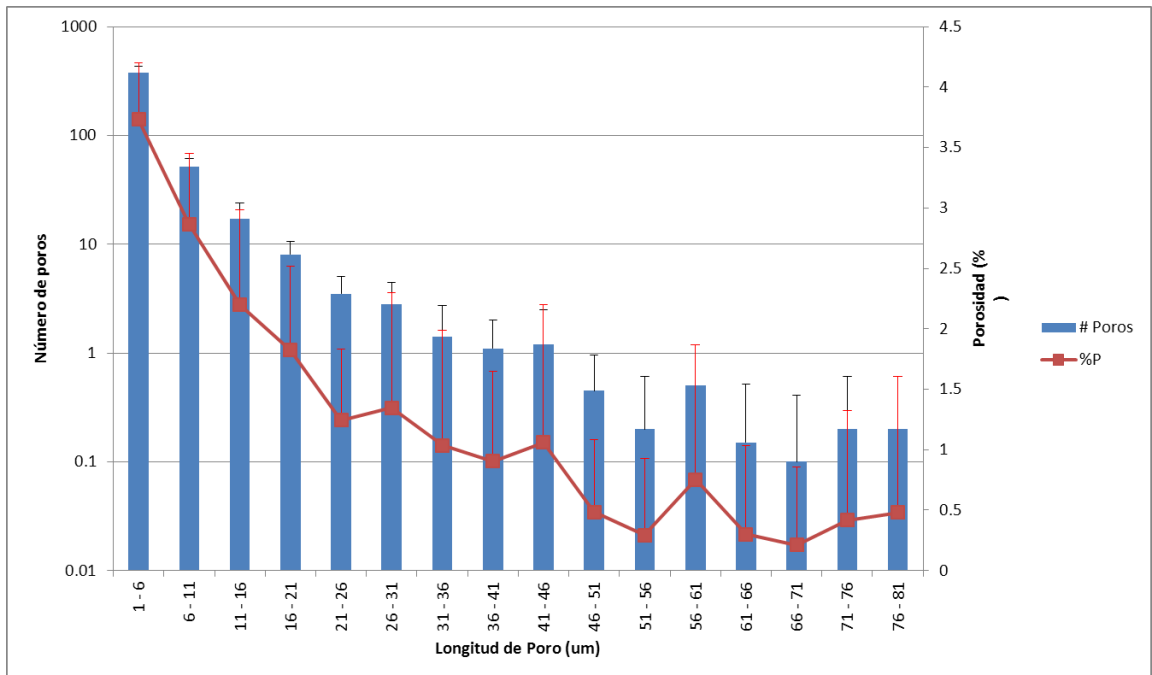


Figura 50. Distribución del tamaño de poros para muestras de *TBC* recién depositada.

En la figura 51a se observa una imagen representativa de la microestructura del recubrimiento a la cual se le ha aplicado un procedimiento de *pseudocoloreado* en función de la segmentación por tamaño de poro.

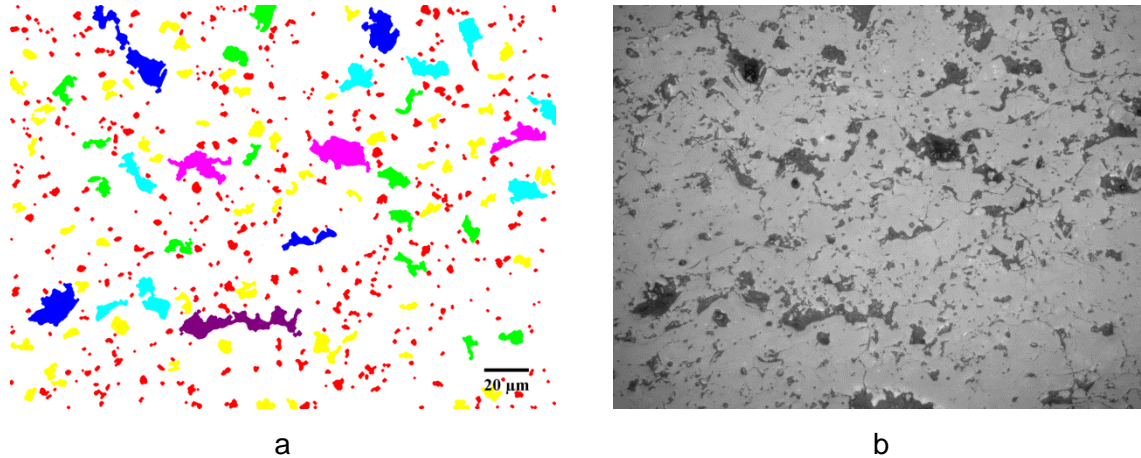


Figura 51. a) Distribución de poros globulares en función de su tamaño. Rojo (1-6 μm), amarillo (6-11 μm), verde (11-16 μm), azul claro (16-21 μm), azul (21-26 μm), fucsia (26-31 μm), morado (31-36 μm). b) Detalle de la presencia de poros globulares finos en muestra recién depositada.

En el intervalo de 1 a 6 μm se encuentran los poros globulares finos; estos se distribuyen homogéneamente sobre el todo el recubrimiento, se forman en las frontera de tres o más *lamellas* y/o al interior de una *lamella*, se caracterizan por tener forma circular y un contorno bien definido. Tienen el mayor aporte a la porosidad total con el 3.73%, además su densidad de población es la mayor.

Poros globulares medios: tienen medida de 6 a 16 μm , son ovalados y presentan un contorno irregular. Se encuentran principalmente entre dos *lamellas*.

Poros globulares grandes: con tamaño superior a 16 μm se forman partir de partículas sin fundir o parcialmente fundidas, también pueden aparecer durante el pulido como un desprendimiento del material, son de forma y contorno irregular.

Poros alargados: Se clasifican según su orientación respecto al sustrato, esto es: *interlamellas* (entre 0-45° y 135-180°) paralelos al recubrimiento y poros *intra**lamellas* (entre 45-135°) perpendiculares al recubrimiento, ver figura 52.

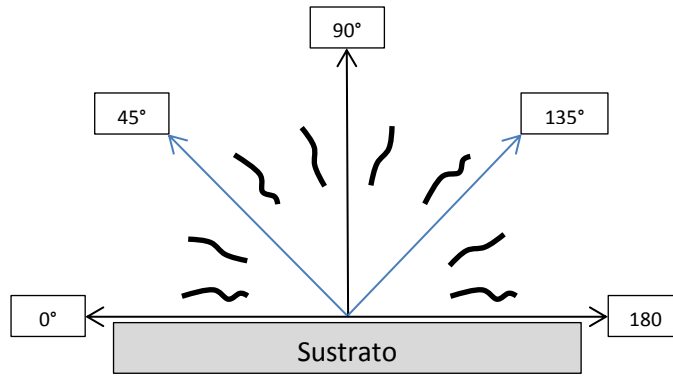


Figura 52. Clasificación de poros alargados de acuerdo a su orientación con respecto a la intercara sustrato-recubrimiento.

Los poros alargados se distribuyen así: 1.27% en poros *interlamellas* y 0.71% en poros *intra*lamellas. Además el área aportada por unidad de poro *interlamellas* es ligeramente mayor al área aportada por poros *intra*lamellas, esto puede verse en las figuras 53 y 54.

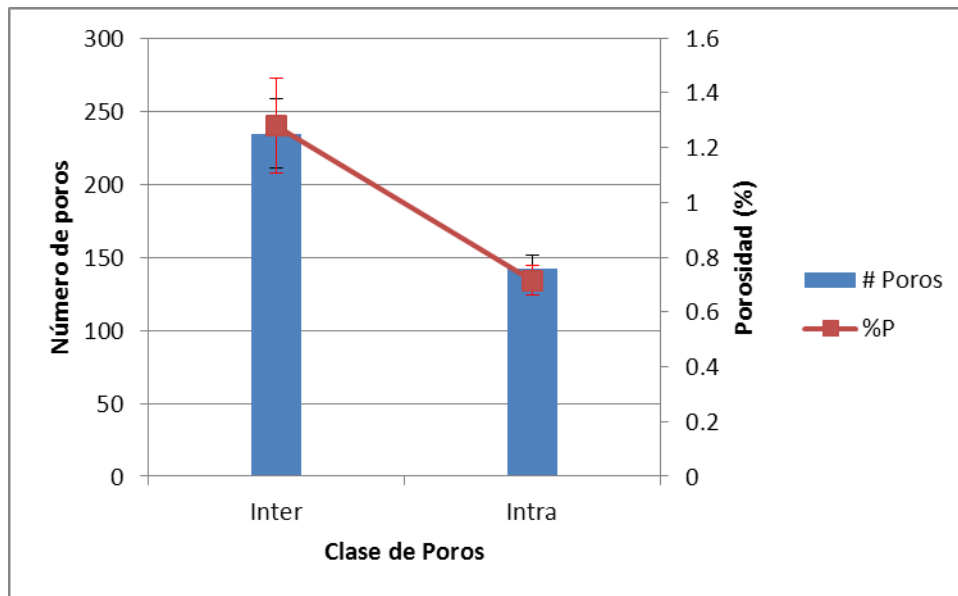


Figura 53. Distribución de clases y número de poros alargados para muestra recién depositada.

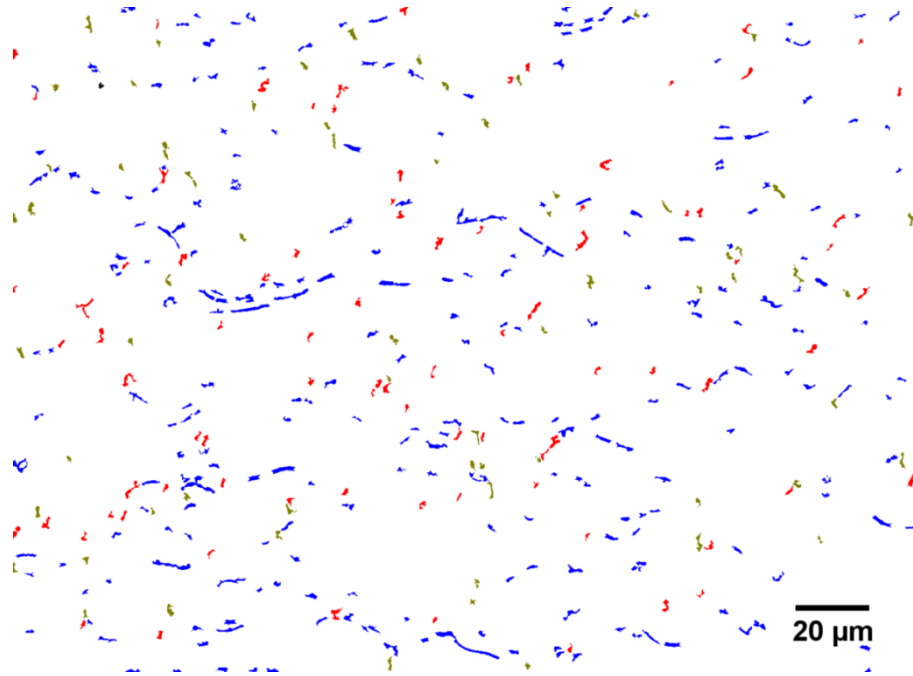


Figura 54. Distribución de poros alargados. Color azul (poros *Interlamellas*), color verde y rojo (poros *intralamellas*) para muestra recién depositada.

La figura 55 muestra los resultados de la superficie acumulada de poros inter e *intralamellas* por unidad de volumen:

$$A_V = \frac{4}{\pi} L_A \quad (1)$$

En donde:

$L_A(m^{-1})$: longitud acumulada de grietas por unidad de superficie.

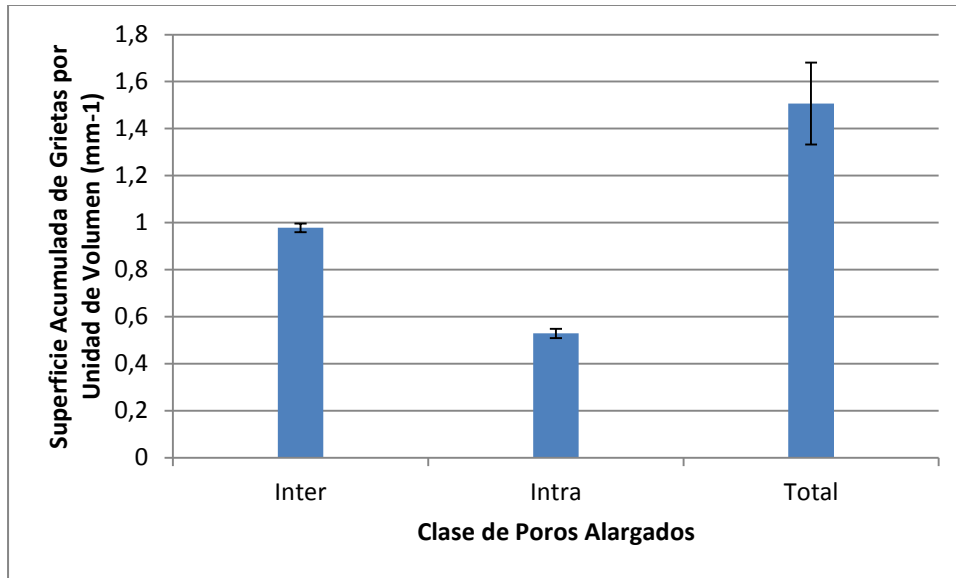


Figura 55. Superficie acumulada de grietas por unidad de volumen para muestra recién depositada.

Consecuente a la figura 53 se tiene un mayor acumulado de superficie de grietas *interlamellas* para este caso de casi el doble, Guy Antou et al encontraron valores del mismo orden de magnitud, con A_V de poros *interlamellas* mucho mayor que el A_V de poros *intralamella* [60].

5.2 Cambios de porosidad debido a tratamientos isotérmicos

5.2.1 Clasificación según su profundidad

La figura 56 muestra una descripción de los tipos de poros encontrados. Se hizo una clasificación en tres tipos de poros según la magnitud de la profundidad. Tipo I para poros con una profundidad menor a 3 μm , los cuales tienen un contorno bien definido. Tipo II poros con una profundidad entre 3 y 5 μm , los cuales están compuestos por dos zonas claramente distinguibles: una región oscura o profunda rodeada por una región menos profunda que aparece en un tono de gris más claro debido a su menor

profundidad. Y un tercer tipo de poros se distingue por tener un contorno irregular y más grande que los anteriores, además de que la región más profunda supera las 5 μm de profundidad.

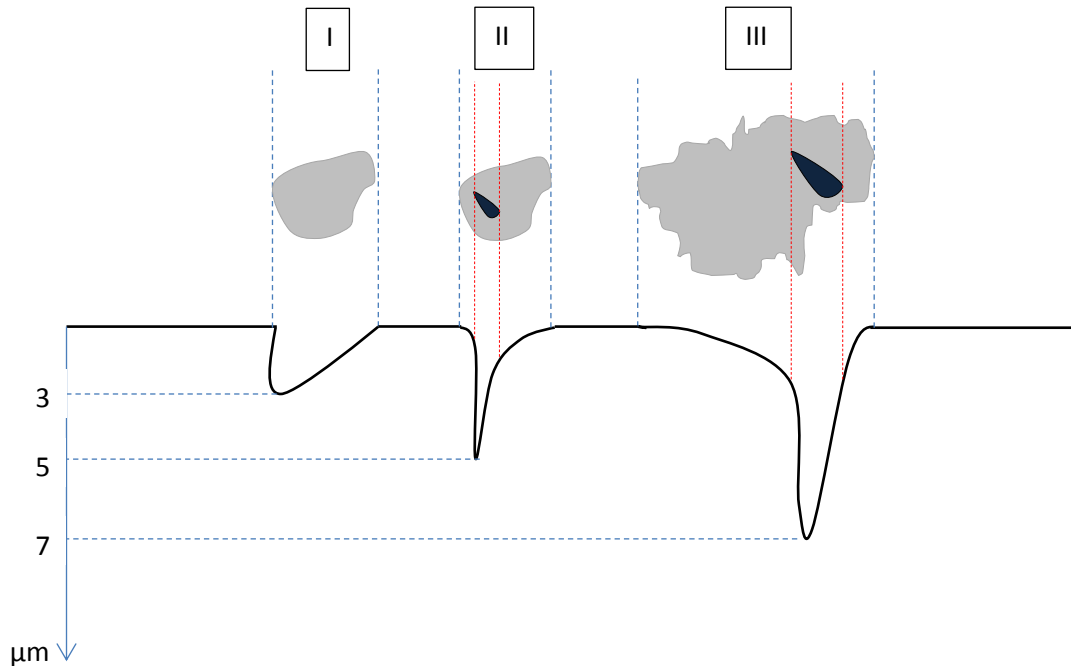


Figura 56. Poros característicos en función de la profundidad.

Los poros tipo II y III al ser más profundos presentan una mayor probabilidad de desmoronamiento durante operaciones de pulido como se evidencia en la figura 57, en donde puede verse una cadena de poros como una sección oscura con un contorno definido, circular y a su alrededor se encuentra la región que fue desprendida durante proceso de pulido, la cual se caracteriza por tener una forma irregular.

Se realizó una inspección del porcentaje de porosidad para diferentes grupos de poros comenzando con las regiones más oscuras de los defectos, luego al porcentaje se le sumaron los poros tipo I y finalmente se cuantificó la porosidad para todos los defectos encontrados.

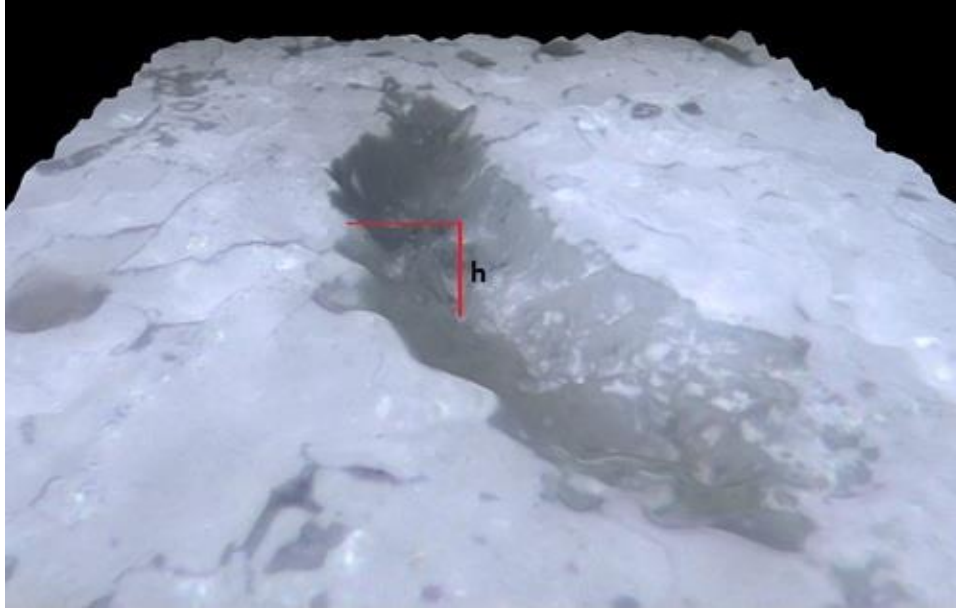


Figura 57. Micrografía con reconstrucción 3D tomada con un microscopio óptico, en donde se observa la superficie de un defecto tipo III. La profundidad señalada es de 6 μm .

Porosidad en zonas oscuras para defectos tipo II y III.

La figura 58 muestra poros tipo II y III, aislados mediante una segmentación en micrografías tomadas en un MEB.

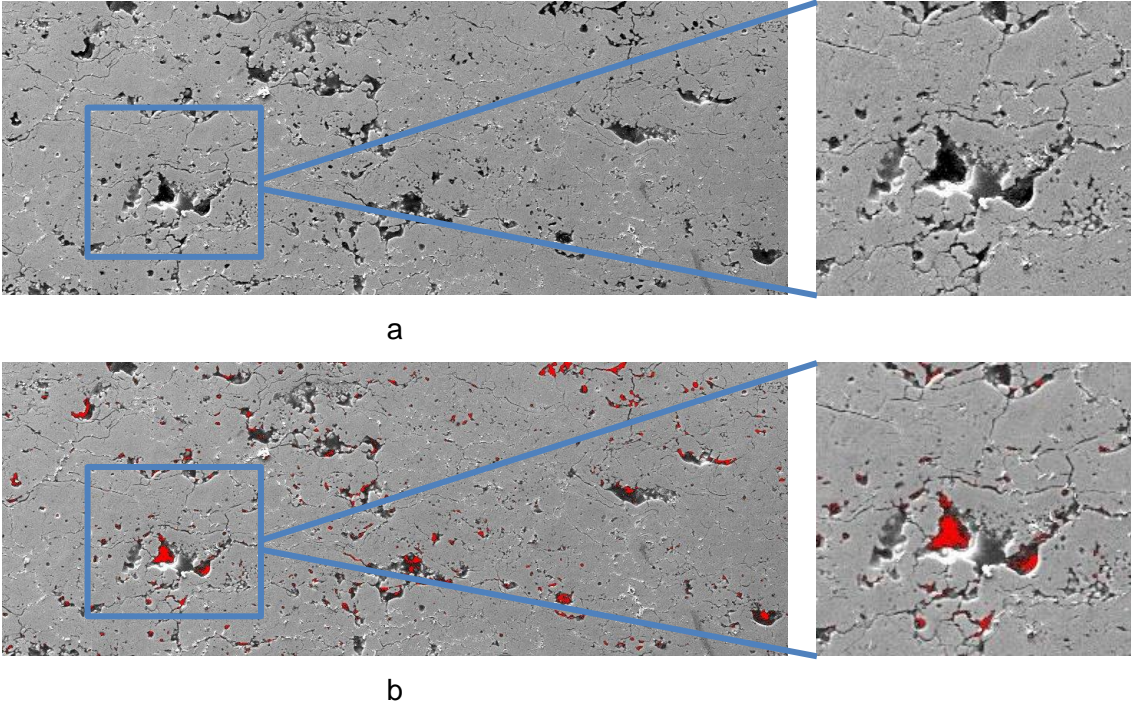


Figura 58. Imágenes de electrones secundarios en MEB de muestra tratada 200 horas.
a) Sección transversal. b) Selección de regiones oscuras o poros más profundos.

La figura 59 muestra la evolución de la porosidad para las secciones más oscuras al interior de los defectos. Si bien hay una tendencia acorde a la sinterización los valores reportados son muy bajos y no corresponden a muestras con este tipo de recubrimiento.

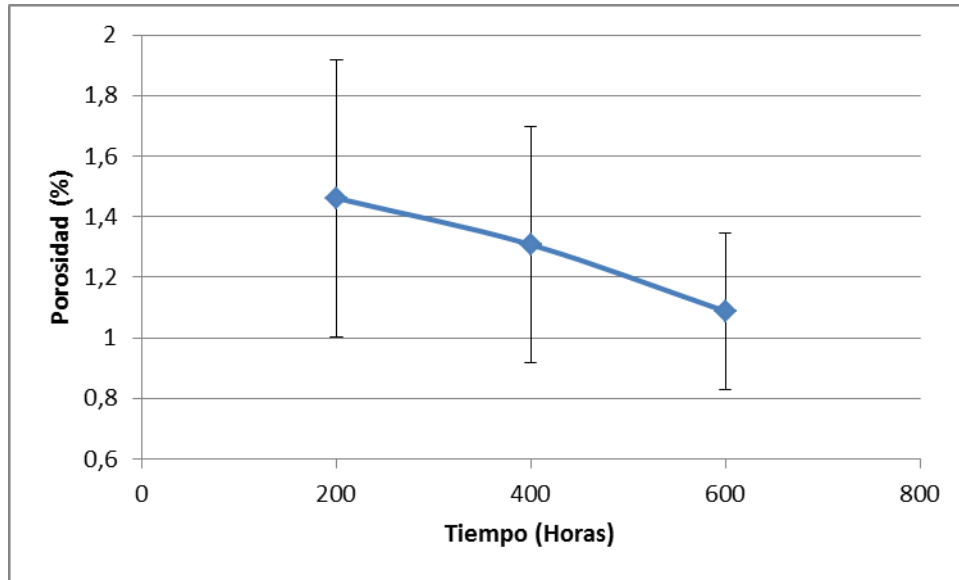


Figura 59. Evolución de la porosidad con el tiempo de tratamiento. Únicamente los poros más profundos son considerados.

Defectos tipo I y regiones oscuras en defectos tipo II y III.

La figura 60 muestra los poros encontrados para las muestras de 0, 200, 400, 800 1000 y 1700 horas. Al igual que en la figura 59 hay una disminución en la porosidad lo cual es consecuente con la sinterización, sin embargo los porcentajes se encuentran por debajo de los valores normales para este tipo de recubrimientos por tanto se inspeccionan los defectos con tan solo una segmentación en la escala de gris, es decir se tiene en cuenta todos los defectos.

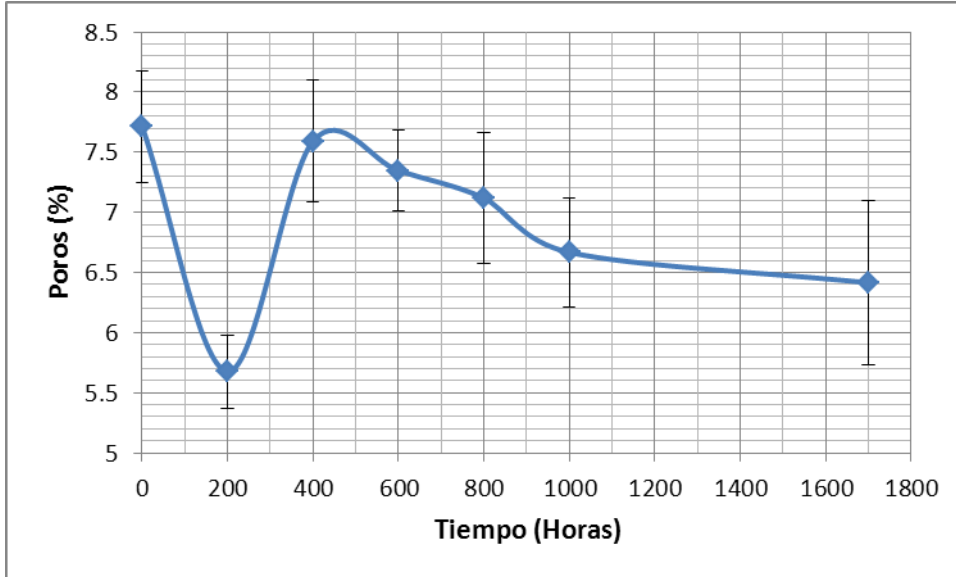


Figura 60. Evolución de la porosidad para defectos tipo I y regiones oscuras en defectos tipo II y III.

Defectos tipo I, II y III

La figura 61 muestra los resultados para el porcentaje de poros tipo I, II y III. Las imágenes fueron tomadas en un microscopio óptico y segmentadas mediante el algoritmo semiautomático de *Sauvola* [61] con técnicas automáticas de tratamiento digital de imágenes se removieron los poros *inter e intralamella*. Las primeras 200 horas de tratamiento isotérmico muestran la mayor reducción en el porcentaje de porosidad, sin embargo a partir de ese punto y hasta 600 horas de tratamiento la porosidad incrementa considerablemente.

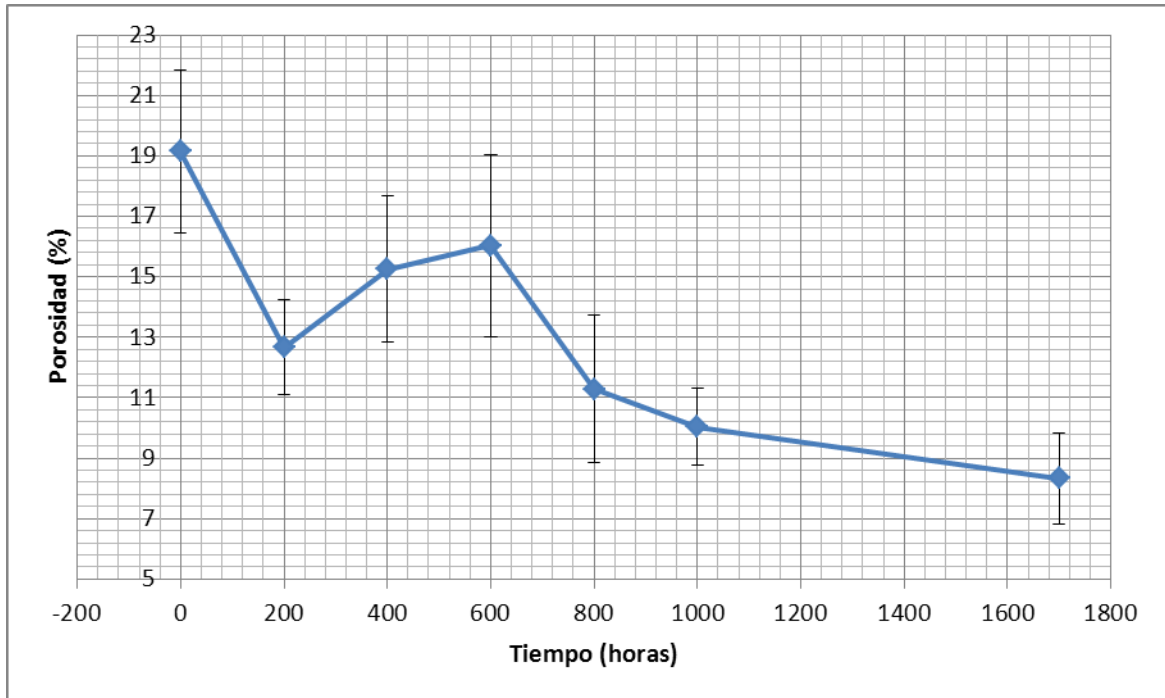


Figura 61. Evolución del porcentaje de porosidad para defecto tipo I, II y III.

Defectos en forma de grietas horizontales y verticales además de defectos irregulares muy grandes, empiezan a nacer a partir de 400 horas y también se observan hasta las 600 horas. Estos defectos nacen en regiones débiles de recubrimiento que son susceptibles al desmoronamiento durante el pulido, lo que conduce a la aparición de grandes defectos y consecuentemente el aumento en la porosidad aparente, ver figura 62.

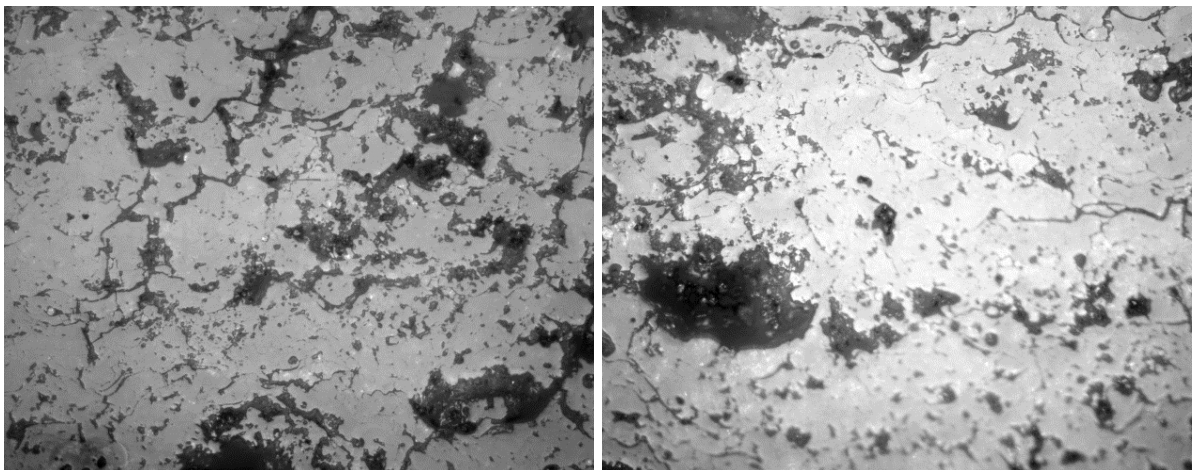


Figura 62. Recubrimientos severamente dañados alrededor de poros o redes de poros en muestra con 600 horas de tratamiento térmico.

Además de estos defectos se encontraron grietas tanto paralelas como perpendiculares a la intercara sustrato-recubrimiento. Estas grietas causan la delaminación del recubrimiento lo que conduce a una pérdida de la protección a la erosión y a las altas temperaturas, ver figura 63

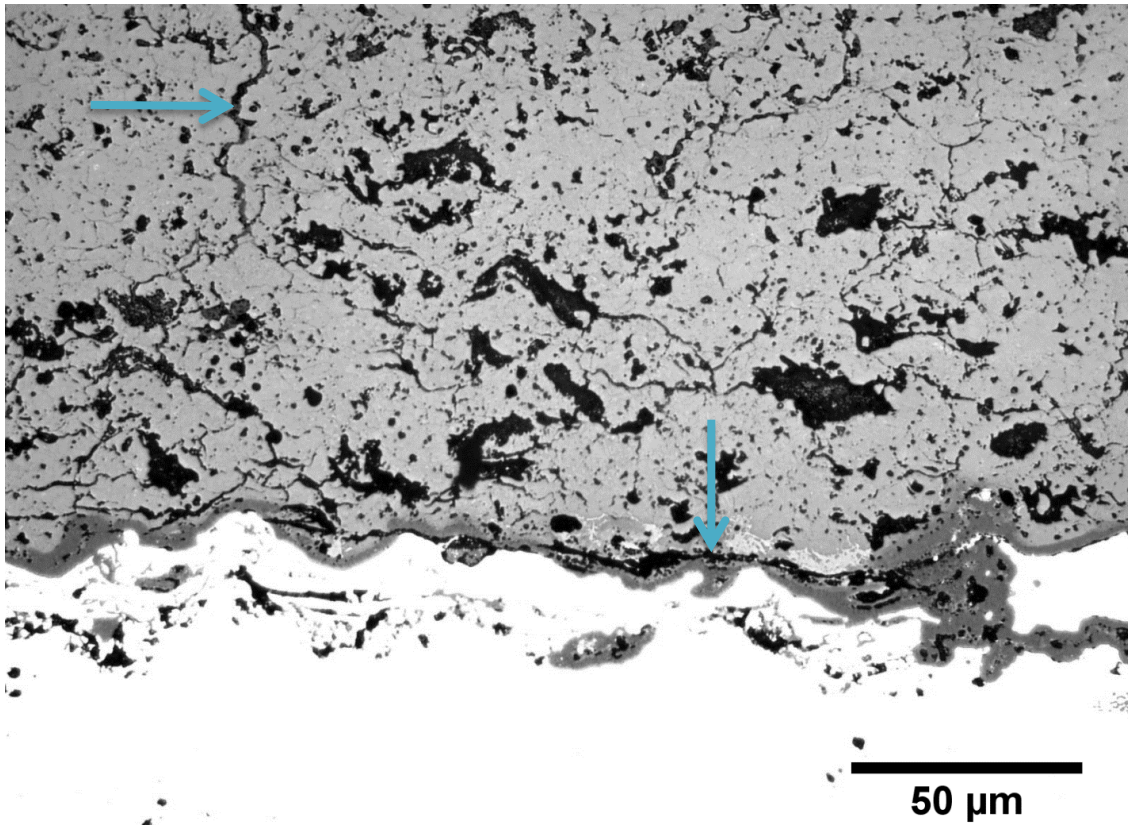


Figura 63. Grietas paralelas y perpendiculares a la intercara sustrato-recubrimiento en muestra tratada a 1100°C durante 1700 horas.

Los principales mecanismos de falla en las barreras térmicas están relacionados con la aparición y crecimiento de la TGO [60],[62]. Durante el crecimiento de esta capa, se desarrollan esfuerzos que conducen al agrietamiento en la intercara TC/TGO y BC/TGO [63],[64]. En la figura 64 se observan defectos en forma de grietas que están alrededor de la BC para una muestra tratada 1100°C durante 1700 horas.

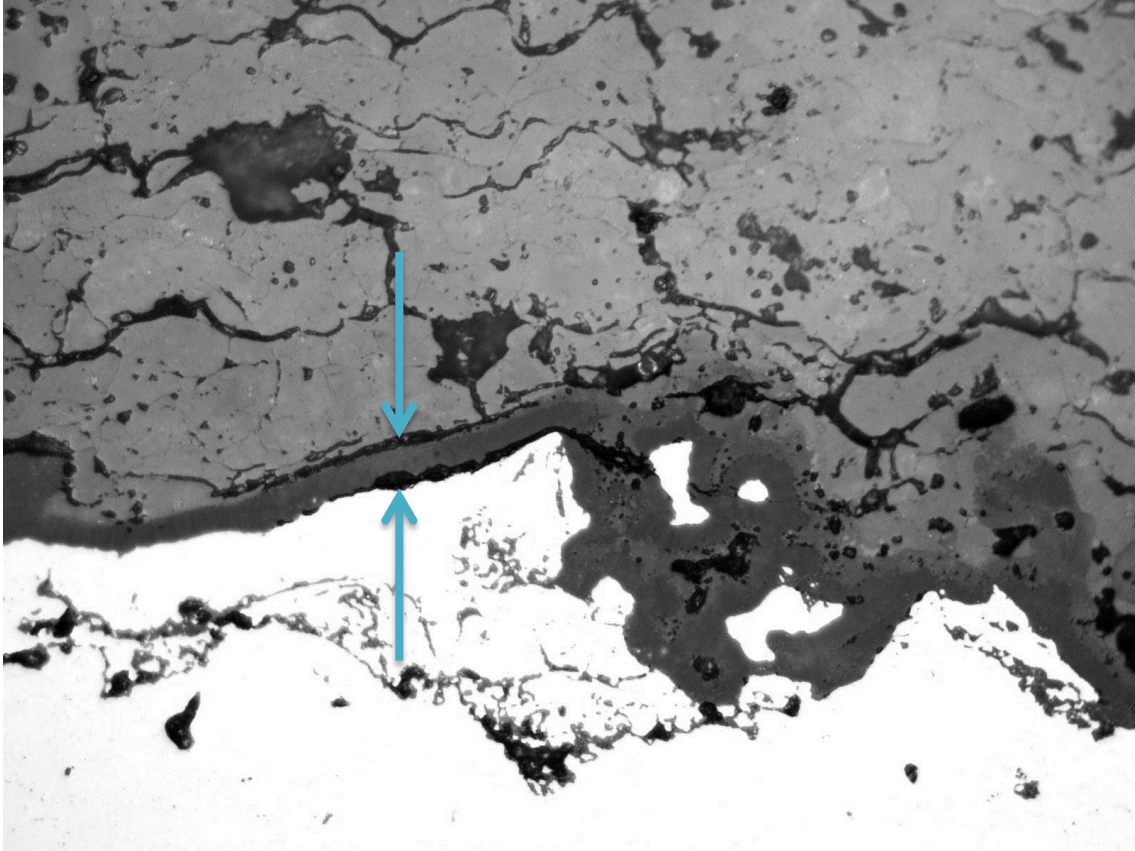


Figura 64. Grietas en las intercaras *TC-BC* y *BC-BC* en muestra tratada a 1100°C durante 1700 horas.

5.2.2 Evolución de porosidad para diferentes tamaños de poros

Para cada poro se hizo la medición del área y se clasificó según el tamaño. Inicialmente se clasificaron en 16 regiones. El 99.43% de los poros tienen áreas entre 0.33 y 110.05 μm^2 . Se tomó este rango y se dividió en 10 partes donde se obtuvo que el 92.36% de las partículas están comprendidas entre 0.33 y 7.19 μm^2 . Se procedió nuevamente a realizar otra distribución desde el 0.33 μm^2 hasta 7.19 μm^2 dividida en 16 partes, en la que se encontró que el 55% de los objetos están entre 0.33 y 0.76 μm^2 . Con estos resultados se planteó una nueva distribución logarítmica con intervalos de muestreo desde 1 hasta 10 μm^2 , 10-100 μm^2 , 100-1000 μm^2 , >1000 μm^2 . Teniendo en cuenta que los objetos con área menor a 1 μm^2 representan un porcentaje muy pequeño de la porosidad, no presentan variación significativa y además pueden ser considerados como ruido en las micrografías, se descartan de la medición total, ver figura 65.

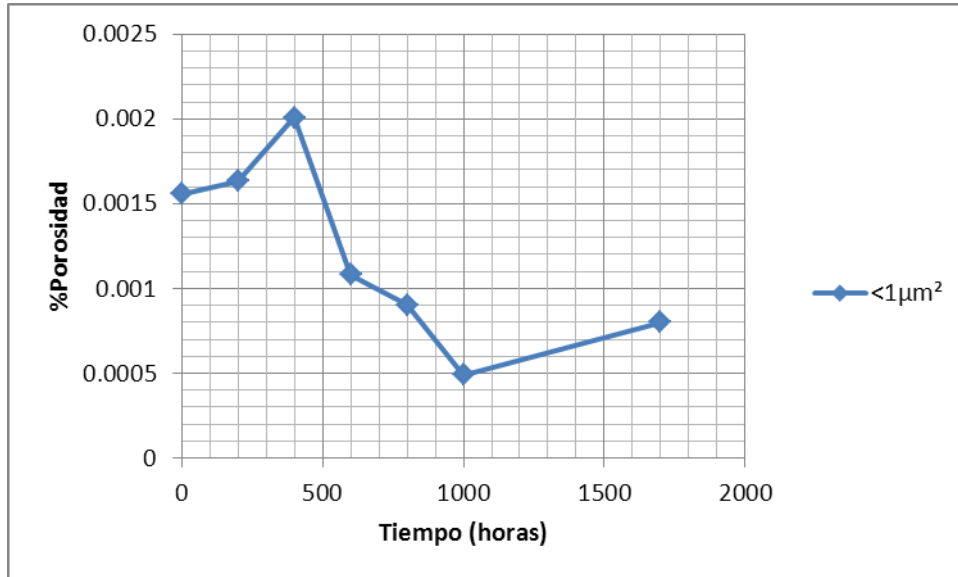


Figura 65. Porcentaje de poros con área menor a $1 \mu\text{m}^2$.

En las figuras 66 y 67 se observa la evolución para diferentes áreas de poros en una escala logarítmica. Poros comprendidos entre 100 y $1000 \mu\text{m}^2$ y $>1000 \mu\text{m}^2$ tienen un comportamiento muy similar entre sí, por lo tanto pueden considerarse que pertenecen a un mismo grupo. Este grupo representa un porcentaje significativo de la porosidad total de las muestras y es el responsable del aumento de porosidad total para las muestras 400H y 600H. Poros con área comprendida entre 1 y $100 \mu\text{m}^2$ conforman el segundo grupo, ver figura 66.

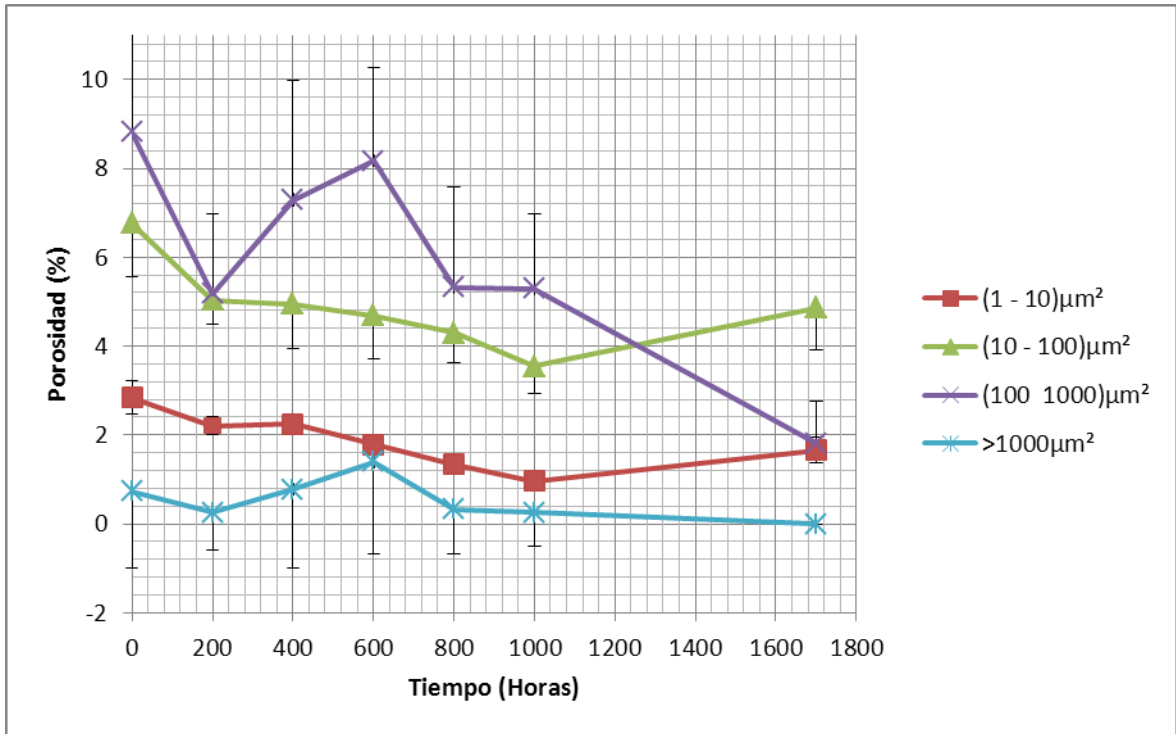


Figura 66. Evolución por áreas de porcentaje de porosidad.

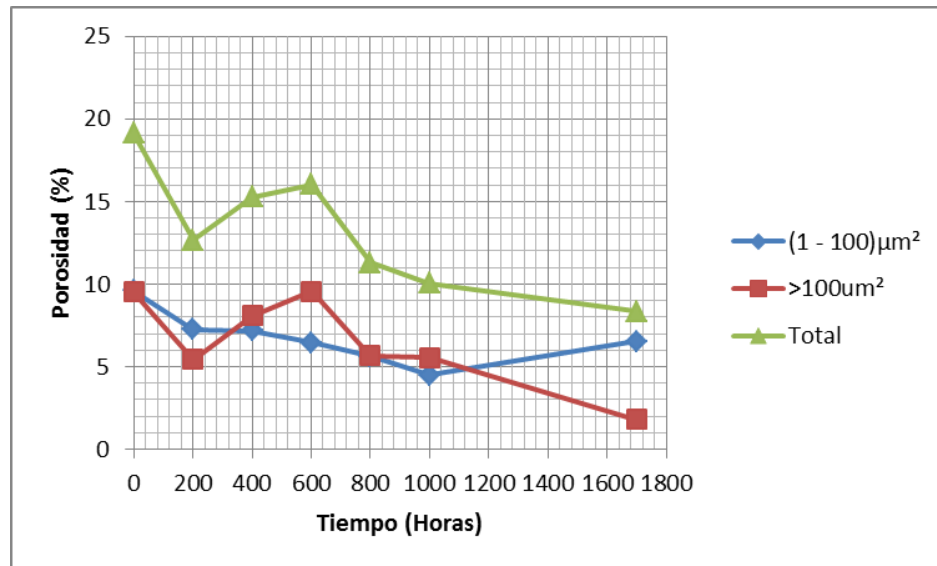


Figura 67. a) Evolución por áreas agrupadas de porcentaje de porosidad.

5.2.3 Evolución morfológica de la porosidad

Los recubrimientos usados en la experimentación tienen como unidad básica estructural la *lamella*. Una *lamella* puede ser vista como una partícula o grano que sometido a una alta temperatura desencadena una serie de transformaciones en las fronteras, cambios morfológicos de los poros y la variación en el porcentaje de porosidad. La evolución temporal de estos patrones esquematiza varias etapas en el proceso de la sinterización, siendo que todas estas etapas tienen un fin común: la disminución de la energía libre del sistema.

Energía libre de superficie (γ)

La figura 68 presenta los deltas de energía total en función de la energía libre específica para cada una de las muestras, se observa que al pasar de 0H a 200H y de 600H a 800H el recubrimiento sinteriza en el mayor porcentaje.

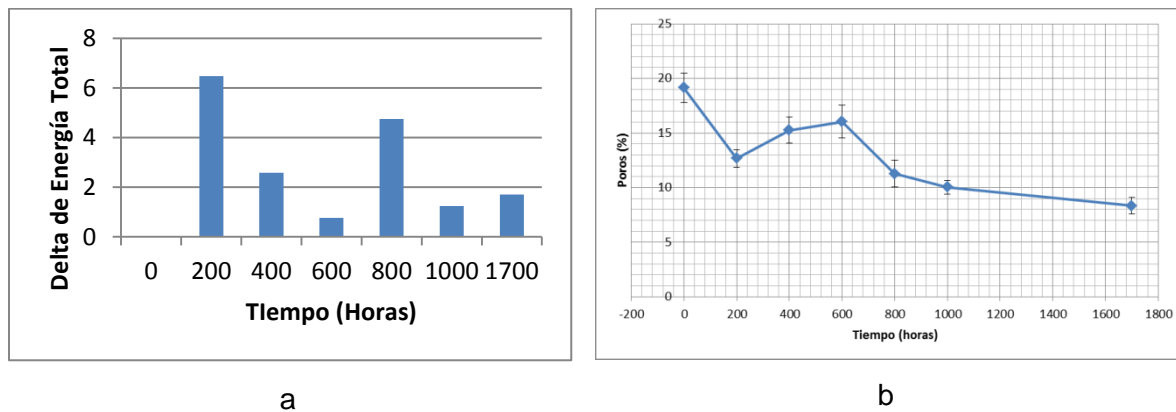


Figura 68. a) Energía asociada al proceso de sinterización en $(\frac{J}{mol} \mu m^2)$ b) Cambio en el porcentaje total de poros.

Debido que la energía superficial específica depende de la estructura cristalina y orientación, los valores de energía total están en función de estos. La energía superficial específica puede ser calculada asumiendo que la energía de enlace de un átomo es el resultado de las uniones con los vecinos más cercanos. La energía ϵ en una de las uniones es:

$$\epsilon = \frac{\Delta H_s}{0.5ZN_A} \quad (2)$$

Donde:

ΔH_s = es la entalpia molar de sublimación (energía para romper los enlaces)

Z= es el número de coordinación

Y N_A es el número de Avogadro

La energía de superficie siempre va a ser minimizada por la sinterización, para esto se tiene dos caminos:

1. Eliminación de intercaras sólido/gas seguido por un crecimiento de la lamella y/o
2. Incremento del tamaño medio de las partículas o *lamella*

La figura 69 muestra el aspecto de los poros como la relación de las diagonales principales de una elipse equivalente al poro, valores cercanos a 1 describen mejor un círculo. Este factor de forma es sensible a la elongación de los poros y poco sensible a cualquier irregularidad del poro. Sin embargo, no funciona muy bien para poros entre 1 y 4 μm^2 debido a que está conformado por muy pocos pixeles.

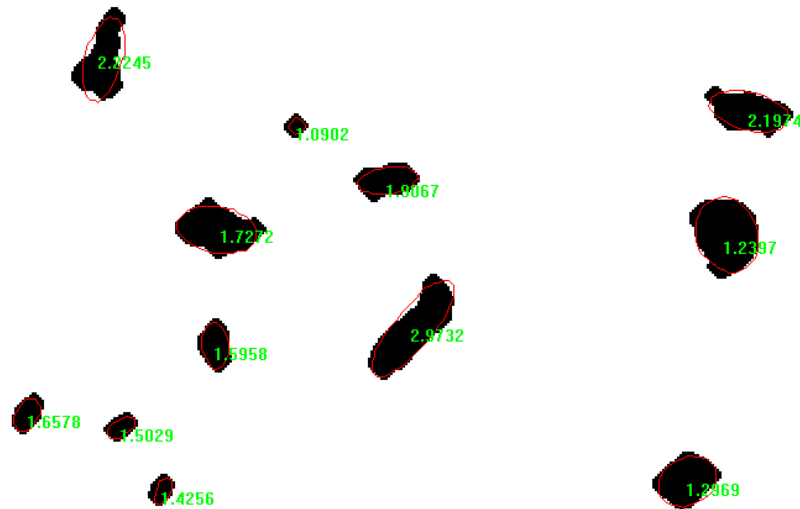


Figura 69. Poros con elipses circunscritas.

En la gran mayoría de procesos térmicos la difusión superficial es el mecanismo predominante durante las etapas iniciales de la sinterización y produce poros más redondos, sin embargo para este tipo de recubrimiento esto no se cumple. La figura 71a

muestra que el aspecto permanece casi constante para poros menores a $10 \mu\text{m}^2$. Conforme disminuye el área, su aspecto se acerca al de un círculo, ver figura 70b. Ahora, para poros mayores a $10 \mu\text{m}^2$ los datos no permiten establecer una variación clara del aspecto con el tiempo de tratamiento, aunque la inspección visual sugiere una tendencia al alargamiento, ver figura 71.

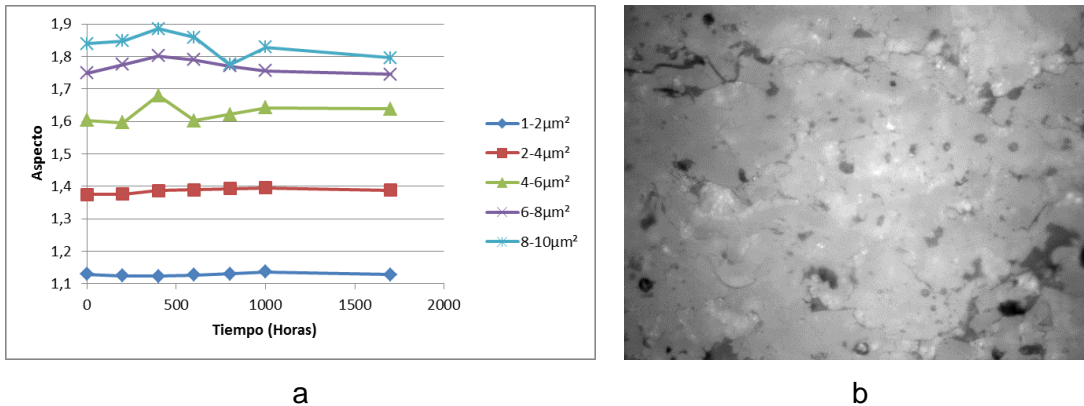


Figura 70. a. Evolución de la elongación para poros menores a $10 \mu\text{m}^2$. b. Aspecto de poros menores a $10 \mu\text{m}^2$ en muestra sin tratamiento térmico.

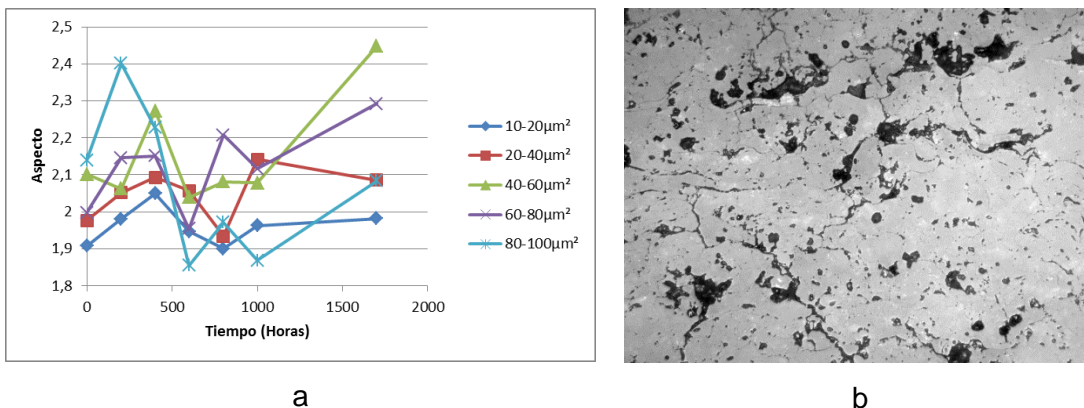


Figura 71. a. Evolución de la elongación para poros mayores a $10 \mu\text{m}^2$. b. Aspecto de poros mayores a $10 \mu\text{m}^2$ sometidos a 1100°C durante 1700 horas.

La microestructura del recubrimiento en condición *as-sprayed* se caracteriza por tener regiones de poros aislados (áreas menores a $10 \mu\text{m}^2$) con cuellos bien definidos con y una buena adhesión entre *lamellas*; esto conduce a que el material experimente una baja densificación durante la sinterización porque el potencial termodinámico para el proceso, que depende del delta de energía superficial, es reducido.

Las diferentes propiedades termoplásticas entre el sustrato y la *BC* y la *TC* durante el calentamiento generan esfuerzos que conducen a que los poros se elonguen durante la sinterización. Además de esto cuando el límite de cedencia del recubrimiento se sobrepasa, la *TC* puede agrietarse. Estas grietas a diferencia de las propias de recubrimiento se caracterizan por ser irregulares y al tener un radio mayor no son eliminadas durante el tratamiento digital de imágenes, razón por la cual generan una sobrevaloración del porcentaje de porosidad, ver figura 72.

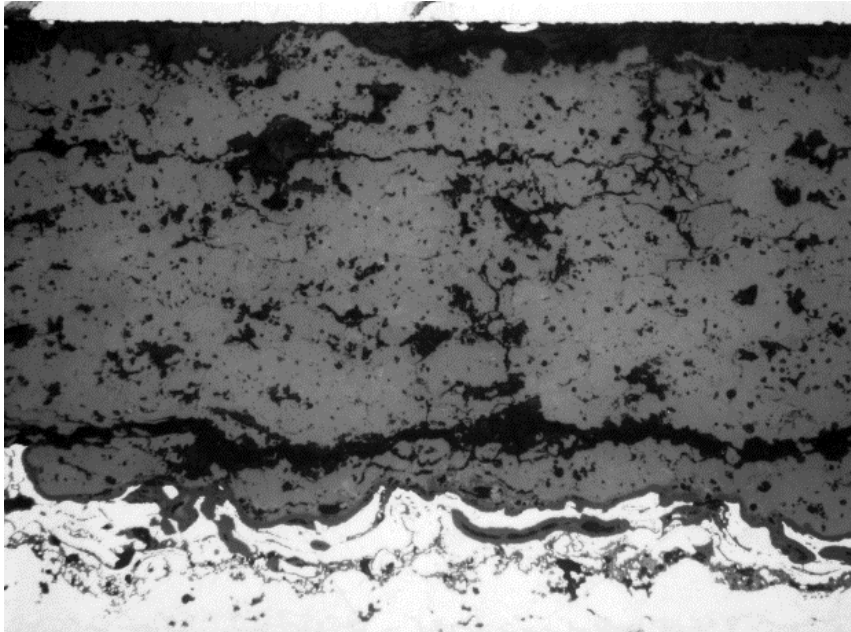


Figura 72. Grietas catastróficas en muestra sometida a 1100°C durante 1700 horas.

La difusión en volumen y difusión intergranular se van haciendo más importantes conforme avanza la sinterización y son responsables de la disminución de la porosidad y del número de poros. Las figuras 73 y 74 muestran los resultados del cambio de estos 2 indicadores durante el proceso de sinterización.

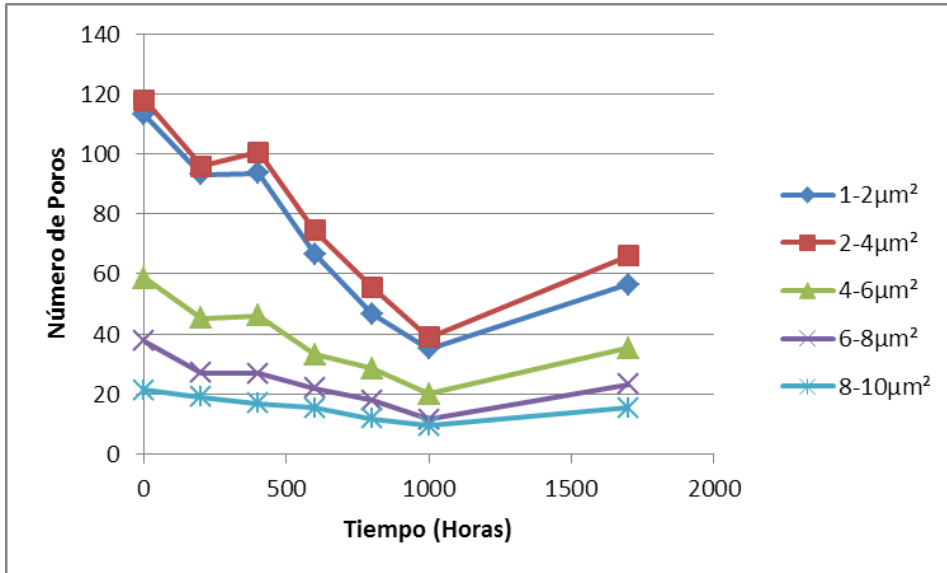


Figura 73. Evolución del número de poros menores a $10 \mu\text{m}^2$

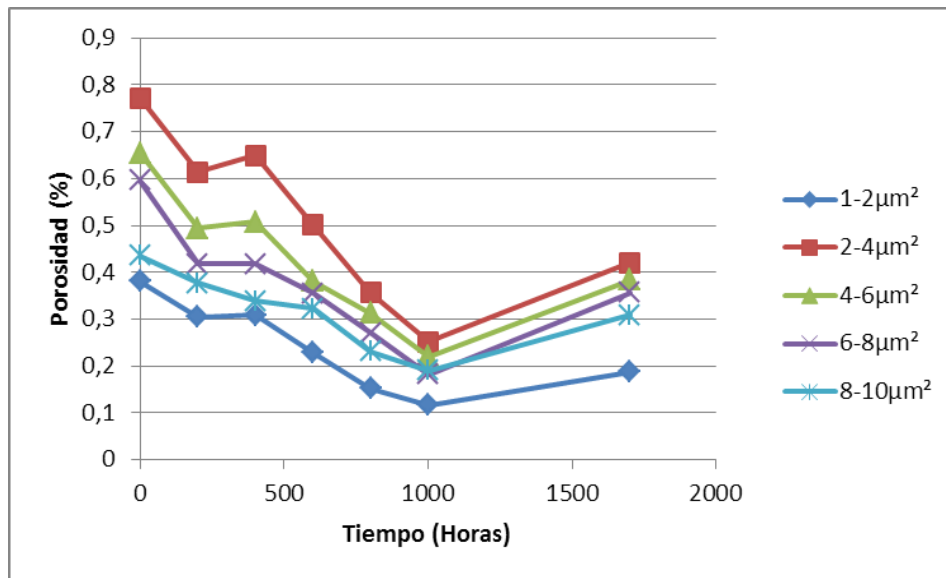


Figura 74. Evolución del porcentaje de poros menores a $10 \mu\text{m}^2$

De la figuras 73 y 74 se observan tres etapas para la densificación de poros globulares ($<10 \mu\text{m}^2$):

1^{era} etapa: Hasta las 400 horas de tratamiento térmicos se tiene una leve disminución el porcentaje de poros y la cantidad de los mismos.

2^{da} etapa: conforme avanza la sinterización se evidencia una segunda etapa que va desde las 400h hasta 1000h, que está acompañada de una considerable disminución de la porosidad y el número de poros. A partir de este momento se refuerzan las *lamellas* dando como resultado regiones con poros pequeños.

3^{era} etapa: desde 1000h hasta 17000h. Tanto el número de poros como el porcentaje de porosidad aumentan de nuevo. Diversos autores han mostrado que algunas de las causas de este comportamiento residen en la ocurrencia de transformaciones de fase en la estructura como consecuencia de segregación química, a la oxidación selectiva en regiones subsuperficiales, y/o al mayor efecto de las tensiones térmicas debidas a la diferencia de coeficientes de expansión entre el sustrato y las diferentes capas del sistema *TBC*. Tales tensiones promueven la formación de grietas que pueden contribuir – inadvertidamente – a la sobrevaloración de la porosidad mediante procedimiento digital de las imágenes [55][62],[65],[66].

En las figuras 73, 74 y 75 se aprecia que la tasa de reducción en el porcentaje de porosidad para cada etapa al tener más poros de menor tamaño se favorece la desaparición de los mismos debido a que se tiene mayor área específica disponible para ser reducida y alcanzar un estado de mínima energía superficial. Conforme se disminuye el área la morfología del poro se acerca a un círculo perfecto. El mayor cambio se da en poros entre $1 - 6 \mu\text{m}^2$ y $10 - 40 \mu\text{m}^2$. Poros entre 10 y $100 \mu\text{m}^2$ también cumplen con las dos etapas iniciales propuestas, sin embargo en la etapa final este tipo de defectos se ven reducidos en número y en porcentaje.

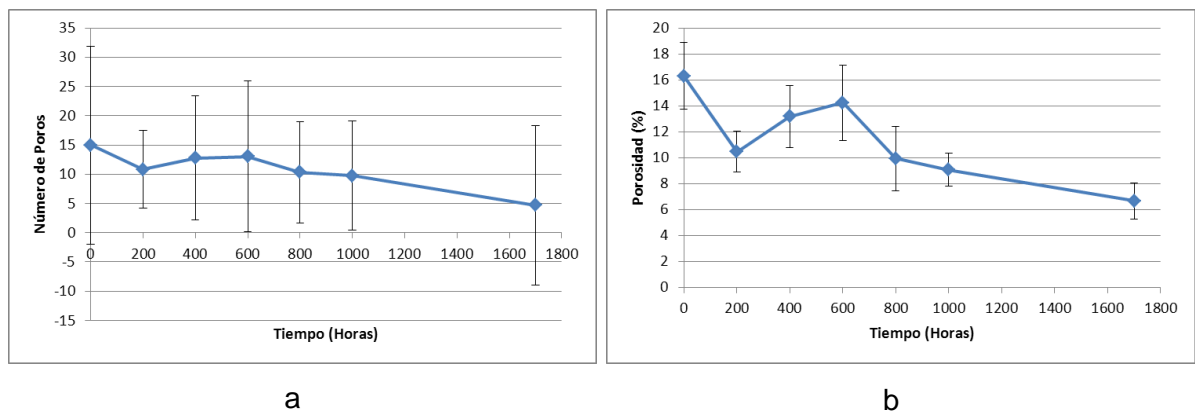


Figura 75. Evolución en poros mayores a $10 \mu\text{m}^2$. a) Número de poros y b) porcentaje de poros.

La figura 76 muestra la porosidad resultante luego del proceso de sinterización a 1100°C durante 1000 horas. Se observan regiones libres de poros con poros aislados. Las *lamellas* ya no están definidas debido al cerramiento de poros *interlamellas*. Esto es típico en procesos de sinterización en donde las cinéticas de la densificación y el engrosamiento de *lamellas* se dan simultáneamente [39].

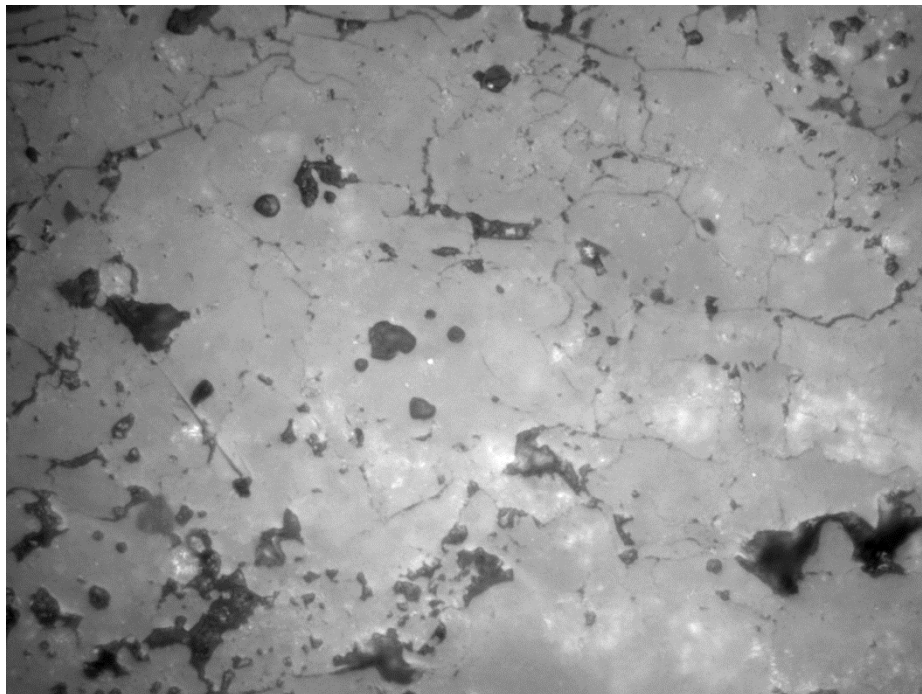


Figura 76. Muestra con 1000 horas de tratamiento térmico, se observan poros cerrados y aislados.

5.3 Desarrollo y puesta a punto de sistema para pruebas de ciclos térmico

La figura 77 muestra el equipo en donde se realizaron las pruebas de ciclos térmico, mediante el panel de control se programó el número ciclos, temperaturas y tiempos de ejecución. Una de las grandes mejoras del sistema desarrollado en este trabajo respecto a los equipos existentes [50],[52],[53],[55],[65],[67],[68],[69],[70],[71],[72],[73],[74],[75], es la capacidad de mantener gradiente térmico entre el sustrato y la capa cerámica. Además de esto, la temperatura sobre la superficie externa de la capa cerámica proviene de la radiación emitida por el hogar del horno lo que garantiza una distribución de temperatura homogénea sobre toda la muestra.



Figura 77. Equipo para ciclos térmicos. a) Panel de control

La temperatura del sustrato (T_{Sus}) se midió mediante un termopar de contacto y sobre la TC (T_{TC}) se utilizó un pirómetro óptico, ambos conectados a un computador en donde se almacenaron los datos.

Un termopar situado en el hogar del equipo de calefacción y a 10 mm de la muestra se utilizó para controlar la temperatura, ver figura 78a. En la figura 78b se muestra la temperatura medida sobre la TC en donde se tiene un error en estado estable de 2°C , la medición se realizó mediante un pirómetro infrarrojo.

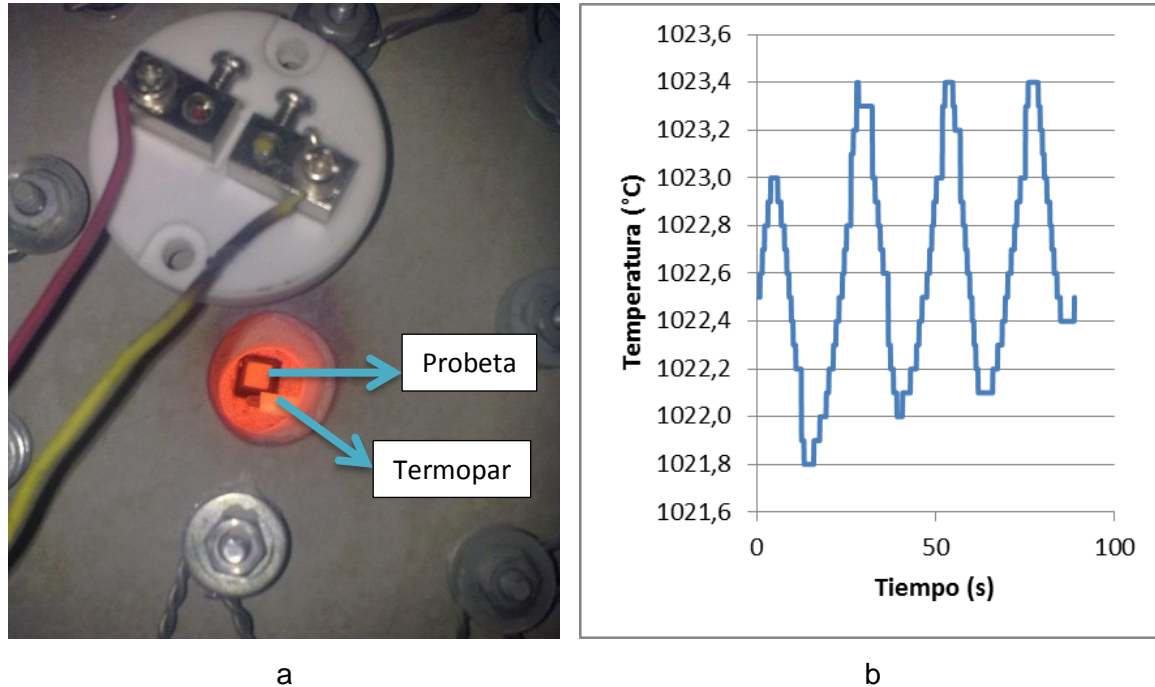


Figura 78. a) Termopar de control situado en una vecindad de la capa cerámica durante una prueba a alta temperatura. b) Error en estado estable de la temperatura sobre la superficie de la TC medida por medio en un pirómetro infrarrojo.

El control y la ejecución de los ciclos se realizaron con un microcontrolador, esto da repetitividad en las variables de las cargas térmicas y los tiempos al que está sometido el recubrimiento durante su operación. La tabla 5 muestra los tiempos y los ciclos ejecutados.

Ciclos	Calentamiento (min)	Sostenimiento (min)	Enfriamiento (s)	Tiempo Acumulado (Horas)		
				64 Ciclos	128 Ciclos	256 Ciclos
Ciclos	15	30	15	32	64	128

Tabla 5. Tiempos para de ciclos térmico

Una sexta parte del tiempo acumulado en un arranque de emergencia en una turbina para la generación de energía eléctrica se usó para los ciclos, estos tiempos y número de ciclos ha sido utilizado por otros autores para la evaluación de crecimiento de BC, estimación en la generación de esfuerzos y delaminación del recubrimiento [65],[67],[68],[69],[70],[71],[75].

5.3.1 Perfil de temperatura para el sostenimiento

En operación, componentes como álabes de una turbina son refrigerados mediante aire que circula por conductos internos en el sustrato, esto concede al recubrimiento un gradiente térmico entre el sustrato y la capa externa, figura 79. En la figura 80 se muestra el gradiente de temperatura obtenido durante el tiempo de sostenimiento, en donde se observa un gradiente de 370°C aproximadamente. Esto es similar a lo encontrado en la literatura, por ejemplo D Zhu et al reportan gradientes de temperatura de aproximadamente 300°C durante pruebas de ciclos térmico en recubrimientos de barrera térmica [66].



Figura 79. Orificios de refrigeración para juego de álabes un una turbina a gas

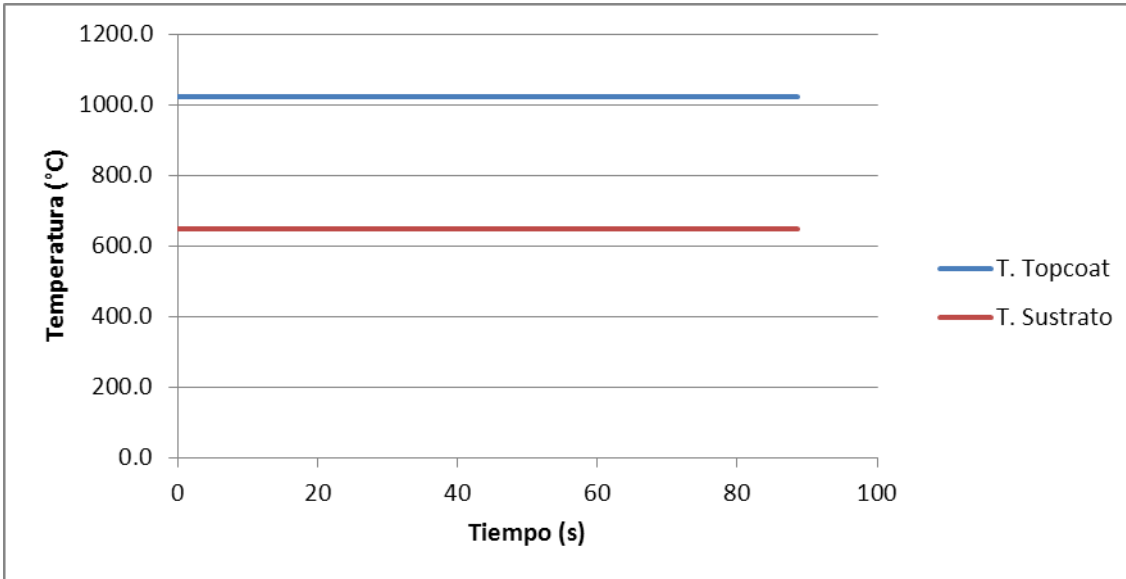


Figura 80. Gradiente de temperatura durante la etapa de sostenimiento en la prueba de ciclos térmicos.

5.3.2 Perfil de temperatura para el arranque

Mediante la programación del equipo se establecieron las curvas de calentamiento para el arranque y luego del enfriamiento, en ambos casos se mantiene un gradiente entre el sustrato y la capa externa. La curva de calentamiento del hogar del horno está dada por la máxima tasa de calentamiento que es 0.8°C/s , ver figura 81.

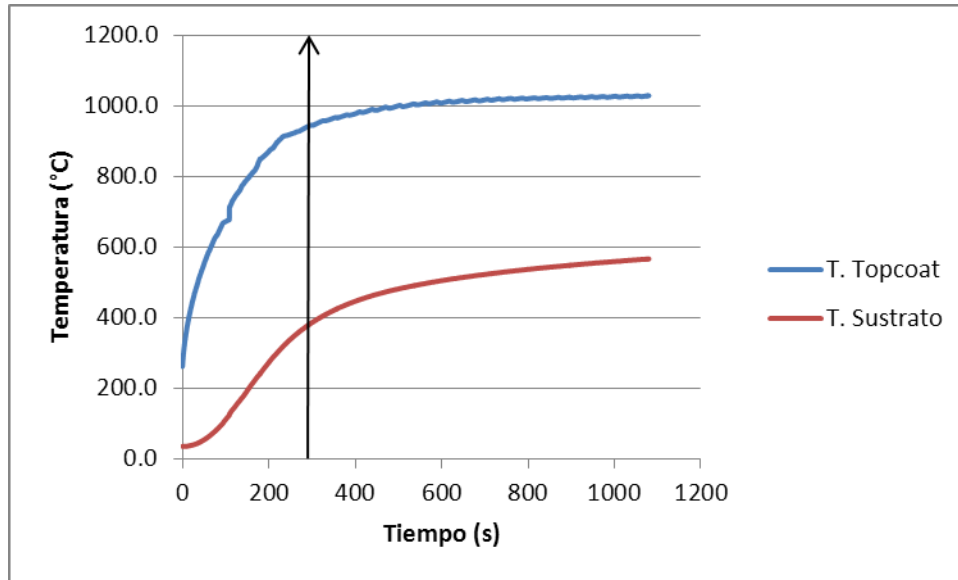


Figura 81. Curvas de calentamiento para el sustrato y la capa externa en montaje para aplicación de ciclos térmicos a *TBC's*.

La figura 81 se presenta se presenta en dos fases claramente distinguibles:

1. Hasta los 4.5 minutos se tiene la tasa de calentamiento más alta, el recubrimiento llega a las 928°C.
2. A partir de los 4.5 min la temperatura aumenta más lentamente y se estabiliza en 1035°C.

5.3.3 Perfil de temperatura para enfriamiento

La figura 82 muestra las temperaturas justo antes de pasar al ciclo de refrigeración. Durante 15 segundos se retira calor mediante convección forzada de la *TC* hasta pasar de 1036°C a 800°C. Para el sustrato el cambio es aún mayor, al pasar de 605°C a 166°C.

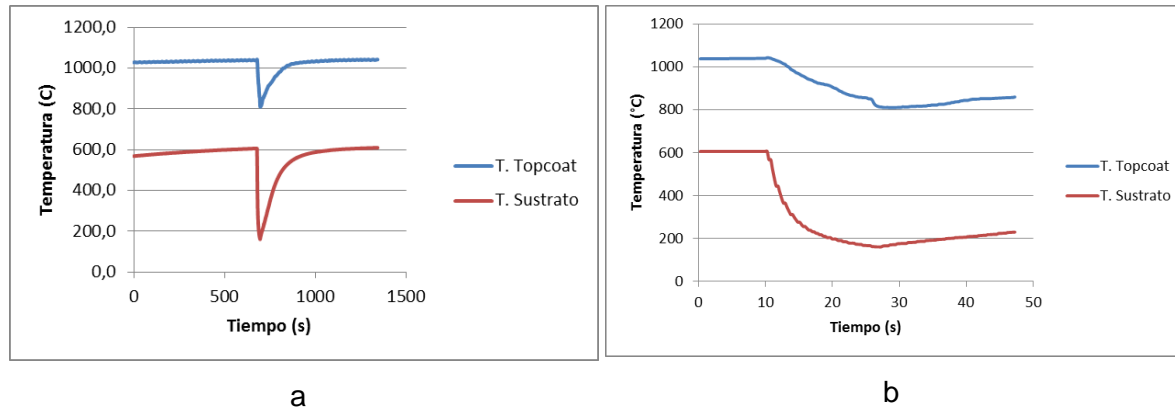


Figura 82. Enfriamiento de la muestra durante 15 segundos: a) Ciclo de enfriamiento, b) Curva detallada de enfriamiento

5.4 Cambios de porosidad debido a ciclos térmico

5.4.1 Poros globulares

Buscando evaluar las principales características morfológicas de los poros en la *TC* al ser sometidos a cargas térmicas variables, se caracterizó la sección transversal de la *TC* mediante el análisis digital de 26 micrografías.

En la figura 83 se muestra el resultado para el porcentaje de porosidad total globular sobre cada una de la muestras. Hasta 128 ciclos se tiene un leve aumento en la porosidad, para luego permanecer casi constante a los 256 ciclos. El aumento de la porosidad globular se debe principalmente formación de grietas debido a la existencia de esfuerzos variables en la microestructura, estas grietas aparecen durante el tratamiento digital de imágenes.

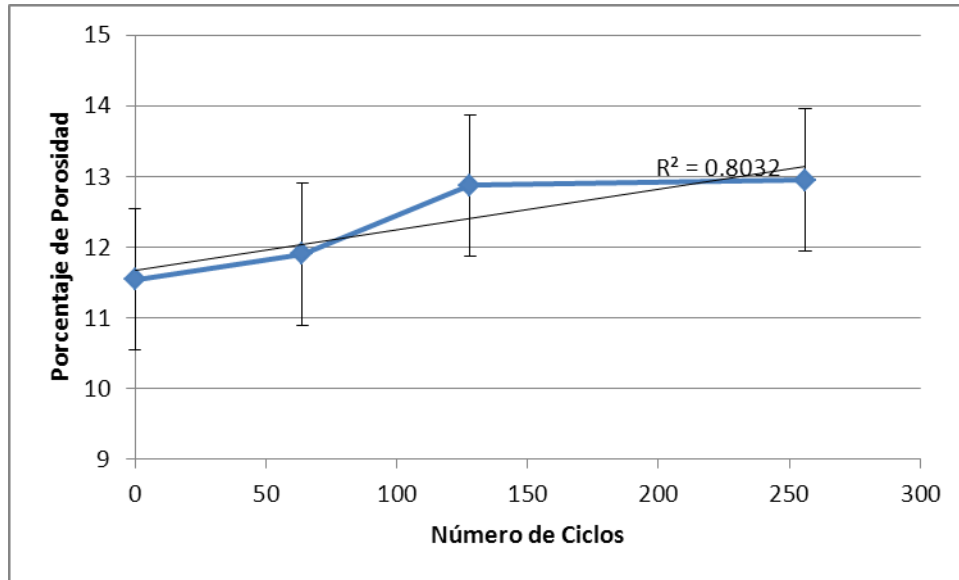


Figura 83. Evolución en el porcentaje de porosidad para muestras cicladas térmicamente.

En las figuras 84 y 85 se muestra el resultado para poros hasta $10 \mu\text{m}^2$. Para este intervalo se tiene que entre 2 y $4 \mu\text{m}^2$ está la mayor representación de poros y de porcentaje de porosidad. En general no hay cambios significativos; sin embargo, el mayor cambio de porosidad hasta los 64 ciclos se da para poros entre 4 y $6 \mu\text{m}^2$ con un aumento de 0.017% . Además para poros entre 1 y $2 \mu\text{m}^2$ se tiene una disminución del porcentaje de porosidad acompañada de la mayor reducción en el número de poros, lo que indica el cerramiento y reducción de poros mediante la sinterización. Se tiene esta misma tendencia para los poros entre 8 y $10 \mu\text{m}^2$. Para el resto de los tamaños el número de poros aumentó con el tratamiento térmico.

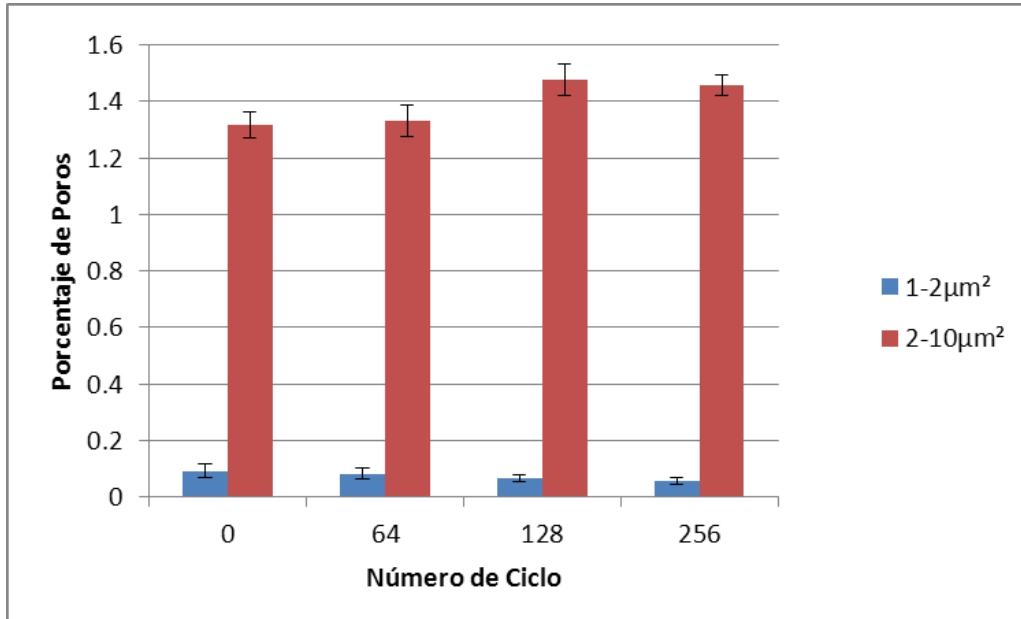


Figura 84. Distribución del porcentaje de poros hasta $10 \mu\text{m}^2$

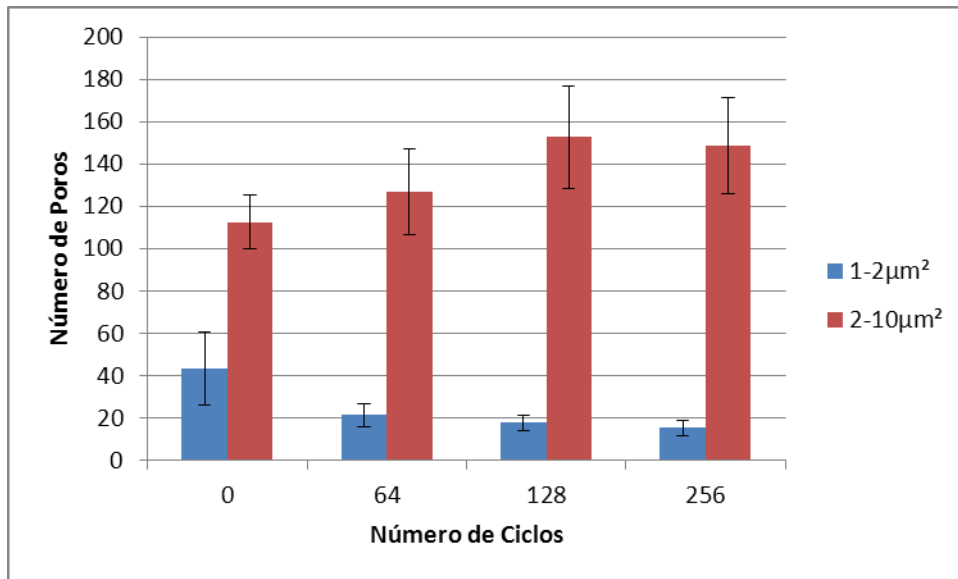


Figura 85. Distribución del número de poros hasta $10 \mu\text{m}^2$

La figura 86 muestra los resultados agrupados para poros mayores a $10 \mu\text{m}^2$. Hasta 64 ciclos se comporta de manera similar que para poros menores a $10 \mu\text{m}^2$ sin cambios abruptos en el porcentaje de porosidad con la excepción del intervalo $80-100 \mu\text{m}^2$ en donde se da una disminución de la porosidad y el número de poros, figura 87. En

general se tiene un aumento en el número de poros, posiblemente debido a la generación de grietas y el ensanchamiento de poros *interlamellas* o *intralamellas* que no son removidos mediante el tratamiento digital de imágenes, ver figura 88. Es decir, la porosidad medida es una sumatoria de los poros que han reducido su tamaño gracias a la sinterización, y la aparición las grietas y poros debido a los esfuerzos a los que está sometida la TC durante los ciclos térmicos.

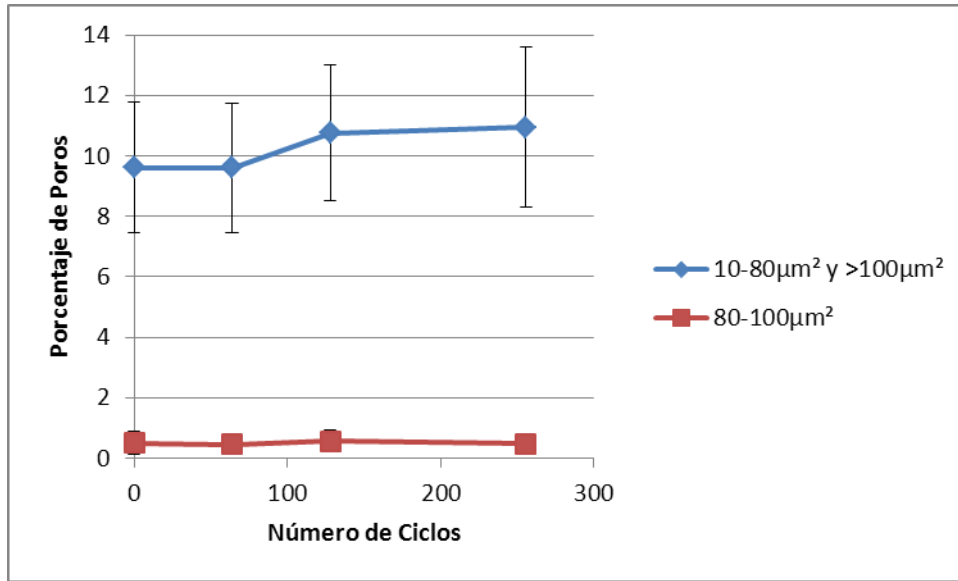


Figura 86. Distribución del porcentaje de poros mayores a 10 μm²

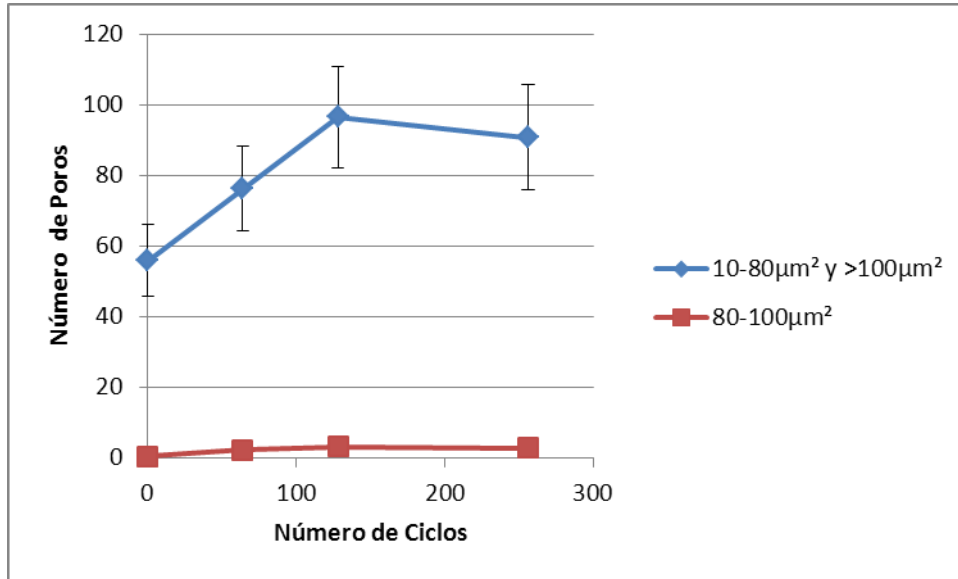


Figura 87. Distribución del número de poros mayores a $10 \mu\text{m}^2$

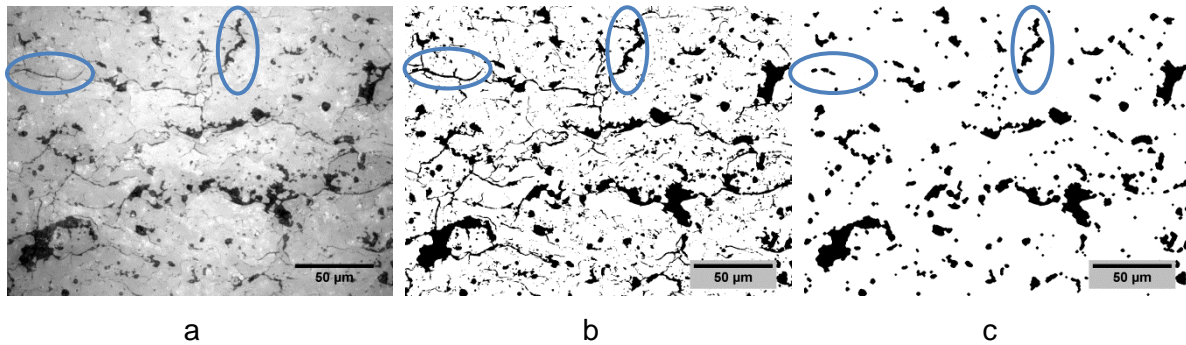


Figura 88. Muestra con 128 ciclos en donde se evidencian grietas que no fueron removidas durante el tratamiento digital de imágenes. a) Micrografía en escala de grises, b) Imagen binarizada, c) Imagen tratada digitalmente para remover poros alargados y grietas.

A excepción del intervalo $8-10 \mu\text{m}^2$, con 256 ciclos se tiene que la porosidad tiende a disminuir y el número de poros permanece casi invariante en este punto. Ya que en 128 ciclos se tiene la mayor densidad de poros alargados, éstos sirvieron para que el recubrimiento pudiera resistir más esfuerzos residuales y de esa manera no generar más grietas, por eso la baja variación en el número de poros y en porcentaje de porosidad para la muestra con 256 ciclos. En otras palabras: Poros y microgrietas pueden servir como concentradores de esfuerzos en donde puede iniciar o terminar el daño, sin embargo también pueden proveer tolerancia a la aparición de defectos. [72].

Las Figuras 89 y 90 muestran la evolución del aspecto y la redondez, para ambos casos las magnitudes aumentan con el tamaño de los poros y además el tratamiento térmico aplicado a los poros muestra que tiene un efecto insignificante sobre la variación en estos parámetros, lo que indica una baja tasa de sinterización.

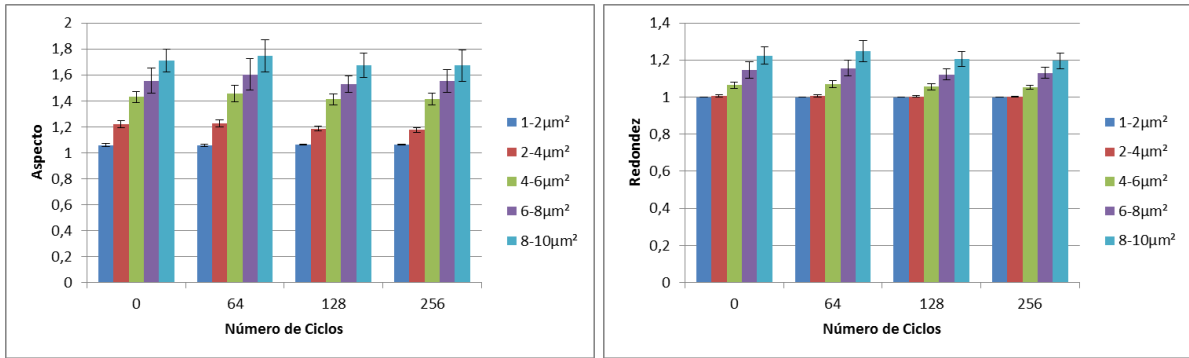


Figura 89. Evolución de parámetros morfológicos en poros menores a 10 μm² durante las pruebas de ciclos térmicos. a) Aspecto, b) Redondez.

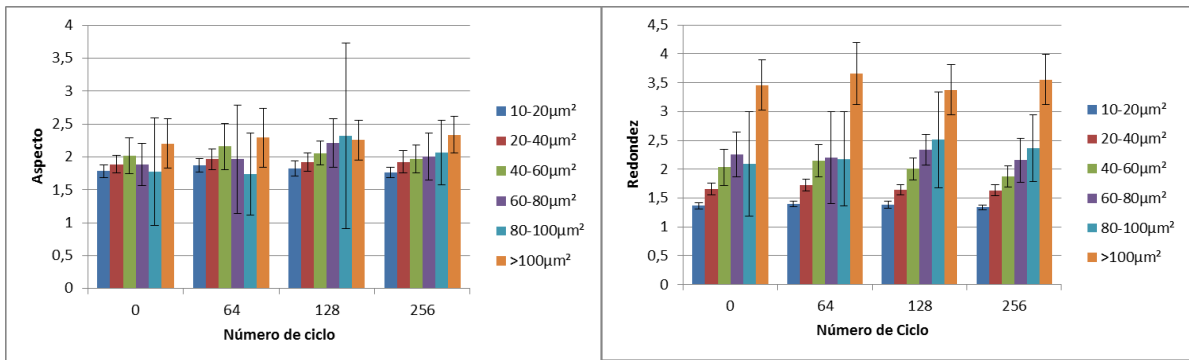


Figura 90. Evolución de parámetros morfológicos en poros mayores a 10 μm² durante las pruebas de ciclos térmicos. a) Aspecto, b) Redondez.

5.4.2 Poros inter e intralamellas

Poros *interlamellas* e *intralamellas* son susceptibles a la aparición y aumento de tamaño durante ciclos térmicos. Al estar sometida a ciclos térmicos la *BC* crece con ondulaciones que generan gradientes de esfuerzos en la capa cerámica conduciendo a la nucleación y

propagación de este tipo de poros. Este fenómeno también genera macrogrietas que pueden conducir a la pérdida total o parcial de la capa externa [65],[67],[76],.

Las figuras 91, 92 y 93 muestran los resultados para la cuantificación del porcentaje de porosidad, número de poros y longitud de poros inter e *intralamella*. Luego de 64 ciclos se presentan un aumento en el porcentaje de la porosidad y un leve aumento en el número de poros. Debido a que la generación de nuevos poros es casi nula, el aumento en el porcentaje de porosidad se da principalmente mediante el crecimiento de los mismos, esto puede observarse en la figura 91 en donde la longitud promedio de los poros aumenta en 117 μm . Con 128 ciclos se tiene la mayor magnitud para cada uno de los parámetros estudiados, debido a los esfuerzos al que está sometida la *TC*, poros inter e *intralamella* aumentan su tamaño y se distribuyen sobre toda la *TC*. Sin embargo, en regiones aledañas a la *BC* y la parte superior de la *TC* se encuentran poros más abiertos y de mayor longitud. En pruebas de ciclos térmicos con gradiente térmico Dongming Zhu et reportan una tasa de propagación de grietas entre 3 y 8 μm por ciclo [66], lo cual coincide con los resultados acá encontrados. Con 256 ciclos la muestra experimenta una disminución en todos los valores, esto se debe a que muchos de los poros se han sinterizado y otros han superado el tamaño en donde el tratamiento digital de imágenes los detecta como poros *interlamellas* o *intralamellas*. Además de esto las micrografías usadas en la recopilación de datos se tomaron en la sección media de la *TC*, lo que podría afectar considerablemente los resultados ya que se tiene distribuciones de grietas y poros preferenciales sobre la *TC*.

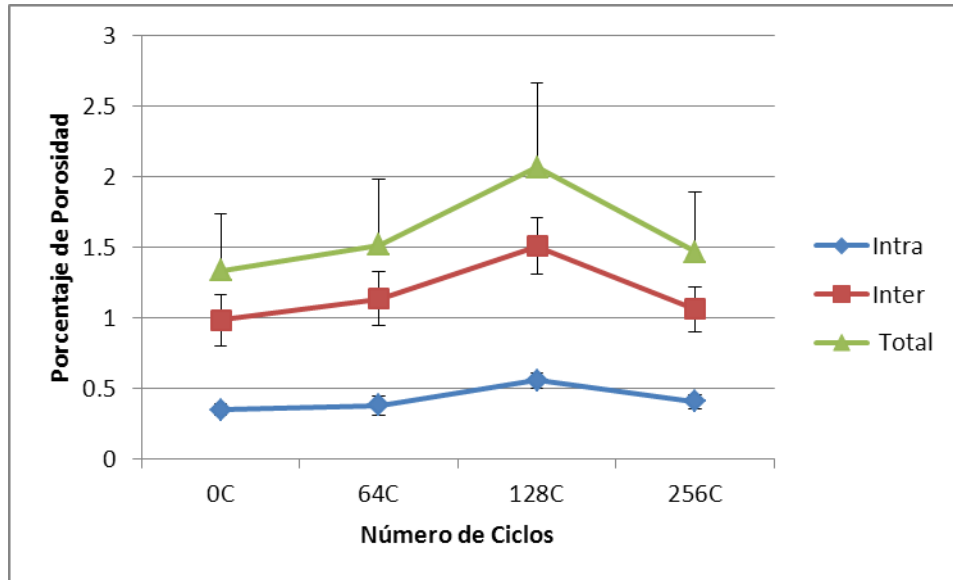


Figura 91. Porcentaje de porosidad inter e intralamellas

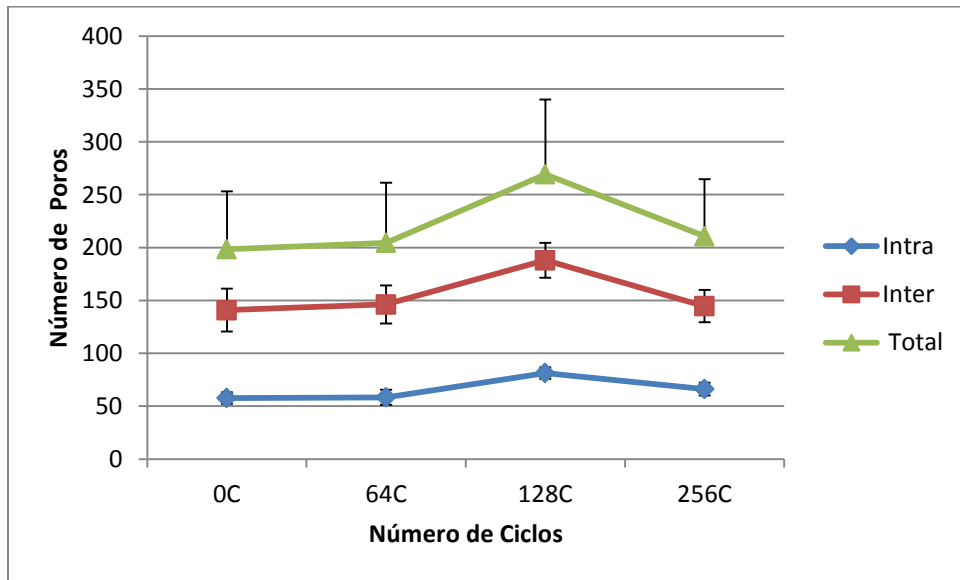


Figura 92. Número de poros inter e intralamella

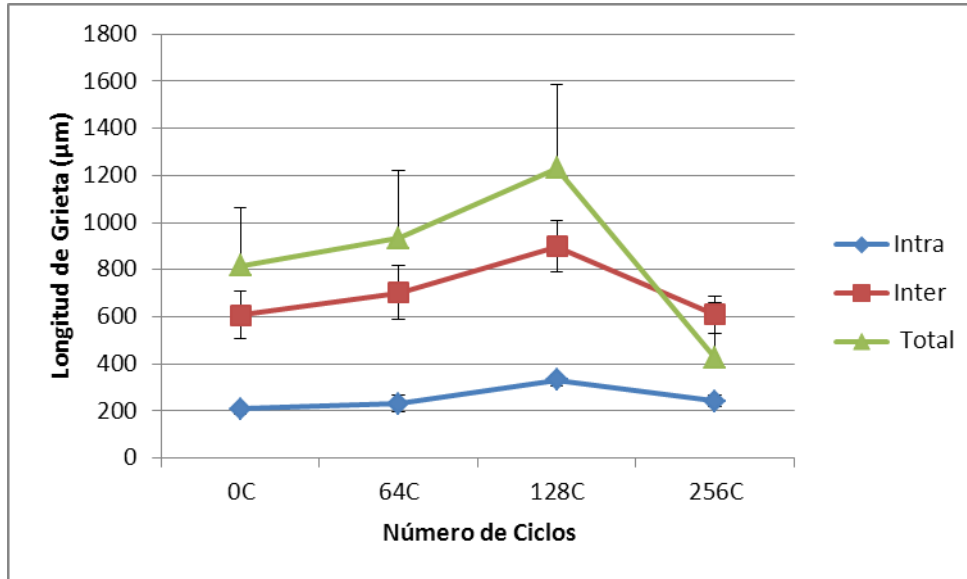


Figura 93. Longitud promedio de poros inter e *intralamellas*

Un examen detallado de cada una de las muestras evidencia que para 64 ciclos la superficie aún no presenta grietas ortogonales a la intercara sustrato-recubrimiento, tampoco hay evidencia de fallas macroscópicas del recubrimiento como delaminación de la TC, sin embargo a diferencia de la muestra recién depositada en donde los poros se encuentra en su mayoría de la sección media hacia el sustrato, la muestra ciclada muestra poros más anchos largos y distribuidos sobre toda la TC ver figura 94.

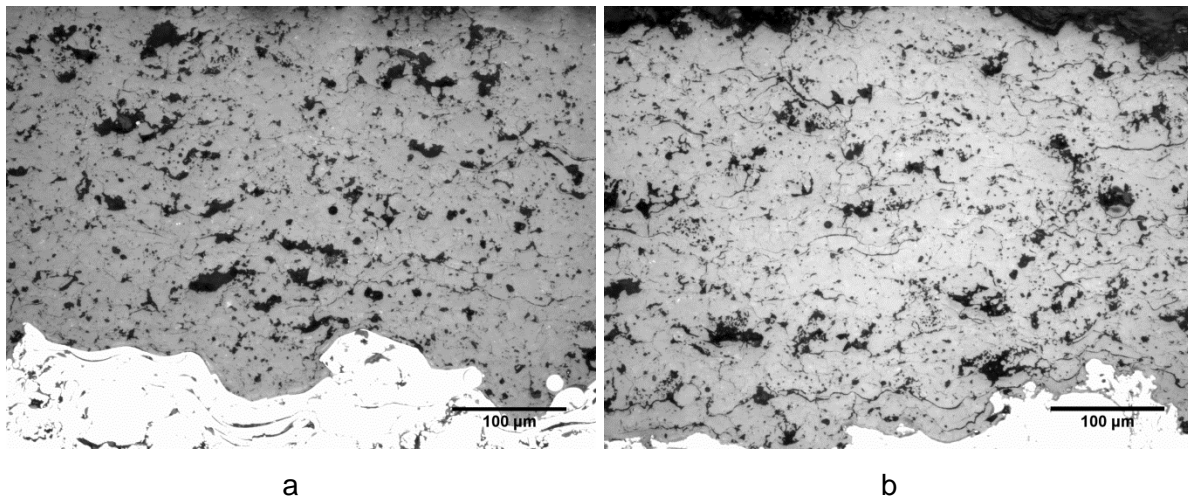


Figura 94. Microestructura de la sección transversal indicando distribución poros inter e *intralamellas*. a) Muestra recién depositada. b) Muestra con 64 ciclos.

Se observa una pequeña capa de *BC* que mide en promedio $1.37 \pm 0.3 \mu\text{m}$, la cual se formó al durante el calentamiento. Un acercamiento en esta región deja en evidencia grietas en la intercara *TC/BC*, las cuales representan uno de los modos de falla más común para este tipo de recubrimiento [65]. Sin embargo, estas grietas podrían ser preexistentes ya que también están presentes en la intercara *TC/BC* de la muestra recién depositada. Es importante notar que también se observan grietas más grandes cerca de la *BC* ver figura 95.

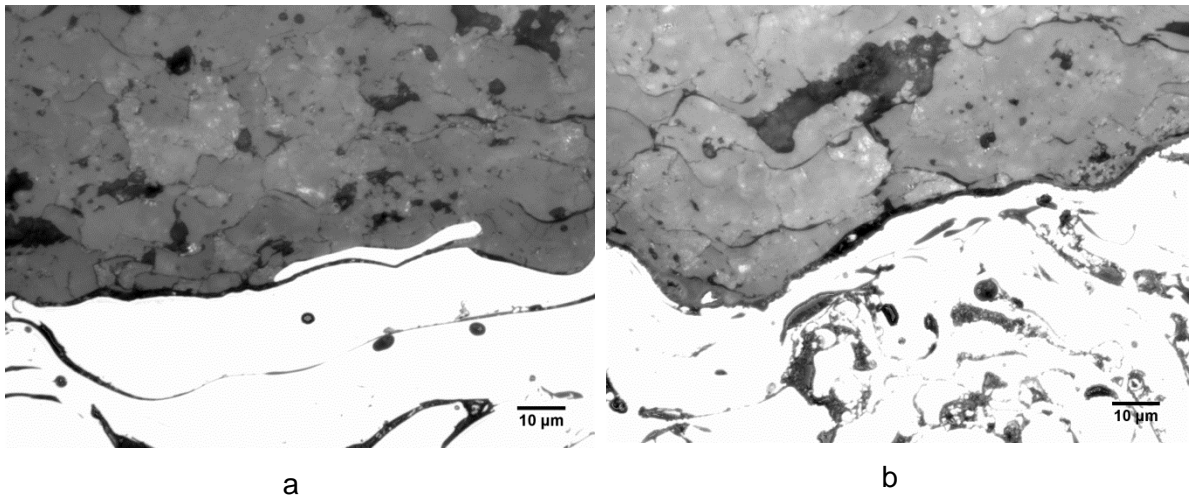


Figura 95. Micrografías de microscopio óptico indicando grietas en la intercara *TC/BC* y *TC/BC* además del crecimiento de la *BC*. a) Muestra recién depositada. b) Muestra con 64 ciclos.

Con 128 ciclos se presenta la mayor densidad de grietas y poros inter e *intralamellas* del tratamiento térmico. En regiones aledañas a la *BC* y en la parte superior de la *TC* aparecen grietas que además de ser más largas que las de 64 ciclos se caracterizan por estar más abiertas. Estas grietas son candidatos al desprendimiento del recubrimiento ver figura 96.

Grietas ortogonales a la intercara sustrato-recubrimiento, individuales y unidas a grietas horizontales forman redes, las cuales no se encontraron en la muestra de 64 ciclos ver figura 97. Comúnmente estas grietas están asociadas a choques térmicos que se presentan en la ignición de las turbinas. Durante el encendido se genera un gradiente térmico muy grande a través del espesor del recubrimiento. La alta temperatura cerca de la superficie somete el sistema *TBC* a esfuerzos de compresión que son liberados por

medio de deformaciones viscoplásticas, que finalmente durante el enfriamiento se convierten en esfuerzos de tensión que pueden nuclear o propagar grietas [77].

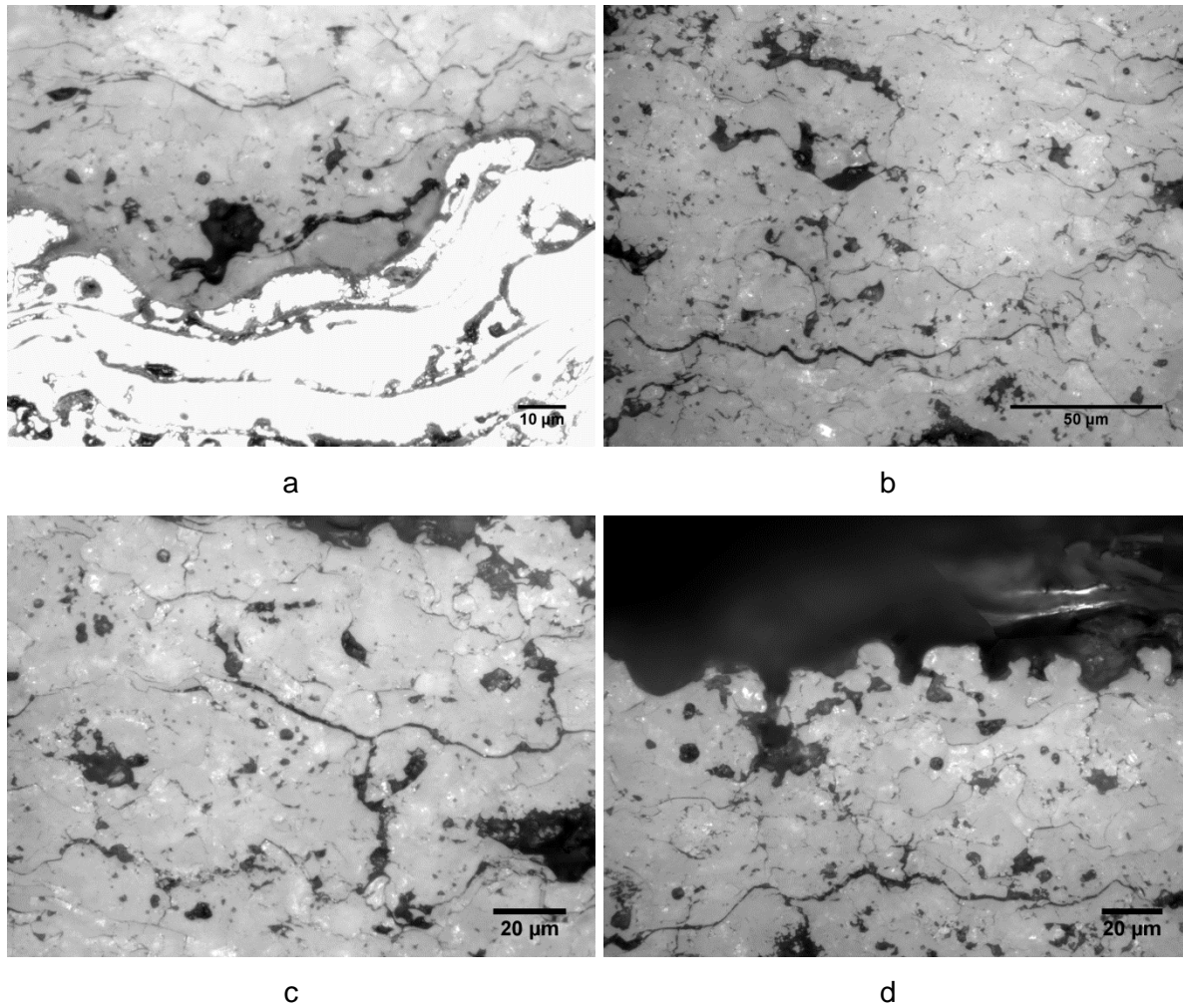


Figura 96. Muestra con 128 ciclos. a) y b) Grietas cerca de la BC. c) y d) Grietas cerca de la superficie de la TC.

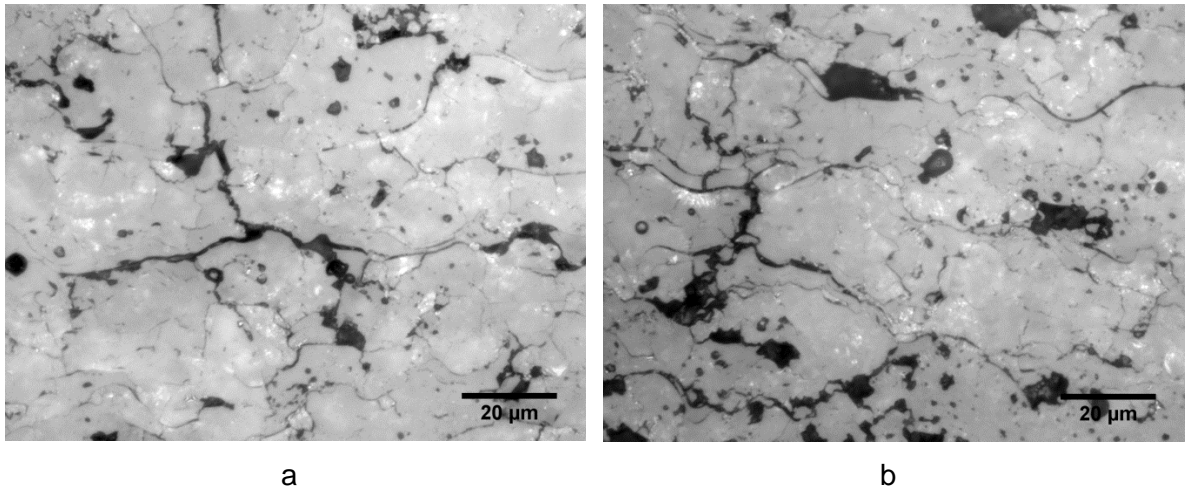


Figura 97. Muestra con 128 ciclos. a) y b) Red de grietas cerca de la superficie.

Luego de 256 ciclos hay pocas evidencias de poros inter e *intralamellas*, en cambio hay grietas grandes que coalescen con poros globulares para formar grandes defectos.

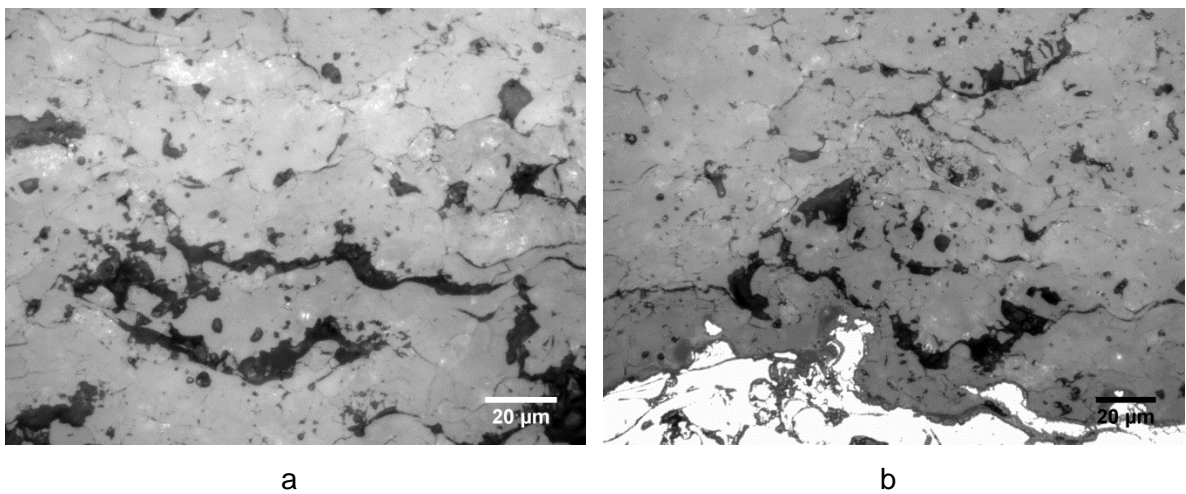


Figura 98. Micrografías tomadas con microscopio óptico en muestra con 256 ciclos.

6. Conclusiones

Se determinó la porosidad en recubrimientos de circonia estabilizada con itria mediante análisis digital de imágenes, encontrándose un valor medio de 21.1% para las muestras recién depositadas y 6.67% para las muestras con 1700 horas de tratamiento térmico.

El error experimental reportado es relativamente alto y se debe principalmente a las modificaciones del recubrimiento introducidas durante la preparación de la sección transversal, además de esto en el proceso de separación de poros globulares durante el tratamiento digital de imágenes algunas grietas permanecen incrementando la porosidad reportada.

En la condición de recién depositado existe una dependencia entre el área y el número de poros: conforme aumenta el área de los poros, su cantidad decrece. Esto afecta directamente el desempeño de la sinterización debido a que poros de menor área son los primeros en desaparecer.

El equipo para ciclos térmicos diseñado y puesto a punto cumplió con las exigencias del experimento: un gradiente térmico a través de la sección transversal y cambios controlados de la temperatura sobre el sustrato y la capa externa, además el calentar la muestra por radiación del hogar permitió tener una distribución de temperatura homogénea.

Durante las pruebas de ciclos térmicos los resultados muestran el nacimiento de grietas en regiones específicas del recubrimiento, esto sumado al ensanchamiento de poros *inter* e *intralamellas* contribuyó al aumento de la porosidad.

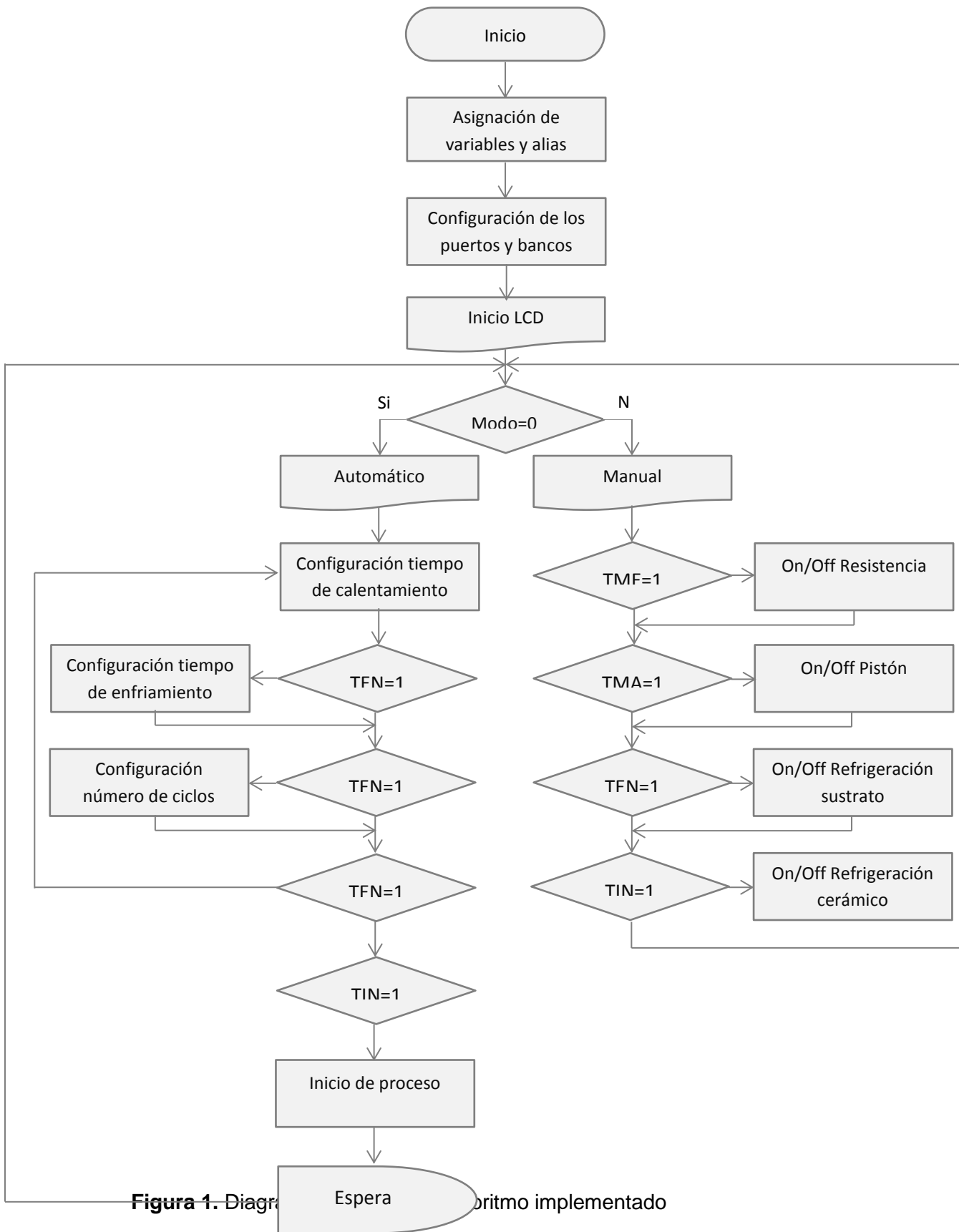
7. Trabajos Futuros

Los trabajos futuros incluyen la caracterización microestructural mediante otras técnicas que permitan ampliar los resultados acá obtenidos. Además de investigar los cambios en la superficie de la *TC*. También se hace necesario realizar pruebas de ciclos térmicos que conduzcan al desprendimiento del recubrimiento.

Anexo

Software

A continuación se muestra una descripción general de la diagramación y estructura del programa implementado en el microcontrolador.



Parámetro	Función
Modo=0 (Modo automático)	Se ejecutan los ciclos luego de ser programados por el usuario
Modo=1 (Modo manual)	Individualmente se gobierna cada una de los mecanismos (Pistón, resistencias eléctricas, válvulas solenoides)
TME (Tecla menos)	Pulsador del tablero de control, en el modo automático decrementa los tiempos de configuración, en modo manual energiza y des-energiza las resistencias del horno
TMA (Tecla más)	Pulsador del tablero de control, en el modo automático incrementa los tiempos de configuración, en modo manual energiza y des-energiza la válvula que gobierna el pistón
TEN (Tecla enter)	Pulsador del tablero de control, en el modo automático guarda los cambios programados en, en modo manual energiza y des-energiza la válvula que gobierna la refrigeración sobre el sustrato de la probeta.
TIN (Tecla inicio)	Pulsador del tablero de control, en el modo automático guarda los cambios programados, en modo manual energiza y des-energiza la válvula que gobierna la refrigeración sobre el cerámico de la probeta.

Tabla 1. Etiquetas utilizadas en el diagrama de bloques

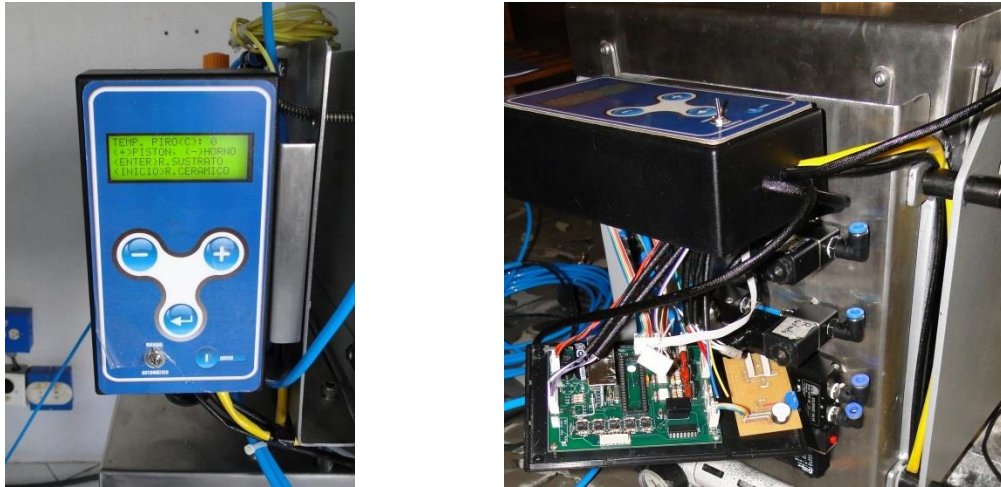


Figura 2. Sistema de Control para equipo ciclos térmicos

Bibliografía

- [1] K. E. Schneider and M. Belashchenk, *Thermal Spraying for Power Generation Components*. 2006.
- [2] “Chromalloy UK Ltd.; Materials World March 2000.”
- [3] “Bhadeshia, H. K. D. H., Superalloys, en: <http://www.msm.cam.ac.uk/phasetrans/>.” .
- [4] “F. H. Stott, G. C. Wood, Mater. Sci. Eng. A87, 267 (1987).” .
- [5] P. Kofstad, “High temperature corrosion,” *Elsevier Appl. Sci. Publ. Crown House, Lint. Road, Barking, Essex IG 11 8 JU, UK, 1988.*, 1988.
- [6] “No TitleM. J. Stiger, N. M. Yanar, M. G., Topping, F. S. Pettit, G. H. Meier, Z. Metallkd.90, 1069 (1999).” .
- [7] “J. G. Smeggil, Mater. Sci. Eng. A87, 261 (1987).” .
- [8] “T. E. Strangman, S. J. Vonk, U.S. Patent No. 4,743,514 (1988).” .
- [9] N. P. Padture, M. Gell, and E. H. Jordan, “Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications,” *Science (80-.)*, vol. 296, no. 5566, pp. 280–284, 2002.
- [10] X. Q. Cao, R. Vassen, and D. Stoeber, “Ceramic materials for thermal barrier coatings,” vol. 24, pp. 1–10, 2004.
- [11] “<http://www.asm-intl.org/tss/glossary/>.” .

- [12] “EN 657: Thermal spraying; terminology, classification.” .
- [13] “ISO 14917: Thermal spraying; terminology, classification.” .
- [14] “Gerdien, H. and Lotz, A., Wissen. Veröffen. Siemens Werken, 2, 489–496, (1922).” .
- [15] “Giannini, G. and Ducati, A., Plasma stream apparatus and method, US Patent 2 922 869, (1960),” .
- [16] “Gage, R.M., Nestor, D.M. and Yenni, Y.M. Collimated electric arc powder deposition process, US Patent, 3 016 447.” 1962.
- [17] N. P. Padture and P. G. Klemens, “Low thermal conductivity in garnets,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, no. 4, pp. 1018–1020, 1997.
- [18] J. R. Davis, *Handbook of thermal spray technology*. ASM international, 2004, pp. 224–252.
- [19] B. Siebert, “Changes in porosity and Young’s Modulus due to sintering of plasma sprayed thermal barrier coatings,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 92–93, no. 1, pp. 217–223, Aug. 1999.
- [20] C. Funke, J. Mailand, B. Siebert, R. Vaben, and D. Stover, “Characterization of ZrO-7 wt.% YO thermal barrier coatings with different porosities and FEM analysis of stress redistribution during thermal cycling of TBCs,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 94–95, pp. 106–111, Oct. 1997.
- [21] R. Vaßen, N. Czech, W. Malléner, W. Stamm, and D. Stöver, “Influence of impurity content and porosity of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia layers on the sintering behaviour,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 141, no. 2–3, pp. 135–140, Jun. 2001.
- [22] F. Cernuschi, P. Bianchi, M. Leoni, and P. Scardi, “Thermal Diffusivity/Microstructure Relationship in Y-PSZ Thermal Barrier Coatings,” *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 8, no. 1, pp. 102–109, Mar. 1999.

- 136 Influencia de los ciclos térmicos sobre la porosidad de recubrimientos de barrera térmica (TBC) aplicados por proyección térmica por plasma
- [23] A. A. Kulkarni, A. Goland, H. Herman, A. J. Allen, J. Ilavsky, and G. G. Long, "Advanced Microstructural Characterization of Plasma-Sprayed Zirconia Coatings Over Extended Length Scales," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 14, no. June, pp. 239–250, 2005.
- [24] a Portinha, V. Teixeira, J. Carneiro, J. Martins, M. Costa, R. Vassen, and D. Stoeber, "Characterization of thermal barrier coatings with a gradient in porosity," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 195, no. 2–3, pp. 245–251, May 2005.
- [25] F. Cernuschi, S. Ahmaniemi, P. Vuoristo, and T. Mäntylä, "Modelling of thermal conductivity of porous materials: application to thick thermal barrier coatings," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, no. 9, pp. 2657–2667, Aug. 2004.
- [26] A. Kulkarni, A. Vaidya, A. Goland, S. Sampath, and H. Herman, "Processing effects on porosity-property correlations in plasma sprayed yttria-stabilized zirconia coatings," *Engineering*, vol. 359, pp. 100–111, 2003.
- [27] "ASTM international. Standard Guide for Metallographic Preparation of Thermal Sprayed Coatings, E 1920 – 03 (Reapproved 2008)." .
- [28] "BUEHLER Technical information guide, Illinois." .
- [29] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, and H. W. Salzberg, "Adsorption surface area and porosity," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 114, no. 11, p. 279C–279C, 1967.
- [30] Z. Wang, A. Kulkarni, S. Deshpande, T. Nakamura, and H. Herman, "Effects of pores and interfaces on effective properties of plasma sprayed zirconia coatings," *Acta Mater.*, vol. 51, pp. 5319–5334, 2003.
- [31] A. E. O. J. Delesse, *Procédé mécanique pour déterminer la composition des roches*. F. Savy, 1866.
- [32] D. Chen, M. Gell, E. H. Jordan, E. Cao, and X. Ma, "Thermal Stability of Air Plasma Spray and Solution Precursor Plasma Spray Thermal Barrier Coatings," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 10, pp. 3160–3166, Oct. 2007.

- [33] J. A. Thompson, W. Ji, T. Klocker, T. W. Clyne, P. Street, and C. Cb, "SINTERING OF THE TOP COAT IN THERMAL SPRAY TBC SYSTEMS UNDER SERVICE CONDITIONS," *Mater. Sci. Forum*, 2000.
- [34] J. Ilavsky, G. G. Long, A. J. Allen, and C. C. Berndt, "Evolution of the void structure in plasma-sprayed YSZ deposits during heating," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 272, no. 1, pp. 215–221, 1999.
- [35] J. A. Thompson and T. W. Clyne, "The effect of heat treatment on the stiffness of zirconia top coats in plasma-sprayed TBCs," *Acta Mater.*, vol. 49, no. 9, pp. 1565–1575, 2001.
- [36] R. Dutton, R. Wheeler, K. S. Ravichandran, and K. An, "Effect of heat treatment on the thermal conductivity of plasma-sprayed thermal barrier coatings," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 9, no. 2, pp. 204–209, 2000.
- [37] N. Markocsan, P. Nylén, J. Wigren, and X.-H. Li, "Low Thermal Conductivity Coatings for Gas Turbine Applications," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 16, no. 4, pp. 498–505, Sep. 2007.
- [38] S. Sodeoka, M. Suzuki, K. Ueno, H. Sakuramoto, T. Shibata, and M. Ando, "Thermal and mechanical properties of ZrO₂-CeO₂ plasma-sprayed coatings," *J. Therm. spray Technol.*, vol. 6, no. 3, pp. 361–367, 1997.
- [39] Barsoum Michel W, *Fundamental of Ceramics*. 2003.
- [40] S. Ahmaniemi, "Modified thick thermal barrier coatings: microstructural characterization," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, no. 8, pp. 2247–2258, Jul. 2004.
- [41] A. Kulkarni, A. Vaidya, A. Goland, S. Sampath, and H. Herman, "Processing effects on porosity-property correlations in plasma sprayed yttria-stabilized zirconia coatings," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 359, no. 1–2, pp. 100–111, Oct. 2003.
- [42] C. Christenn and S. A. Ansar, "Constrained and Non-Constrained Sintering of Plasma-Sprayed Zirconia Based Electrolytes for SOFCs," *Adv. Sci. Technol.*, vol. 65, pp. 263–268, Oct. 2010.

- 138 Influencia de los ciclos térmicos sobre la porosidad de recubrimientos de barrera térmica (TBC) aplicados por proyección térmica por plasma
- [43] J. Ilavsky, A. J. Allen, G. G. Long, S. Krueger, C. C. Berndt, and H. Herman, "Influence of Spray Angle on the Pore and Crack Microstructure of Plasma-Sprayed Deposits," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, no. 3, pp. 733–742, 1997.
- [44] J. C. R. D.B. Fowler, W. Riggs, "Inspecting thermal sprayed coatings, *Adv. Mater. Process.* 11 (1990) 41– 52."
- [45] S. T. Bluni and A. R. Marder, "The Use of Quantitative Image Analysis for the Characterization of a Thermal Spray Coating," *Therm. Spray Coatings Prop. Process. Appl.*, pp. 89–96, 1991.
- [46] Y. L. Zhu, H. L. Liao, C. Coddet, and B. S. Xu, "Characterization via image analysis of cross-over trajectories and inhomogeneity in twin wire arc spraying," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 162, no. 2, pp. 301–308, 2003.
- [47] M. Bentele and C. S. Lowthian, "Thermal Shock Tests on Gas Turbine Materials: A Study of the Effects of Severe Temperature Fluctuations on Rotor Blades and Nozzle Segments," *Aircr. Eng. Aerosp. Technol.*, vol. 24, no. 2, pp. 32–38, 1952.
- [48] M. J. Whitman, R. W. Hall, and C. Yaker, "Resistance of six cast high-temperature alloys to cracking caused by thermal shock," 1950.
- [49] N. Kamiya and O. Kamigaito, "Prediction of thermal fatigue life of ceramics," *J. Mater. Sci.*, vol. 14, 1979.
- [50] A. T. Section and M. Prefectural, "THERMAL SHOCK AND FATIGUE RESISTANCE EVALUATION OF FUNCTIONALLY GRADE COATING FOR GAS TURBINE BLADES BY LASER HEATING METHOD," *Science (80-.)*, vol. 5, no. 7, pp. 879–889, 1995.
- [51] D. Zhu and R. Miller, "Investigation of thermal high cycle and low cycle fatigue mechanisms of thick thermal barrier coatings," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 245, no. 2, pp. 212–223, May 1998.

- [52] X. Q. Ma and M. Takemoto, "Quantitative acoustic emission analysis of plasma sprayed thermal barrier coatings subjected to thermal shock tests," vol. 308, pp. 101–110, 2001.
- [53] Y. C. Zhou and T. Hashida, "Thermal fatigue failure induced by delamination in thermal barrier coating," *Int. J. Fatigue*, vol. 24, pp. 407–417, 2002.
- [54] B. Zhou, "Effect of surface pre-crack morphology on the fracture of thermal barrier coatings under thermal shock," *Acta Mater.*, vol. 52, no. 14, pp. 4189–4197, Aug. 2004.
- [55] A. Khan, "Behavior of air plasma sprayed thermal barrier coatings, subject to intense thermal cycling," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 166, no. 1, pp. 37–43, Mar. 2003.
- [56] "K.J. Rao, K.B.R. Varma, P. Ramaswamy, S. Seetharamu, *Composites Sci. Technol.* 57 (1997) 81–89."
- [57] R. G. Wellman, J. R. Nicholls, and K. Murphy, "Effect of microstructure and temperature on the erosion rates and mechanisms of modified EB PVD TBCs," *Wear*, vol. 267, no. 11, pp. 1927–1934, Oct. 2009.
- [58] D. Zhu and R. a. Miller, "Sintering and creep behavior of plasma-sprayed zirconia- and hafnia-based thermal barrier coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 108–109, pp. 114–120, Oct. 1998.
- [59] R. Mcpherson, "A REVIEW OF MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 40, pp. 173–181, 1989.
- [60] G. Antou, G. Montavon, and A. Cornet, "Characterizations of the pore-crack network architecture of thermal-sprayed coatings," *Mater. Charact.*, vol. 53, pp. 361–372, 2004.
- [61] J. Molina-cortés and J. W. Branch-bedoya, "Optimización de la Segmentación Local de Sauvola Aplicada a la Detección de Defectos Superficiales en Escenas con Iluminación No Homogénea," no. 27, pp. 53–73, 2011.

- 140 Influencia de los ciclos térmicos sobre la porosidad de recubrimientos de barrera térmica (TBC) aplicados por proyección térmica por plasma
- [62] I. T. Spitsberg, D. R. Mumm, and A. G. Evans, "On the failure mechanisms of thermal barrier coatings with diffusion aluminate bond coatings," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 394, no. 1, pp. 176–191, 2005.
- [63] M. Martena, D. Botto, P. Fino, S. Sabbadini, M. M. Gola, and C. Badini, "Modelling of TBC system failure: Stress distribution as a function of TGO thickness and thermal expansion mismatch," *Eng. Fail. Anal.*, vol. 13, no. 3, pp. 409–426, 2006.
- [64] a. G. Evans, D. R. Mumm, J. W. Hutchinson, G. H. Meier, and F. S. Pettit, "Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 5, pp. 505–553, Jan. 2001.
- [65] W. Mao, C. Dai, Y. Zhou, and Q. Liu, "An experimental investigation on thermo-mechanical buckling delamination failure characteristic of air plasma sprayed thermal barrier coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 14, pp. 6217–6227, Apr. 2007.
- [66] D. Zhu, S. R. Choi, and R. a. Miller, "Development and thermal fatigue testing of ceramic thermal barrier coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 188–189, pp. 146–152, Nov. 2004.
- [67] N. Mesrati, "Characterization of thermal fatigue damage of thermal barrier produced by atmospheric plasma spraying," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 187, no. 2–3, pp. 185–193, Oct. 2004.
- [68] W. R. Chen, X. Wu, B. R. Marple, D. R. Nagy, and P. C. Patnaik, "TGO growth behaviour in TBCs with APS and HVOF bond coats," *Technology*, vol. 202, pp. 2677 – 2683, 2008.
- [69] W. R. Chen, X. Wu, B. R. Marple, and P. C. Patnaik, "The growth and influence of thermally grown oxide in a thermal barrier coating," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, pp. 1074 – 1079, 2006.
- [70] H. B. Guo, R. Vaßen, and D. Sto, "Thermophysical properties and thermal cycling behavior of plasma sprayed thick thermal barrier coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 192, pp. 48 – 56, 2005.

- [71] F. Tang and J. Schoenung, "Local accumulation of thermally grown oxide in plasma-sprayed thermal barrier coatings with rough top-coat/bond-coat interfaces," *Scr. Mater.*, vol. 52, no. 9, pp. 905–909, May 2005.
- [72] B. Zhou, "Effect of preexisting surface cracks on the interfacial thermal fracture of thermal barrier coatings: an experimental study," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 187, no. 1, pp. 17–25, Oct. 2004.
- [73] D. R. Mumm, a. G. Evans, and I. T. Spitsberg, "Characterization of a cyclic displacement instability for a thermally grown oxide in a thermal barrier system," *Acta Mater.*, vol. 49, no. 12, pp. 2329–2340, Jul. 2001.
- [74] a Rabiei, "Failure mechanisms associated with the thermally grown oxide in plasma-sprayed thermal barrier coatings," *Acta Mater.*, vol. 48, no. 15, pp. 3963–3976, Sep. 2000.
- [75] S. Nusier, G. M. Newaz, and Z. . A. Chaudhury, "Experimental and analytical evaluation of damage processes in thermal barrier coatings," *Solids Struct.*, 1998.
- [76] A. Microscopica, "Efectos de la fatiga térmica en barreras térmicas depositadas por aps," vol. 16, no. 1, pp. 38–41, 2007.
- [77] K. Kokini, Y. R. Takeuchi, and B. D. Choules, "Thermal Crack Initiation Mechanisms on Ceramic Thermal Barrier Coatings," *Ceram. Int.*, vol. 22, pp. 397–401, 1996.